Evaluation des interactions entre biodéchets en digestion anaérobie et matériaux cimentaires à base de différents liants en vue d'une meilleure durabilité des structures de méthanisation

Marie Giroudon

▶ **To cite this version:**

Marie Giroudon. Evaluation des interactions entre biodéchets en digestion anaérobie et matériaux cimentaires à base de différents liants en vue d'une meilleure durabilité des structures de méthanisation. Génie civil. INSA de Toulouse, 2021. Français. NNT : 2021ISAT0001 . tel-03347568

HAL Id: tel-03347568
https://theses.hal.science/tel-03347568

Submitted on 17 Sep 2021

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 l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse

Présentée et soutenue par

Marie GIROUDON

Le 8 janvier 2021

Evaluation des interactions entre biodéchets en digestion anaérobie et matériaux cimentaires à base de différents liants en vue d'une meilleure durabilité des structures de méthanisation

Ecole doctorale : **MEGEP - Mécanique, Energétique, Génie civil, Procédés**

Spécialité : **Génie civil**

Unités de recherche :
LMDC - Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions de Toulouse
TBI - Toulouse Biotechnology Institute

Thèse dirigée par
Alexandra BERTRON, Matthieu PEYRE LAVIGNE et Cédric PATAPY

Jury
M. Thierry CHAUSSADENT, Rapporteur
M. Emmanuel ROZIERE, Rapporteur
Mme Christine LORS, Examinatrice
M. Yoan PECHAUD, Examinateur
M. Gilles ESCADEILLAS, Examinateur
Mme Alexandra BERTRON, Directrice de thèse
M. Matthieu PEYRE LAVIGNE, Co-directeur de thèse
M. Cédric PATAPY, Co-directeur de thèse

EVALUATION DES INTERACTIONS ENTRE BIODECHETS EN DIGESTION ANAEROBIE ET MATERIAUX CIMENTAIRES A BASE DE DIFFERENTS LIANTS EN VUE D'UNE MEILLEURE DURABILITE DES STRUCTURES DE METHANISATION

Par Marie Giroudon.

Thèse de doctorat spécialité Génie Civil, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse.

Résumé

La méthanisation, ou digestion anaérobie, permet la transformation de la matière organique en biogaz. Dans le contexte actuel de transition écologique vers des énergies renouvelables et de diminution des émissions de gaz à effet de serre, le développement de la filière est plébiscité en Europe et le secteur est en pleine croissance. A l'échelle industrielle, ce bioprocédé est mis en œuvre dans des structures en béton qui sont en contact direct avec les biodéchets en digestion et subissent des phénomènes de biodétérioration. En effet, le milieu liquide contient une grande variété de métabolites produits lors de la digestion (acides gras volatils, NH_4^+, CO_2 dissous) dont les concentrations peuvent atteindre plusieurs grammes par litre, ainsi que les microorganismes eux-mêmes, colonisant la surface du béton sous forme de biofilm.

Cette thèse, réalisée dans le cadre du projet ANR BIBENdOM, visait à (i) analyser les mécanismes d'interactions biogéochimiques entre les matériaux cimentaires constitués à partir de différents types de liants, le biodéchet en digestion, et le biofilm dans le milieu de la méthanisation et (ii) apporter une compréhension approfondie expérimentale et numérique des mécanismes d'altération des matériaux cimentaires et cela afin de tendre vers la prédiction de la durabilité du béton dans ces environnements complexes et variables.

Le travail expérimental a été mené d'une part sur des milieux complets en laboratoire et a mis en évidence des mécanismes d'interactions à échelle locale entre un panel de matériaux (pâtes à base de CEM I, CEM III/B, CAC, métakaolin alcali-activé et laitier alcali-activé) et deux substrats en digestion (fumier bovin et brisure de maïs) permettant de faire varier la composition et l'agressivité du milieu vis-à-vis des matériaux (durant 5 cycles de digestion, soit environ 6 mois par expérience). Le processus de digestion anaérobie a été suivi et analysé en termes de composition du milieu liquide et production de biogaz, de populations microbiennes et de modifications microstructurales, chimiques et minéralogiques des matériaux. D'autre part, les actions individuelles et effets combinés des composés chimiques métabolisés lors de la digestion ont été finement étudiés afin de caractériser les cinétiques et équilibres thermodynamiques régissant les dégradations, et cela en vue de proposer un modèle tendant vers la prédiction de la détérioration dans des milieux de compositions variées. Pour cela, les solutions agressives ont été analysées (concentrations en cations et anions) au cours du temps et les dégradations des matériaux cimentaires ont été caractérisées (suivi de masse, modifications structurales, minéralogiques et chimiques).

Le travail a permis de démontrer que la présence des matériaux en phase liquide n'impacte le processus de digestion que sur le court terme et à l'échelle locale uniquement. L'utilisation des substrats d'origine agricole a engendré des milieux riches en CO_2 dissous (1000 – 2000 $mg.L^{-1}$) et favorisé les phénomènes de carbonatation des matériaux, qui semblent jouer un rôle majeur dans les mécanismes de détérioration des ciments à base de Portland, devant ceux des autres métabolites (acides organiques, ammonium, sels de phosphate…). Parmi les matériaux utilisés, le métakaolin alcali-activé se démarque par son très bon comportement et sa faible dégradation. C'est aussi le matériau ayant eu le plus d'impact sur la digestion, en termes de composition du milieu (NH_4^+), de cinétiques de digestion et de pH ainsi que de populations microbiennes développées. Enfin, les expériences menées sur les métabolites chimiques seuls ont permis le développement d'un modèle thermodynamique appliqué aux interactions entre les pâtes de ciment et les agents agressifs permettant de prédire l'évolution chimique de la phase solide au cours de la dégradation et en fonction du métabolite étudié.

Mots-clefs : méthanisation, matériaux cimentaires, biodétérioration, acides organiques, ammonium, carbonatation

ASSESSMENT OF THE INTERACTIONS BETWEEN BIOWASTE IN ANAEROBIC DIGESTION AND CEMENTITIOUS MATERIALS BASED ON DIFFERENT BINDERS WITH A VIEW TO IMPROVING THE SUSTAINABILITY OF ANAEROBIC DIGESTION STRUCTURES

By Marie Giroudon.

Doctoral thesis in Civil Engineering, Institut National des Sciences Appliquées of Toulouse.

Abstract

Anaerobic digestion allows the transformation of organic matter into biogas. In the current context of ecological transition towards renewable energies and the reduction of greenhouse gas emissions, the development of the sector is encouraged in Europe and the sector is growing fast. On an industrial scale, this bioprocess is implemented in concrete structures that are in direct contact with the biowastes being digested and undergo biodeterioration phenomena. Indeed, the liquid medium contains a wide variety of metabolites produced during digestion (volatile fatty acids, NH_4^+, dissolved CO_2) whose concentrations can reach several grams per litre, as well as the microorganisms themselves, colonizing the surface of the concrete in the form of biofilm.

This thesis, carried out within the framework of the ANR project BIBENdOM, aimed at (i) analysing the mechanisms of biogeochemical interactions between cementitious materials made from different types of binders, biowaste in digestion, and biofilm in the anaerobic digestion environment and (ii) providing a thorough experimental and numerical understanding of the mechanisms of alteration of cementitious materials in order to tend towards the prediction of the durability of concrete in these complex and variable environments.

On one hand, the experimental work was carried out on complete environments in laboratory and highlighted local scale interaction mechanisms between a panel of materials (CEM I, CEM III/B, CAC, alkali-activated metakaolin and alkali-activated slag) and two substrates being digested (cattle manure and maize breakage) allowing to vary the composition and the aggressiveness of the environment toward the materials (during 5 digestion cycles, or about 6 months per experience). The anaerobic digestion process was monitored and analysed in terms of composition of the liquid medium and biogas production, microbial populations and microstructural, chemical and mineralogical modifications of the materials. On the other hand, the individual actions and combined effects of the chemical compounds metabolised during the digestion were finely studied in order to characterise the kinetics and thermodynamic equilibria governing degradation, with a view to proposing a model tending towards the prediction of deterioration in media of varied compositions. For this purpose, aggressive solutions were analysed (cation and anion concentrations) over time and the degradation of cementitious materials was characterised (mass loss, structural, mineralogical and chemical modifications).

The work has shown that the presence of materials in the liquid phase only impacts the digestion process in the short term and on a local scale only. The use of substrates of agricultural origin generated environments rich in dissolved CO_2 (1000 - 2000 $mg.L^{-1}$) and favoured the carbonation of the materials, which seems to play a major role in the deterioration mechanisms of Portland based cements, ahead of those of other metabolites (organic acids, ammonium, phosphate salts...). Among the materials used, alkali-activated metakaolin stands out for its very good behaviour and low degradation. It is also the material that has had the greatest impact on digestion, in terms of the composition of the medium (NH_4^+), digestion kinetics and pH as well as the microbial populations developed. Finally, the experiments carried out on chemical metabolites alone have enabled the development of a thermodynamic model applied to the interactions between cement pastes and aggressive agents, allowing to predict the chemical evolution of the solid phase during degradation and as a function of the metabolite studied.

Keywords: anaerobic digestion, cementitious materials, biodeterioration, organic acids, ammonium, carbonation

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier en premier lieu toutes les personnes qui m'ont permis d'effectuer ce travail de thèse : Alain Sellier, directeur du Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions et Mathieu Sperandio, animateur de l'équipe Symbiose au Toulouse Biotechnology Institute, mais aussi Jean-Emmanuel Aubert et Martin Cyr qui m'ont permis de me diriger vers la recherche après mes études à l'UPSSITECH, ainsi qu'Aurélie Laborel-Préneron, pour m'avoir encadrée et soutenue à l'issue de mon stage.

Je remercie les membres du jury : Thierry Chaussadent et Emmanuel Roziere, rapporteurs de thèse, Yoan Pechaud et Christine Lors, examinateurs, Gilles Escadeillas, président du jury et enfin Martin Cyr et Benjamin Erable, invités. Merci pour avoir accepté de lire et juger ma thèse, ainsi que pour les discussions riches et intéressantes qui s'en sont suivies lors de ma soutenance.

J'aimerais remercier chaleureusement mes trois encadrants de thèse. Tout d'abord, merci de m'avoir fait confiance et de m'avoir choisie à l'issu d'entretiens que je jugerais aujourd'hui de désastreux. La réussite de ce travail est, je pense, le reflet d'un encadrement efficace et équilibré, et d'une bonne communication au sein de notre équipe. Merci pour votre bonne humeur, vos qualités humaines, votre humour, votre soutien, et bien sûr vos compétences scientifiques.

Je tiens à remercier Alexandra Bertron, du LMDC, pour avoir été ma directrice de thèse, pour m'avoir encouragée tout au long de ma thèse, pour m'avoir inculqué sa rigueur, son dynamisme, son efficacité. Son ouverture au monde scientifique m'a permis de voyager, tant pour des essais en laboratoire que pour des conférences internationales, et de participer à des groupes de travail internationaux. Au cours de ces voyages j'ai pu apprécier sa gentillesse, son enthousiasme, sa curiosité, tant dans la démarche scientifique que dans la vie de tous les jours. Je la remercie pour tous ces voyages, pour tous ces moments, pour les footings en Afrique du Sud, pour le roadtrip en Californie […] et pour la relation de confiance que nous avons su développer.

Je remercie également mon co-directeur de thèse, Matthieu Peyre-Lavigne, du TBI, pour sa patience, notamment lorsqu'il a fallu m'expliquer toutes ces notions de bioprocédé et de thermodynamique que je ne connaissais pas, pour sa gentillesse, sa bienveillance, son soutien sans faille, et la pertinence de ses remarques lors de nos réunions.

Je remercie aussi mon co-directeur de thèse Cédric Patapy, du LMDC, pour sa rigueur, son suivi régulier, sa bonne humeur, et sa connaissance des techniques analytiques variées et des matériaux qui m'a permis d'enrichir mes travaux.

Je remercie particulièrement toutes les personnes ayant participé activement à mes résultats de thèse : Céline, pour toutes ces journées de coulage (#piluliers) qui sont passées beaucoup plus vite et dans la bonne humeur grâce à ta compagnie, Robin que j'ai eu la chance d'encadrer dans le contexte délicat de la crise du COVID, Paul et Tony pour leur aide sur les expériences d'immersion, Raphaëlle pour tout le travail d'immersion du MKAA dans les solutions chimiques, Cédric Roosz avec qui j'ai collaboré dans le cadre du projet BIBENdOM pour tous nos échanges, pour les manips dans la bonne humeur et pour tout ce que j'ai appris, tant sur la RMN que sur les équilibres thermodynamiques, et enfin Cédric Perez (et ses encadrants Benjamin Erable et

Christine Lors), le second doctorant du projet BIBENdOM, avec lequel j'ai également collaboré, pour les bons moments passés lors de nos quelques manips communes, pour les discussions riches en réunion et grâce à qui j'ai beaucoup appris sur les populations microbiennes et le traitement statistique des données recueillies. Merci aussi à Philippe de Parseval et Sophie Gouy pour leur gentillesse et pour m'avoir permis de maniper sur cet outil formidable qu'est la microsonde.

Je souhaite également remercier tous les partenaires du projet BIBENdOM que je n'ai pas encore mentionnés et qui ont contribué à la richesse de ce projet au travers de nombreuses réunions et échanges : Laurent Frouin, Martin Cyr, Xiao Xiao Gao, Thomas Wattez et Ludovic Andre de l'équipe ECOCEM, Xavier Lefebvre et Sébastien Pommier du CRITT (TBI), Thomas Verdier et Laurie Lacarriere du LMDC, et Philippe Cousté de Cousté Solution.

Ma thèse s'étant déroulé à la fois au LMDC et au TBI, je souhaite dire un grand merci aux équipes qui m'ont accueillie. Au LMDC, merci tout d'abord à Vanessa et Maud, et aussi à Guillaume et Marlène pour leur aide, leur gentillesse, et tous ces bons moments passés au service chimie. Grâce à vous j'ai appris à utiliser le MEB, la DRX, l'ATG, la FTIR, (presque) l'ICP, ainsi que diverses manips… Merci également aux équipes du service méca et du service physique. Au TBI, merci à Chanta pour son aide et ses conseils pour les BMP (mais aussi pour le dionex, la CPG ou même les AGV parfois !), un grand merci à Simon et Evrard pour Solidia, pour l'utilisation de pilotes et tout ce que je vous ai fait faire, merci à Mansour pour son aide sur tous les appareils analytiques, merci également à Eli et Delphine, je vous remercie tous de m'avoir toujours bien accueillie au sein de l'équipe.

Merci à toute l'équipe enseignante de l'INSA – GC avec laquelle j'ai eu la chance de collaborer au cours de ma thèse.

Je remercie sincèrement mes co-bureaux et amis du LMDC : Pierre, Bernard, Chantal, Long, Clément, Romain, Cédric, Agathe, Daniela. Votre gentillesse, les moments passés le midi ou lors des pauses, à discuter de tout et de rien, à rire, m'ont réellement permis de me sentir bien, à l'aise, et cela a indéniablement contribué au bon déroulement de ces trois années de thèse. Merci également à toutes les autres personnes avec qui j'ai pu interagir au laboratoire, Arthur, Laura, Luisa, Maïa… Je remercie également Sidonie, Laura, Erika, Irène, Sylvain, Yann, Mathilde, Léa, Émilie, Matteo, Gerald, Aldo, Etienne, Sébastien, Xavier, Claire… et toutes les personnes de l'EAD9 pour la bonne ambiance au laboratoire, pour votre accueil toujours chaleureux, avec le sourire, même si je n'étais souvent que de passage. Je remercie bien sûr tout particulièrement Amr pour toutes nos discussions, tous ces moments passés ensembles, à l'étranger, en conférence, en voyage… avec une mention spéciale pour l'Afrique du Sud.

Merci à Léa et Sébastien, qui m'ont toujours soutenue. Merci évidemment à Guillaume, d'avoir toujours été là, tout au long de ma thèse, d'avoir eu confiance en moi et en mes capacités. Merci également à ses parents et à sa tante. Je tiens tout particulièrement à remercier Denise Sevely pour ces vrais moments de bonheur simple et de décompression. J'ai également une pensée émue pour Yves Sevely.

Je remercie évidemment mes parents, Sophie et Jean-Jacques pour leur soutien et pour m'avoir permis de continuer à vivre ma passion de l'équitation tout au long de cette thèse. J'en profite également pour remercier Ursica et Anakine de m'avoir portée et supportée, de m'avoir permis de prendre du recul sur ce long travail qu'est une thèse, de m'avoir permis de souffler. Malgré les hauts et les bas, je retiens surtout beaucoup de joie et de bonheur.

Je remercie ma mère pour m'avoir transmis l'envie de faire de la recherche, pour m'avoir convaincue que je pouvais y arriver. Je remercie mon père pour la rigueur scientifique qu'il a toujours eue et qu'il m'a légué, et pour sa confiance en moi. Merci également à mon grand frère Léo qui m'a conseillé, à juste titre, d'accepter cette thèse, qui m'a toujours encouragée dans cette voie et qui m'a soutenue tout au long de ma thèse, merci à ma grande sœur Cloé pour son soutien, notamment pour tous ces moments à Alti ensemble où je redevenais sa petite sœur chouchoutée. Je remercie de tout mon cœur Cyrielle, mon amie de toujours, merci de si bien me comprendre, de toujours être là, de me porter un soutien sans faille envers et contre tout. Merci encore d'être venue de si loin à ma soutenance, pourtant programmée en visio, pour être avec moi dans ce moment si important. Je remercie également sa famille pour m'accueillir chez eux comme dans ma seconde maison. J'adresse également une petite dédicace au Nour.

Enfin, mes pensées vont tout particulièrement à Théo qui a été incroyable d'écoute, de conseils et d'encouragements, et le meilleur des soutiens pendant ces derniers moments de rédaction et de préparation de soutenance.

SOMMAIRE

Sommaire 9
Introduction générale 13
Chapitre I – Synthèse bibliographique 19
Introduction 21
1 La méthanisation 21
1.1 Introduction 21
1.2 Etat des lieux 22
1.3 Principe et étapes de la méthanisation (ou digestion anaérobie) 25
1.4 Gisements de matières utilisables en méthanisation 27
1.5 Le biogaz 27
1.6 Les installations de méthanisation 28
1.7 Digesteurs 28
1.8 Conditions optimales pour la digestion anaérobie 29
1.9 Composition chimique de la phase liquide des biodéchets 33
1.10 Inhibition du procédé de méthanisation 35
1.11 Conclusion 37
2 Les matériaux cimentaires 38
2.1 Constituants de la matrice cimentaire 38
2.2 Le ciment Portland (type CEM I) 39
2.3 Le ciment de haut fourneau – focus sur le CEM III/B 43
2.4 Le ciment d'aluminates de calcium (CAC) ou ciment alumineux 46
2.5 Les matériaux alcali-activés 51
2.6 Synthèse 59
3 Mécanismes de dégradation des matrices cimentaires par les agents agressifs du milieu liquide de la méthanisation 60
3.1 Introduction – Mécanismes de dégradation 60
3.2 Attaques des matrices cimentaires par les acides organiques 61
3.3 Attaques par le CO_2 dissous 66
3.4 Attaques par l'ion ammonium 69
3.5 Attaques par le magnésium 70
3.6 Effet du phosphore 70
3.7 Attaque par les effluents agricoles complets 71
3.8 Biodétérioration de matrices cimentaires exposées à la phase liquide de la digestion anaérobie 72
3.9 Influence des microorganismes sur la détérioration des matériaux cimentaires 75
3.10 Conclusion 77
4 Performance des liants vis-à-vis des agents agressifs du milieu liquide de la méthanisation 78
4.1 Performance vis-à-vis de l'attaque par les acides organiques 78

4.2 Performance vis-à-vis de la carbonatation 83
4.3 Performance vis-à-vis des milieux agressifs biotiques 84
4.4 Conclusion 85
5 Contexte normatif 86
Conclusion 91
Chapitre II – Matériaux et méthodes 93
Introduction 95
1 Matériaux 96
1.1 Liste des liants utilisés et composition chimique 96
1.2 Formulation, fabrication et cure des matériaux 97
1.3 Caractéristiques mécaniques et physiques des matériaux 99
2 Exposition des matrices cimentaires au milieu de la digestion anaérobie en laboratoire 101
2.1 Matériaux 101
2.2 Déroulement des expériences 102
2.3 Suivi biochimique du processus de digestion 102
2.4 Caractérisation des modifications microstructurales, chimiques et minéralogiques des matériaux 105
2.5 Synthèse du protocole expérimental 108
2.6 Essais supplémentaires pour l'analyse de l'interaction MKAA – NH_4^+ 109
3 Exposition des matrices cimentaires à des solutions synthétiques agressives 110
3.1 Expériences sur monolithes 110
3.2 Expériences sur poudre 111
Conclusion 115
Chapitre III – Caractérisation du processus de digestion anaérobie : influence des matériaux sur le milieu 117
Introduction 119
1 Matériaux et méthodes 120
1.1 Matériaux 120
1.2 Alimentation en substrat et inoculum 120
1.3 Echantillonnage et analyses de la phase liquide et de la phase gaz 121
2 Substrat fumier bovin 122
2.1 Echéances 122
2.2 Production et composition du biogaz, pH et composition en AGV 122
2.3 Composition de la phase liquide 127
2.4 Conclusion intermédiaire – fumier bovin 138
3 Substrat brisure de maïs 138
3.1 Echéances 139
3.2 Résultats 139
3.3 Discussion 150

4 Synthèse 154

Conclusion 155

Chapitre IV – Effet des biodéchets en digestion sur les matériaux : biodétérioration des matériaux cimentaires dans la phase liquide d'un méthaniseur 157

Introduction 159

1 Matériaux et méthodes 160

1.1 Matériaux 160

1.2 Dispositif expérimental 161

1.3 Conditions d'immersion des pâtes de ciment 162

1.4 Caractérisation de la pâte dégradée 162

2 Résumé des conditions (bio)chimiques agressives dans les biodéchets en digestion et contexte normatif 163

3 Résultats 165

3.1 Etats de surface et modifications microstructurales 165

3.2 Modifications chimiques et minéralogiques – Fumier bovin 171

3.3 Modifications chimiques et minéralogiques – Brisure de maïs 179

4 Discussion 189

4.1 Synthèse des résultats 189

4.2 CEM I et CEM III 194

4.3 AAS 199

4.4 CAC 201

4.5 MKAA 202

4.6 Analyse des détériorations en regard de la composition des milieux et du contexte normatif 203

Conclusion 204

Chapitre V – Dégradation par les agents chimiques métabolisés lors de la digestion anaérobie 207

Introduction 209

1 Expériences sur monolithes 209

1.1 Matériaux et méthodes 210

1.2 Résultats – CEM I 212

1.3 Discussion – CEM I 231

1.4 Conclusions – CEM I 235

1.5 Perspectives – CEM I 235

1.6 Résultats – MKAA 235

1.7 Conclusions – MKAA 244

1.8 Perspectives – MKAA 244

2 Expériences sur poudre et modélisation 245

2.1 Matériaux et méthodes 245

2.2 Interaction entre la pâte de CEM I et l'acide acétique 247

2.3 Interaction entre la pâte de CEM I et le nitrate d'ammonium 254

2.4 Conclusions – Modélisation 256
Conclusion 257
Conclusion générale et perspectives 259
Références 267
Annexe - Répercussions environnementales et sociétales de la méthanisation 289
Liste des figures 295
Liste des tableaux 302

INTRODUCTION GENERALE

La méthanisation, ou digestion anaérobie, est un processus biologique permettant de transformer des déchets organiques en biogaz, par l'action des microorganismes. Ce bioprocédé consiste en la succession de plusieurs étapes réactionnelles de la dégradation de la matière organique, en conditions anaérobies : l'hydrolyse, l'acidogénèse, l'acétogénèse et la méthanogénèse. Il permet la production, d'une part, d'un gaz riche en méthane et dioxyde de carbone, et d'autre part de digestat, produit humide amendant et fertilisant. Dans le contexte actuel de la transition écologique vers des énergies renouvelables et la diminution de gaz à effet de serre, le développement de la filière est plébiscité en Europe et le secteur est en pleine croissance. Ainsi, en France, l'objectif de la Programmation Pluriannuelle de l'Energie est d'atteindre une part de 7 % à 10 % de biogaz dans la consommation totale de gaz en 2030, soit une puissance injectée environ 40 fois plus importante qu'en 2016.

A l'échelle industrielle, ce bioprocédé est mis en œuvre dans des digesteurs majoritairement construits en béton, car ce matériau est étanche, économique et présente une bonne inertie thermique. Alors que la partie supérieure de la structure, au contact du biogaz, est souvent protégée de l'agressivité du milieu par des liners, dans la partie inférieure, le béton est en contact direct avec les biodéchets en digestion. La phase liquide du biodéchet contient une grande variété de métabolites pouvant être agressifs pour la matrice cimentaire. Les ouvrages en béton exposés à la digestion anaérobie peuvent donc subir des dégradations qui pourraient nuire à la pérennité des structures et à leur durabilité. Les conséquences de ces détériorations, pouvant aller jusqu'à la perte d'étanchéité des structures, sont de nature à la fois économiques et environnementales. Elles sont associées par exemple (i) à un arrêt de la production pour réparations au sein du digesteur, et/ou (ii) à la diminution de la quantité de gaz récupérée du fait d'une perte de gaz, d'une perte de substrat ou d'un apport en oxygène inhibiteur du processus, et/ou (iii) au déversement de polluants dans l'environnement.

Le milieu liquide de la digestion anaérobie est un milieu complexe et multicomposants. Sa composition varie en fonction du temps, et dépend de paramètres physicochimiques et opératoires tels que le pH, l'agitation et la température, ou encore de la nature des biodéchets à digérer et des procédés mis en œuvre. Il contient des agents agressifs pour le béton notamment des acides gras volatils, du CO_2 dissous, ou encore de l'ammonium, présents en proportions variables. Les microorganismes eux-mêmes colonisent la surface du béton sous forme de biofilm et peuvent accentuer localement l'agressivité du milieu.

Les documents normatifs NF EN 206/C et FD P 18-011 classifient les milieux aqueux chimiquement agressifs pour le béton en considérant plusieurs critères dont le pH, la concentration en CO_2 agressif et la concentration en ammonium. Cependant, aucun document ne considère le cas spécifique des acides organiques, alors même que le pH ne permet pas de décrire l'agressivité de certains de ces acides. L'effet des microorganismes sur la détérioration n'est pas non plus pris en compte. Dans ce cadre, les recommandations pour le choix du ciment ne sont pas forcément adaptées au milieu liquide de la méthanisation.

La mise au point de bétons performants et durables dans cet environnement nécessite la compréhension approfondie des mécanismes d'altération des matrices cimentaires par le biodéchet, et ce, pour l'éventail des situations qui peuvent être rencontrées. Cependant, seules quelques études en milieux réels ont été réalisées dans la littérature, pour des substrats particuliers qui ne rendent pas compte de la grande variabilité de composition du milieu liquide de la méthanisation. En outre, les attaques par les métabolites seuls ont été peu ou pas étudiées pour les conditions spécifiques de pH et de concentrations retrouvées dans le milieu liquide de la méthanisation. Enfin, l'effet combiné et la prédominance éventuelle de chacun des métabolites dans la dégradation globale sont mal connus.

Dans ce contexte, cette thèse, réalisée dans le cadre du projet ANR BIBENdOM[1], avait pour objectifs principaux :

- d'évaluer les interactions biogéochimiques entre les matrices cimentaires et le milieu liquide de la digestion anaérobie, en fonction du temps et à l'échelle locale, dans des conditions représentatives du milieu réel de la méthanisation. Pour des biodéchets de natures différentes, le travail visait notamment à caractériser l'influence d'une gamme de matériaux de compositions contrastées sur la digestion en termes d'efficacité de la production de biogaz, de composition chimique du biodéchet et d'activités microbiennes ;

- d'identifier les cinétiques et mécanismes de dégradation des matériaux par les composés agressifs chimiques métabolisés lors de la digestion, et l'impact de chacun des métabolites dans la dégradation totale ;

- de fournir les données thermodynamiques et cinétiques des réactions de dégradation qui seront le support d'une modélisation tendant à reproduire ces phénomènes, pour, à terme, les prédire.

La stratégie de la thèse a consisté à exposer au milieu liquide de la méthanisation des matériaux à base de différents liants : un ciment Portland (CEM I), un ciment au laitier (CEM III/B), un ciment d'aluminate de calcium (CAC), un géopolymère (métakaolin alcali-activé) et un laitier alcali-activé. Les interactions entre ces matériaux et le milieu réactionnel ont été évaluées en conditions réelles en laboratoire, pour deux biodéchets présentant des caractéristiques différentes (pouvoir méthanogène et vitesse d'hydrolyse) : le fumier bovin et la brisure de maïs. En outre, la dégradation des matériaux par des milieux synthétiques contrôlés a été caractérisée. Cette approche expérimentale a été complétée par une approche numérique afin de modéliser et reproduire les phénomènes de dégradation identifiés lors des différentes expérimentations.

Le premier chapitre de ce mémoire sera consacré à une synthèse bibliographique. Le contexte environnemental, sociétal et politique du développement de la filière de méthanisation sera tout d'abord présenté. Le bioprocédé de la méthanisation et ses paramètres seront décrits et détaillés. L'étude de la composition du milieu liquide de la digestion anaérobie permettra ensuite de mettre en lumière la présence d'agents agressifs pour le béton. Ce premier chapitre visera également à présenter différents types de matériaux cimentaires, envisageables pour la construction de structures de méthanisation durables, en termes de compositions et de propriétés. Les attaques des matrices cimentaires par les métabolites agressifs identifiés précédemment seront ensuite détaillées. Les informations disponibles dans la littérature sur la performance de certains matériaux cimentaires face à la (bio)détérioration dans ce milieu seront recensées. Enfin, le contexte normatif définissant les classes d'agressivité et régissant les formulations de bétons à utiliser sera présenté.

Dans le chapitre II, les matériaux, les méthodologies et les protocoles utilisés seront présentés. Les différents liants utilisés dans cette étude seront décrits en termes de compositions chimiques, mode de fabrication des éprouvettes et propriétés. Les différents essais expérimentaux seront détaillés en termes

[1] Le projet BIBENdOM (BIochemical impact of agricultural, Breeding and agrofood EfflueNts On concrete structures in biogas systeMs) lauréat de l'appel à projets générique CE22 ANR 2016 a débuté en 2017. Il regroupe des partenaires académiques (LMDC, LGC, TBI, IMT Lille Douai) et des partenaires industriels (Ecocem, Cousté Solutions).

de protocole, procédure des essais réalisés, matériel utilisé et analyses effectuées. Les paramètres du modèle numérique seront décrits.

Les chapitres III à V présenteront les résultats expérimentaux et de modélisation.

Le chapitre III aura pour objet l'analyse de l'influence des matériaux de composition variée sur la digestion anaérobie. Une analyse comparative des effets spécifiques des différents matériaux sur le processus de digestion anaérobie sera réalisée (modifications du pH, productions d'acides gras volatils, d'ammonium et de biogaz, populations microbiennes). Deux expériences d'environ 250 jours chacune seront réalisées pour les deux biodéchets fumier bovin et brisure de maïs à digérer, afin d'évaluer les effets des matériaux sur des milieux liquides de compositions variées, au cours du temps et sur plusieurs cycles de digestion.

Le chapitre IV s'appuiera sur les mêmes expériences pour identifier l'effet des biodéchets en digestion sur les cinq matériaux de l'étude : pâtes à base de CEM I, CEM III/B, CAC, métakaolin alcali-activé et laitier alcali-activé. La biodétérioration de ces matériaux sera examinée au cours du temps et sera présentée pour deux échéances : à moyen terme et en fin d'expérience. Les modifications microstructurales, chimiques et minéralogiques des matériaux seront évaluées, pour les deux milieux réactionnels (fumier bovin et brisure de maïs en digestion), et l'agressivité de ces milieux sera analysée en regard des dégradations engendrées.

Le chapitre V visera à caractériser les mécanismes de dégradation des matériaux par les différents agents chimiques agressifs métabolisés lors de la digestion, et identifier les effets combinés et les éventuelles prédominances des agents agressifs dans la détérioration globale. Pour cela, des pâtes de CEM I et de métakaolin alcali-activé seront immergées dans des solutions agressives à base des agents chimiques agressifs métabolisés lors de la méthanisation : solution d'acide acétique, solution de nitrate d'ammonium, solution de bicarbonate de sodium ainsi que des solutions composées mélangeant les différents métabolites. Cette étude sur monolithes sera complétée par une expérimentation de la dégradation d'une poudre de CEM I dans des solutions d'acide acétique et nitrate d'ammonium. Ces essais permettront de fournir des données thermodynamiques et cinétiques, supports d'un travail de modélisation basé sur une approche thermodynamique des phénomènes, en vue d'une prédiction des réactions des matrices cimentaires dans de tels milieux.

La conclusion du mémoire permettra une synthèse des apports de ce travail, et dégagera les perspectives et pistes d'exploration pour les prochaines études.

CHAPITRE I – SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

INTRODUCTION

Aujourd'hui, le secteur de la méthanisation est en pleine croissance pour répondre à la demande accrue d'énergie renouvelable en Europe et dans le monde. Le bioprocédé de la digestion anaérobie, mis en œuvre à échelle industrielle dans des cuves – appelées digesteurs, souvent réalisées en béton, permet à la fois la valorisation de biodéchets et la production de méthane. Cependant, la durabilité de ces structures en béton est menacée par la biodétérioration induite par le milieu de la digestion. Ainsi, des solutions constructives sont nécessaires afin de permettre le développement pérenne de la filière.

Dans ce cadre, la problématique soulevée est la compréhension des mécanismes d'interactions entre le déroulement du bioprocédé de la digestion anaérobie et différents matériaux susceptibles d'apporter une durabilité accrue des structures dans ce milieu.

Cette synthèse bibliographique se divise en cinq parties exposant les bases scientifiques nécessaires au développement et à la compréhension des travaux de thèse. Dans une première partie, le contexte politique, environnemental et sociétal du développement de la filière méthanisation est présenté et le bioprocédé de la digestion anaérobie est décrit et détaillé. L'étude de la composition des milieux vise à mettre en lumière la composition des biodéchets en termes de composés potentiellement agressifs pour le béton. Une deuxième partie décrit la composition et les caractéristiques de différents matériaux cimentaires pouvant être envisagés pour la construction d'ouvrages de méthanisation plus durables. La troisième partie se consacre aux informations disponibles dans la littérature sur l'attaque des matrices cimentaires par les différents composés potentiellement agressifs pour le matériau identifiés dans la première partie. La quatrième partie est destinée à faire le bilan des données publiées à ce jour sur les performances de certains matériaux (présentés en partie 2) face à la (bio)détérioration induite par le milieu liquide de la méthanisation. Enfin, la dernière partie présente le contexte normatif régissant l'utilisation et la formulation des bétons pour la construction de structures de digestion. Pour finir, les objectifs du projet de thèse et la stratégie mise en place seront détaillés.

1 LA METHANISATION

1.1 Introduction

La méthanisation (ou digestion anaérobie) est un procédé de dégradation de la matière organique par des microorganismes, en conditions contrôlées et en absence d'oxygène. Ce bioprocédé aboutit à la production :

- D'une énergie renouvelable : le biogaz, mélange gazeux composé d'environ 50 à 70 % de méthane, de 20 % à 50 % de gaz carbonique et de traces d'autres gaz ;
- Du digestat : un produit humide riche en matière organique, en azote, en phosphore et en potassium qui est généralement utilisé comme amendement pour un retour au sol dans les cultures.

Toutes les matières organiques sont susceptibles d'être ainsi décomposées, et le phénomène est d'ailleurs très répandu dans la nature puisqu'on le retrouve dans les marais ou encore dans les intestins d'animaux (Hillion, 2017). Les procédés de méthanisation peuvent être implantés sur plusieurs secteurs et donc sur différents types de déchets organiques ou biodéchets. D'après le décret n°2002-540 du 18/04/02 (Décret n°2002-540, 2002), les déchets organiques sont les résidus ou sous-produits organiques de l'agriculture (lisier, fumier…), des industries agroalimentaires ou encore des collectivités (boue de

station d'épuration des eaux usées (STEP)). Les biodéchets sont quant à eux définis par la Directive 2008/98/CE du Parlement européen et du conseil du 19/11/08 relative aux déchets (Directive 2008/98/CE, 2008) comme étant les déchets biodégradables de jardin ou de parc, les déchets alimentaires issus des ménages, restaurants, cantines scolaires etc.

Le biogaz peut être valorisé de plusieurs manières. Il est cependant nécessaire d'en limiter le transport, couteux tant économiquement qu'énergétiquement. Il peut être utilisé pour produire de la chaleur avec une bonne efficacité énergétique et il est aussi utilisé comme combustible pour la production d'électricité, avec un rendement plus faible (ADEME, 2015). Si les productions de chaleur et d'électricité sont combinées, c'est-à-dire que la chaleur de la combustion est récupérée, on parle alors de cogénération. D'après l'ADEME (2015), c'est le mode de valorisation de biogaz le plus courant (75 % des installations en 2018 (ATEE & Club Biogaz, 2018)). Le biogaz peut aussi être transformé (épuration/compression) afin d'être utilisé comme carburant pour véhicules (Frigon & Guiot, 2010). Enfin, le mode le plus performant de valorisation du biogaz est son injection après épuration dans le réseau de gaz naturel. D'un point de vue de l'amendement des sols, l'azote est plus disponible dans le digestat produit que dans le déchet organique initial (lisier ou fumier par exemple) ce qui permet une fertilisation du sol plus rapide. De plus, le traitement anaérobie permet de supprimer des agents pathogènes (des bactéries telles que *Salmonella*, *Escherichia coli*, *Listeria* ou encore des virus, des moisissures ou des parasites) nocifs pour l'utilisation en engrais (Weiland, 2010).

La production de biogaz par digestion anaérobie a été évaluée comme l'une des technologies les plus éco-énergétiques et bénéfiques pour l'environnement pour la production de bioénergie (Fehrenbach et al., 2008). De plus, la filière (production de chaleur, d'électricité ou injection) représentait 3020 emplois ETP (équivalent temps plein) en 2018 (chiffres provisoires). D'après la tendance actuelle de la filière, on estime 3180 emplois ETP en 2019 (aucune tendance estimée pour 2020 à cause de la situation sanitaire liée à l'épidémie de COVID-19), alors que la trajectoire de la PPE (Programmation pluriannuelle de l'énergie) prévoyait 5610 ETP en 2019 et 6210 emplois ETP en 2026. Le secteur semble donc avoir besoin d'un dispositif de soutien public pour atteindre ces objectifs (ADEME & IN NUMERI, 2019; Ministère de la transition écologique et solidaire, 2020).

1.2 Etat des lieux

1.2.1 Contexte réglementaire

Afin de faire face aux problématiques de changement climatique et d'épuisement des ressources fossiles, la transition énergétique vers des énergies renouvelables est au cœur des préoccupations de l'Union Européenne (UE) depuis le début du XXI^{ème} siècle. Ainsi, les états membres de l'UE, à travers la Directive Européenne 2001/77/CE, se sont engagés à un objectif global de 12 % de la consommation intérieure brute d'énergie renouvelable en 2010. Suite à cela, la Directive Européenne 2009/28/CE puis le Parlement ont rehaussé cette part d'énergie renouvelable à 20 % pour l'UE à l'horizon 2020, puis à 32 % pour l'horizon 2030. La loi relative pour la croissance verte de 2015 et celle relative à l'énergie et au climat de 2019 ont fixé un objectif de 40 % au moins d'énergies renouvelables dans la production d'électricité en 2030 et la part globale des énergies renouvelables devra représenter au moins 38 % de la consommation finale en chaleur et 15 % de la consommation finale en carburant (Ministère de la transition écologique, 2020).

De nouveaux objectifs ont été établis lors de la Programmation Pluriannuelle de l'Energie 2019-2023 (Ministère de la transition écologique et solidaire, 2020). Alors que le rendement énergétique d'une installation de biogaz avec injection dans le réseau de gaz naturel est de 94 %, la cogénération ne permet

d'atteindre qu'un rendement électrique de 35-38 %, le reste de l'énergie se retrouvant sous forme de chaleur (rendement thermique 40-47 %) (ADEME, 2015). Ainsi, l'injection de biogaz dans le réseau est à privilégier et le soutien à la filière se concentre aujourd'hui sur la production de chaleur. Au contraire, la production de biogaz pour l'électricité est désormais réservée aux sites de méthanisation éloignés du réseau de gaz ou pour lesquels il n'existe pas de potentiel pour une valorisation directe comme biocarburant ou combustible. L'objectif de la Programmation Pluriannuelle de l'Energie est d'atteindre une part de 7 % à 10 % de biogaz dans la consommation totale de gaz en 2030. Cela représenterait donc 14 – 20 TWh en injection, contre seulement 0,4 TWh en 2016.

La Loi n°2015-992 du 17 août 2015 (LOI n° 2015-992 du 17 août 2015 relative à la transition énergétique pour la croissance verte, 2015), valide le modèle énergétique de la France pour l'horizon 2030. Trois objectifs principaux de cette loi visent à la réduction d'énergie fossile de 30 % par rapport à 2012, à l'augmentation de la part des énergies renouvelables à 32 % dans la consommation finale d'énergie d'ici 2030 et à l'amélioration de la gestion des déchets (réduction de 50 % de la quantité de déchets mis en décharge à l'horizon 2025).

Le biogaz issu de la méthanisation fait partie des énergies renouvelables d'après la Directive Européenne 2001/77/CE (Directive 2001/77/CE, 2001). Sa production répond en partie aux objectifs de transition énergétique et de gestion des déchets évoqués dans la Loi n°2015-992 :

- La méthanisation à partir de biodéchets non valorisés à ce jour contribue aux objectifs européens de réduction de mise en décharge de matière organique et contribue à limiter les émissions de gaz à effet de serre.
- La production de biogaz à partir d'effluents d'élevage contribue à la réduction de l'impact des exploitations agricoles sur le climat, par captation de méthane, mais aussi en diminuant la pollution azotée.
- La méthanisation permet de produire une énergie renouvelable (le biogaz), et un amendement utile pour l'agriculture (le digestat).

1.2.2 Développement et répartition des méthaniseurs

Depuis 2009, le nombre d'unités de méthanisations en Europe n'a cessé d'augmenter. En 2018, 18202 unités de biogaz étaient implantées en Europe (Figure I - 1).

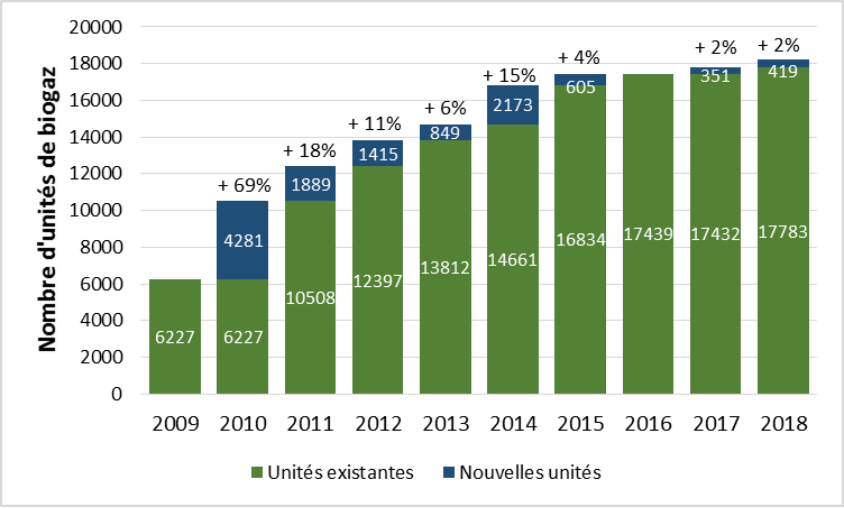


Figure I - 1 : Evolution du nombre d'unités de biogaz en Europe (European Biogas Association, 2020)

La France est alors le 3ème pays européen possédant le plus d'usines de méthanisation, derrière l'Allemagne et l'Italie (European Biogas Association, 2019). Le taux de croissance réduit du nombre total d'usines de biogaz en Europe ces dernières années est principalement dû à des changements dans les cadres juridiques nationaux (European Biogas Association, 2017).

L'arrêté du 19 mai 2011 (Arrêté du 19 mai 2011, 2011) et le décret n°2011-1597 (Décret n° 2011-1597, 2011) obligent tout porteur de projet de méthanisation à signaler son projet auprès de l'ADEME par la production d'un dossier d'identification. Cette identification systématique permet de recenser toutes les installations de biogaz en France, et de connaître la répartition des installations selon le secteur ou le type de valorisation. En mars 2018, l'outil d'analyse SINOE Déchets (SINOE Déchets, 2018) recensait une totalité de 529 unités de méthanisation en France métropolitaine. La majorité de ces unités sont des installations à la ferme et le type de valorisation le plus répandu est celui de la cogénération, puisque l'injection dans le réseau n'était pas possible avant 2013 en France.

D'après les statistiques de l'European Biogas Association (2019), la France comptait en 2017, 742 usines de biogaz. Contrairement à l'estimation de SINOE Déchets, cette valeur prend en compte les usines de production captant le biogaz des déchets enfouis. La Figure I - 2 permet de montrer que la France a suivi la tendance européenne depuis 2010 avec une forte augmentation du nombre d'unités de production de biogaz passant de 498 installations en 2010 à 873 en 2016 dans des secteurs variés.

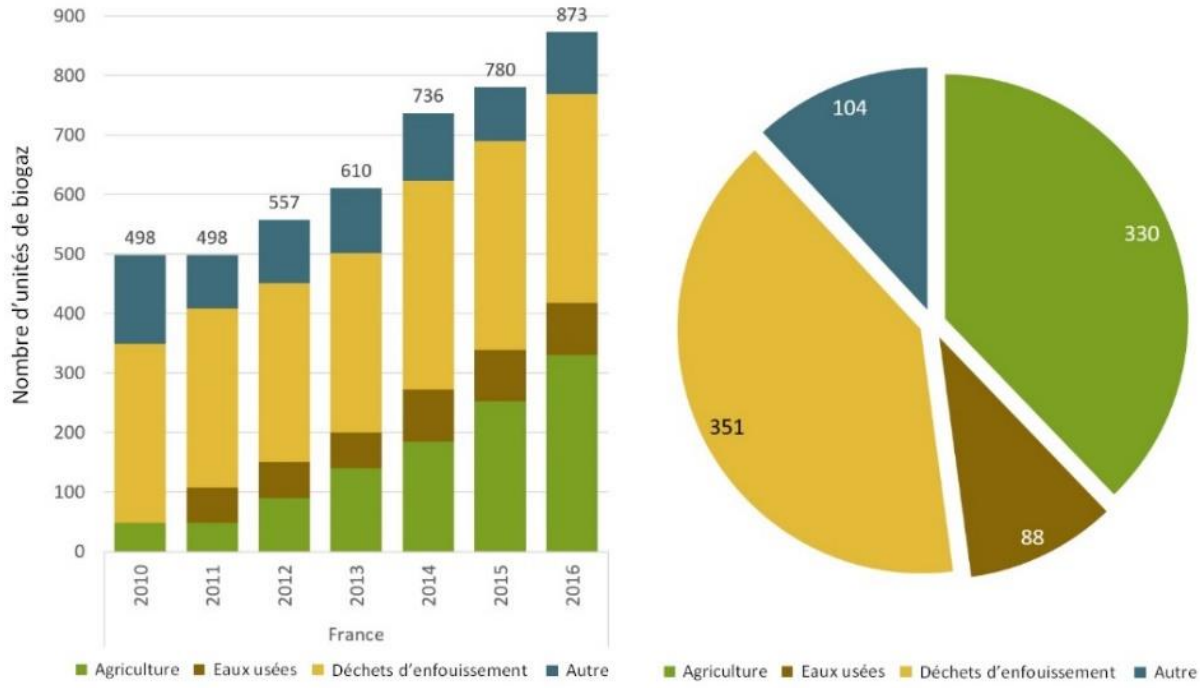


Figure I - 2 : Evolution du nombre d'unités de biogaz en France (gauche) et du nombre d'unités par secteur en 2016 (droite) (European Biogas Association, 2017)

Même si les unités de production de biogaz peuvent être implantées sur différents secteurs et exploitées de différentes façons (Figure I - 2), le processus biologique de la digestion anaérobie se déroule toujours de la même manière, quel que soit le substrat utilisé (déchets agricoles, ménagers et assimilés, industriels et boues de STEP). Ce processus est décrit dans la partie suivante.

1.3 Principe et étapes de la méthanisation (ou digestion anaérobie)

La méthanisation est un processus complexe, consistant en la succession de plusieurs étapes réactionnelles de dégradation de la matière organique (Figure I - 3) : l'hydrolyse, l'acidogénèse, l'acétogénèse et la méthanogénèse (Batstone et al., 2002; Evans & Furlong, 2003). Chacune de ces étapes fait intervenir une communauté microbienne particulière nécessitant des conditions environnementales spécifiques (cf §1.8.1). Ces microorganismes sont des procaryotes, c'est-à-dire des organismes unicellulaires, dépourvus de noyau et bordés d'une membrane. Leur taille varie entre 0,2 et 3 µm. Hormis les méthanogènes qui appartiennent au groupe taxonomique des archées, tous les microorganismes intervenant dans la digestion anaérobie sont des bactéries.

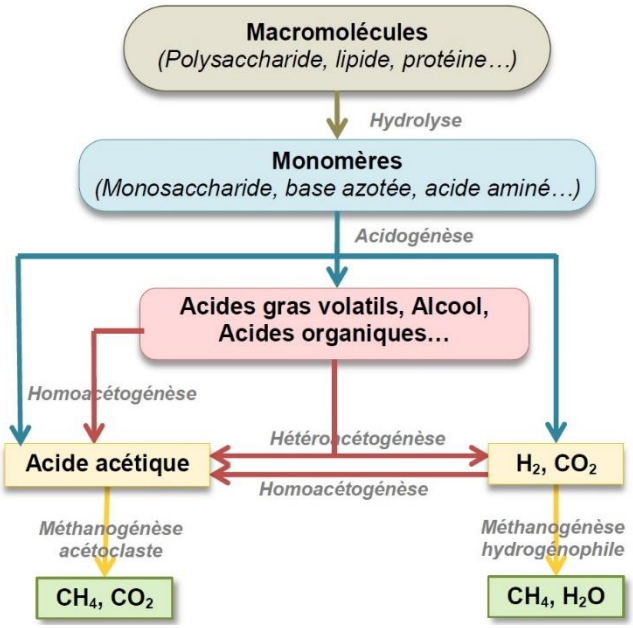


Figure I - 3 : Schéma simplifié des principales étapes de la méthanisation (Hillion, 2017)

1.3.1 Hydrolyse

Lors de l'hydrolyse, la matière organique complexe de haut poids moléculaire comme les polysaccharides, les lipides, les protéines ou les acides nucléiques sont hydrolysées en monomères insolubles (monosaccharide, bases azotées, acides aminés, acides gras à longues chaînes) par des enzymes extracellulaires. Ces enzymes proviennent d'une microflore hydrolytique anaérobie facultative ou stricte d'une importante biodiversité, selon les conditions opératoires. Cette microflore est principalement retrouvée parmi les genres *Acetivibrio*, *Actinomyces*, *Anaerocellum*, *Bacillus*, *Baceriodes*, *Bacteroides, Butyrivibrio, Caldicellulosiruptor, Cellulomonas, Clostridium, Eubacterium, Erwinia, Fervidobacterium*, *Fibrobacter*, *Halocella*, *Lactobactillus, Microbispora*, *Micrococcus*, *Peptococcus, Peptostreptococcus, Ruminococcus*, *Spirochaeta*, *Staphylococcus*, *Streptomyces*, *Thermomonospora* et *Thermotoga* (Amani et al., 2010; Cirne et al., 2007; Y. Li et al., 2011; Prescott et al., 2013; Ziganshin et al., 2013). Cette étape est généralement lente et détermine l'efficacité de la conversion de la biomasse (Y. Li et al., 2011).

1.3.2 Acidogénèse

L'étape d'acidogénèse correspond à la transformation des monomères issus de la phase précédente en acides gras volatils (AGV) (e.g., acides acétique, propionique, butyrique, valérique), en alcool (éthanol) et en acides organiques (e.g. acide lactique) mais aussi directement en hydrogène et en dioxyde de carbone. Les bactéries responsables de cette transformation sont des bactéries fermentaires anaérobie facultative

ou stricte appartenant le plus souvent aux genres *Acetobacterium, Butyribacterium, Clostridium, Escherichia, Eubacterium, Lactobacillus, Micrococcus, Pseudomonas, Saccharomyces, Sporomusa, Streptococcus* (Amani et al., 2010; Y. Li et al., 2011). Cette étape est la plus rapide du processus de méthanisation du fait des taux de croissance élevés des bactéries fermentaires, 30 à 40 fois supérieurs à ceux des méthanogènes (Amani et al., 2010).

1.3.3 Acétogénèse

L'acétogénèse correspond à la dégradation des acides et alcools en acétate, hydrogène et dioxyde de carbone. Les bactéries impliquées lors de cette étape sont le plus souvent parmi les genres *Acetoanaerobacterium*, *Acetobacterium, Butyribacterium, Clostridium, Eubacterium, Pelotomaculum, Peptococcus, Ruminococcus, Smithllela, Sporomusa, Syntrophobacter, Syntrophococcus, Syntrophomonas, Syntrophus* (Amani et al., 2010; Y. Li et al., 2011; Prescott et al., 2013). Deux voies différentes de production peuvent être empruntées de manière concomitante :

- L'hétéroacétogénèse : cette voie consiste à produire en même temps de l'acétate et de l'hydrogène principalement à partir du propionate et du butyrate. Cette transformation met en jeu des bactéries acétogènes productrices obligées d'hydrogène aussi appelées OHPA pour « Obligate Hydrogen Producing Acetogens » (Merlin Christy et al., 2014). Cette réaction n'est possible que si l'hydrogène est immédiatement consommé. Leur croissance dépend donc de la présence d'espèces qui prélèvent l'hydrogène et maintiennent sa pression partielle très basse (Moletta, 2008).
- L'homoacétogénèse : cette voie est favorisée dans les milieux riches en dioxyde de carbone et est basée sur le travail de deux groupes de bactéries. Le premier groupe consomme les composés organiques carbonés et produit de l'acétate et du butyrate principalement. Le second groupe, composé de bactéries dites « homoacétogènes », produit de l'acétate par réduction de dioxyde de carbone par l'hydrogène (Hillion, 2017).

1.3.4 Méthanogénèse

Cette dernière étape produit le biogaz, i.e. du méthane, du dioxyde de carbone et de l'ammoniac en quantité plus faible, à partir des produits de l'acétogénèse. Les microorganismes mis en jeu fonctionnent en anaérobiose stricte et appartiennent au domaine des *Archaea.* On distingue deux voies métaboliques différentes :

- La dégradation de l'acétate en méthane et dioxyde de carbone par les archées méthanogènes acétoclastes (acétotrophes). La voie acétoclastique contribue à plus de deux tiers de la production de méthane suivant la réaction $CH_3COOH \rightarrow CH_4 + CO_2$.
- La réduction du gaz carbonique par l'hydrogène selon la réaction $CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$ par les archées méthanogènes hydrogénophiles (hydrogénotrophes) qui produisent le tiers restant de méthane. Ces organismes vivent donc en association syntrophique avec les bactéries productrices d'hydrogène, c'est-à-dire que les bactéries productrices d'hydrogène produisent un élément nutritif essentiel au développement des méthanogènes hydrogénophiles. Ainsi, les *archaea* éliminent l'hydrogène produit dans les étapes précédentes, permettant la survie des OHPA et le bon équilibre du processus. Ce sont les faibles quantités d'hydrogène produites dans les étapes précédentes qui limitent la production de méthane par méthanogénèse hydrogénotrophile (Amani et al., 2010).

Deux ordres y sont très représentés : les *Methanomicrobiales* où les genres *Methanoculleus, Methanocorpusculum* et *Methanospirillum* ont été identifiés et les *Methanosarcinales* comprenant les

genres *Methanosarcina* et *Methanosaeta* en quantité importante et le genre *Methanomethylovorans* (Ziganshin et al., 2013).

Le biogaz produit est théoriquement composé de 2/3 de méthane (CH_4) et de 1/3 de gaz carbonique (CO_2).

Cet enchaînement de réactions de dégradation aboutissant à la production du biogaz souligne les relations syntrophiques existant entre les différents groupes microbiens du processus de digestion anaérobie. Ces relations étroites témoignent de la sensibilité du procédé de digestion anaérobie puisque la modification d'une seule des étapes ou d'une seule réaction peut influencer l'ensemble du procédé.

1.4 Gisements de matières utilisables en méthanisation

Toute matière biodégradable riche en matière organique peut être utilisée pour la production de méthane. Afin de connaitre la capacité d'un matériau à être valorisable en méthanisation, on peut évaluer son potentiel méthane biologique (BMP pour Biochemical Methane Potential) à partir de la quantité de méthane produit au cours d'un cycle de digestion en conditions optimales d'une quantité connue de déchet (Zhang et al., 2016). Les ressources prises en compte par l'ADEME (2013) comme substrats utilisables en méthanisation sont les suivantes :

- Les ressources agricoles : effluents d'élevage, résidus de cultures, cultures intermédiaires à vocation énergétique (CIVE)[2]
- Les ressources de l'industrie agro-alimentaire
- Les ressources de l'assainissement
- Les déchets verts
- Les biodéchets de ménages
- Les biodéchets de la restauration, des petits commerces, de la distribution, des marchés

Cependant, Collet (2017) souligne la volonté de l'ADEME de n'utiliser les cultures énergétiques (espèce végétale cultivée pour produire de la biomasse destinée à une valorisation énergétique) que pour équilibrer le fonctionnement du digesteur, les matières prises en compte seront donc principalement des déchets ou coproduits organiques provenant des différents secteurs cités précédemment. L'article D 543-292 du code de l'environnement prévoit ainsi qu'un méthaniseur ne peut utiliser plus de 15 % de cultures alimentaires et énergétiques, cultivées à titre de culture principale (Ministère de la transition écologique et solidaire, 2020).

L'ADEME (2013) évalue le gisement global mobilisable à l'horizon 2030 pour la méthanisation à 130 millions de tonnes de matière brute, dont 90 % de matières agricoles, ce qui équivaut à 56 TWh d'énergie primaire produite par production de biogaz. En dehors des gisements issus de l'agriculture, les déchets issus de l'assainissement et les déchets d'industries agro-alimentaires et des commerces présentent une ressource importante.

1.5 Le biogaz

Le biogaz est principalement composé de méthane et de dioxyde de carbone (INERIS, 2009; Lastella et al., 2002; Lesteur et al., 2010; Weiland, 2010; Zdanevitch et al., 2009). Un biogaz est considéré de bonne

[2] Une culture intermédiaire à vocation énergétique (CIVE) est une culture implantée et récoltée entre deux cultures principales dans une rotation culturale. Les CIVE sont récoltées pour être utilisées en tant qu'intrant dans une unité de méthanisation agricole (Ministère de l'agriculture et de l'alimentation, 2014).

qualité quand il contient au minimum 50 % de méthane. Il contient généralement 55 % à 70 % de méthane et 30 % à 45 % de dioxyde de carbone (Deublein & Steinhauser, 2011; Rasi, 2009; Rasi et al., 2007). Les autres composés majeurs du biogaz agricole sont la vapeur d'eau (2-7 %), le dioxygène (<2 %), l'azote (2-17 %) et on y retrouve aussi des composés soufrés comme le H_2S (200 – 5000 ppm) et de l'ammoniac NH_3 (500 ppm) (Rasi, 2009; Rasi et al., 2007; Zdanevitch et al., 2009).

1.6 Les installations de méthanisation

La digestion anaérobie est un procédé industriel mis en œuvre dans des unités de traitement de méthanisation, à proximité des gisements de déchets utilisables (fermes, industries agroalimentaires, STEP…). Ces unités regroupent à la fois les installations de stockage, les digesteurs et les unités de production d'énergie ce qui permet la réalisation de tout le processus sur site.

La digestion anaérobie se déroule dans le digesteur, enceinte étanche où les conditions optimales pour la digestion sont maintenues. Un post digesteur peut éventuellement être installé afin de poursuivre la réaction de méthanisation et produire un biogaz de meilleure qualité. En amont du processus, on retrouve des équipements de stockage de déchets adaptés au type de déchets et permettant un prétraitement. Enfin, les produits de la digestion anaérobie sont valorisés directement ou après stockage : le digestat est utilisé pour ses propriétés fertilisantes et amendantes et le biogaz est transformé en énergie. Une partie de cette énergie sert à maintenir la température du digesteur (cf §1.8.2.1).

1.7 Digesteurs

Deux catégories de processus existent pour la méthanisation : la méthanisation en voie sèche et la méthanisation par voie liquide. Elles s'appliquent différemment et sont fonction du type de matières dédiées à la digestion anaérobie. En termes opératoires, elles se différencient par leur composition en matière sèche (ADEME, 2015; Ge et al., 2016; Kothari et al., 2014; Y. Li et al., 2011) :

- La digestion par voie sèche, contenant de 15 % à 40 % de matière sèche, développée pour le traitement des déchets solides tels que les fumiers, les tontes, la paille ou les ensilages ;
- La digestion par voie liquide ou voie humide (<15 % de matière sèche) utilisée pour les effluents liquides comme les boues, les lisiers ou encore les jus provenant d'installations en voie sèche.

Pour chaque type de digesteur, le volume du réservoir comprend :

- La phase hétérogène solide/liquide (en partie inférieure du digesteur) : elle est constituée de solide ou de liquide respectivement pour la technologie voie sèche ou voie humide. On note cependant qu'une phase liquide, appelée jus ou lixiviat, est toujours présente en digestion voie sèche et que la phase liquide de la digestion par voie humide peut contenir des éléments solides, provenant du déchet ou du digestat. Cette phase est majoritairement constituée des déchets à traiter.
- La phase gaz (en partie supérieure) : elle est constituée du biogaz produit par la digestion anaérobie.

1.7.1 La digestion par voie sèche

Les digesteurs par voie sèche, qui peuvent être de type silo ou garage, fonctionnent en discontinu car le digesteur est ouvert régulièrement afin d'être vidé puis rechargé. Une production de gaz relativement constante dans le temps est permise grâce au fonctionnement de plusieurs digesteurs en parallèle (ADEME Bourgogne, 2015).

Ce mode de digestion nécessite un apport en eau moins important qu'en voie humide, il est de ce fait plus adapté à des substrats secs. Cependant, les cinétiques de dégradation y sont plus lentes avec un temps de rétention supérieur pour un rendement de méthane réduit (Y. Li et al., 2011). La méthanisation en voie sèche est aussi moins maitrisée que la méthanisation en voie humide, notamment à cause de l'hétérogénéité du milieu (Hillion, 2017).

1.7.2 La digestion par voie liquide

Les digesteurs par voie liquide (ou humide) se présentent souvent sous forme d'une cuve cylindrique fermée, isolée et hermétique, divisée en deux parties : la partie basse correspondant à la phase liquide/solide et la partie haute correspondant à la phase gaz. Ces cuves sont majoritairement construites en béton armé du fait du faible coût du matériau et de sa capacité à répondre aux exigences précédentes. Des revêtements polymériques ou plastiques sont souvent appliqués pour protéger le béton en phase gaz (Nathalie Bachmann, 2013), principalement pour protéger le béton du CO_2 et de l'H_2S présents dans le biogaz.

Le digesteur est continuellement alimenté en matière liquide et les déchets sont brassés mécaniquement à l'intérieur de la cuve. Ce mode de digestion est le plus répandu et permet le traitement d'une plus grande quantité d'intrants produisant un digestat de qualité constante. Les effluents sont généralement amenés dans les silos par des systèmes de pompage ou des trémies agricoles, ce qui ne nécessite pas de manutention. L'automatisation du processus s'adapte bien aux installations de grande ampleur et la maitrise des paramètres de digestion (pH, température, homogénéisation) est optimale. Cependant, les installations sont de tailles importantes et sont coûteuses. Elles ne permettent de traiter des déchets secs qu'après un pré-traitement de la matière avec injection d'eau (Hélianthe, 2014).

1.8 Conditions optimales pour la digestion anaérobie

La formation du produit final, le méthane, est influencée par plusieurs paramètres tels que le pH, la température, le type d'intrants ou encore l'agitation. La production de méthane est maximale quand ces paramètres sont choisis de manière optimale (Kothari et al., 2014).

1.8.1 Conditions chimiques optimales

1.8.1.1 Généralités – pH et alcalinité

Les valeurs optimales de pH diffèrent pour chaque étape de la digestion anaérobie (Kothari et al., 2014), et de faibles variations de pH suffisent à affecter les performances du procédé. En particulier, le groupe des méthanogènes présente la plus forte sensibilité face aux variations de pH (Garcia et al., 2000). Le pH doit donc permettre l'activité de tous les groupes microbiens nécessaires à la digestion anaérobie. Selon Liu et al. (2008), le rendement maximal en biogaz dans la digestion anaérobie est atteint pour un pH compris entre 6,5 et 7,5 et plusieurs auteurs considèrent que la gamme de pH optimale pour la digestion se situe entre 6,7 et 7,3 (Barker, 1943; Braun, 2007). Comme les méthanogènes sont particulièrement sensibles aux milieux acides (§1.8.1.2), l'accumulation d'AGV dans le milieu, qui entraîne une chute de pH, doit être évitée. La production de méthane à pH acide reste possible grâce à l'adaptation des populations pour des pH inférieurs à 5 (Goodwin & Zeikus, 1987; Jain & Mattiasson, 1998). Cependant, cela occasionne une baisse sensible de la productivité (seulement 25 % de la production à pH=7) (Voegel, 2017).

Le pH est fortement lié à l'alcalinité que l'on associe au pouvoir tampon, c'est-à-dire la capacité du milieu à absorber les protons. Cette capacité est liée à la concentration d'ions bicarbonate, carbonate et d'hydroxyde, exprimée en concentration équivalente de $CaCO_3$. L'alcalinité contrebalance l'acidité

apportée par la production d'AGV au sein du procédé pour conserver les conditions de neutralité du pH. Elle peut être produite par la dégradation des déchets, par exemple les déchets riches en protéines qui produisent de l'ammoniac lors de leur dégradation. L'ammoniac réagit avec l'eau et le dioxyde de carbone pour produire du bicarbonate d'ammonium. Certains déchets, riches en sulfates/soufre permettent aussi la production de bicarbonate par réduction du soufre (Voegel, 2017). Le pH peut cependant être augmenté en ajoutant de la chaux (Kothari et al., 2014) ou du bicarbonate de sodium, du carbonate de sodium ou de l'hydroxyde d'ammonium.

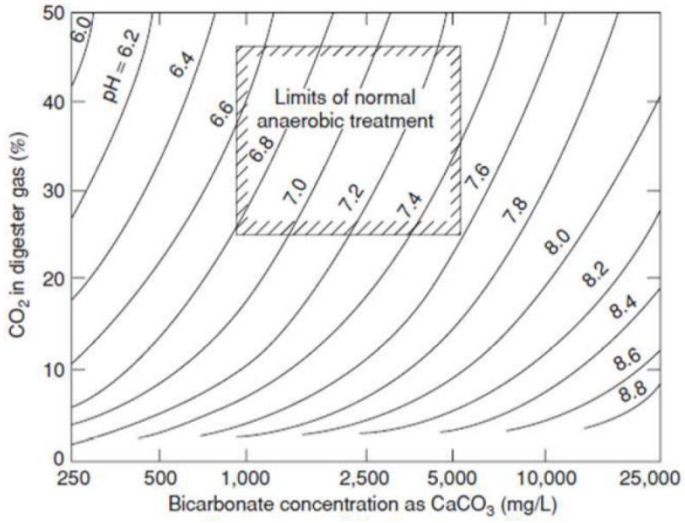


Figure I - 4 : Relation entre le pH, les bicarbonates ($CaCO_3$) et le CO_2 dans la phase gazeuse (Sawyer et al., 2002)

Sur la Figure I - 4, on peut voir que pour un fonctionnement du digesteur normal et une production de CO_2 dans le biogaz d'environ 30 %, l'alcalinité varie entre 1000 et 5000 $mg.L^{-1}$ (Sawyer et al., 2002).

1.8.1.2 Conditions chimiques optimales de chaque famille microbienne

- Bactéries hydrolytiques

Les bactéries hydrolytiques, participant aux étapes d'hydrolyse, d'acidogénèse et d'acétogénèse sont résistantes du fait de leur temps de division court (quelques heures, soit environ 10 fois plus rapide que les méthanogènes) et de leur tolérance à l'oxygène. Elles ont un pH optimal compris entre 5,5 et 6,5 (Hagos et al., 2017; J. Kim et al., 2003; M. Kim et al., 2003; Merlin Christy et al., 2014; Yu & Fang, 2002a) et d'après Merlin Christy et al. (2014), les bactéries acidogènes et acétogènes préfèreraient même un pH légèrement acide entre 4,5 et 5,5. Les bactéries acidogènes, qui participent en général également à l'hydrolyse, sont sensibles à l'H_2S, au NH_3 et aux sels (Delfosse, 2010).

- Bactéries acétogènes

Les OHPA ont un pH optimal entre 6,8 et 7,5 et un temps de division long compris entre 1 et 4 jours alors que les homoacétogènes ont un pH optimal de 7,8 à 8,2 et un temps de division long de 5 à 15 jours. Les bactéries acétogènes sont relativement fragiles car elles fonctionnent en anaérobiose stricte, sont sensibles à un excès de dihydrogène (Merlin Christy et al., 2014), mais aussi aux variations de température, aux sels, à l'H_2S et au NH_3 (Delfosse, 2010).

- Archées méthanogènes

Les archées méthanogènes vivent dans les mêmes conditions de pH que les homoacétogènes (6,8 – 7,5), avec un pH optimal autour de 7 (Huber et al., 1982; Yang & Okos, 1987) et un temps de division de 5 à 15

jours. C'est le groupe de microorganismes le plus fragile de la digestion anaérobie. Les archées méthanogènes sont très sensibles à l'O_2 et sont sensibles aux variations de température et de pH (Delfosse, 2010). Par exemple, le taux de reproduction des méthanogènes est fortement réduit pour un pH inférieur à 6,6 (Mao et al., 2015; Mosey & Fernandes, 1988). Les méthanogènes sont sensibles aux conditions acides, c'est pourquoi l'accumulation d'AGV doit être évité (Kothari et al., 2014).

Bien que la flore microbienne soit présente de manière libre dans la phase liquide, elle se développe aussi en biofilm sur des surfaces variées telles que des déchets solides ou les parois du digesteur (Moletta, 2008). Selon Langer et al. (2014), le mode de vie en biofilm permettrait une dégradation plus efficace des substrats organiques et donc un rendement de production de méthane plus important. De plus, les relations syntrophiques y seraient favorisées. L'étude de Andersson et Björnsson (2002) montre aussi que l'introduction d'un support solide (de la paille) comme porteur de biofilm améliore la production de méthane.

1.8.2 Conditions physiques optimales

1.8.2.1 Température

Lors de la méthanisation, l'activité des microorganismes est étroitement liée à la température de fonctionnement du digesteur. Trois plages de températures sont possibles pour la méthanisation, elles sont définies sur la base des plages d'activités des microorganismes (Hess, 2007; Kothari et al., 2014) :

- Températures adaptées aux microorganismes psychrophiles (ou cryophiles) : de 4 à 20°C
- Températures adaptées aux microorganismes mésophiles : entre 20 et 45°C
- Températures adaptées aux microorganismes thermophiles : entre 45 et 70°C

La Figure I - 5 permet de constater que chaque courbe représentant le taux de croissance montre un optimum : environ 17°C pour les conditions psychrophiles, 37°C pour les mésophiles et 60°C pour les thermophiles.

Même si plusieurs températures sont possibles et que la température optimale de croissance des bactéries varie selon les déchets à dégrader, cette dernière doit rester stable durant le processus, les variations ne devant pas dépasser 2°C pour maintenir une production optimale (Kothari et al., 2014). En effet, les microorganismes, et plus particulièrement les méthanogènes, sont très sensibles aux variations de température (Hillion, 2017).

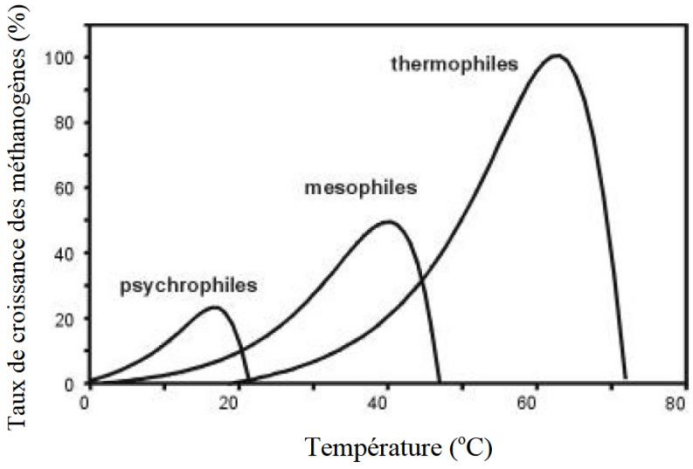


Figure I - 5 : Effet de la température sur le taux de croissance des méthanogènes (Lettinga et al., 2001)

Aujourd'hui, les digesteurs mésophiles, avec une température de fonctionnement autour de 35-37°C, sont les plus répandus car ils minimisent l'autoconsommation et assurent des performances intéressantes (Kothari et al., 2014; Voegel, 2017). Karakashev, Batstone, et Angelidaki (2005) ont d'ailleurs montré que les réacteurs mésophiles présentaient une diversité bactérienne supérieure à celle des réacteurs thermophiles.

1.8.2.2 Agitation

L'agitation au sein d'un digesteur améliore les performances du procédé de méthanisation en homogénéisant la distribution des microorganismes, des substrats, des nutriments, des conditions de pH et de température (Pinho et al., 2004). L'amélioration du contact entre les microorganismes et le substrat optimise la dégradation de la matière et évite la stratification de la matière en remettant en suspension les particules lourdes. L'agitation permet aussi de libérer les poches de gaz créées dans la matière (Appels et al., 2008; Karthikeyan & Visvanathan, 2013). Les risques d'intoxication localisée sont également réduits car les éléments toxiques sont dispersés et dilués dans le digesteur.

L'agitation peut se faire soit par des systèmes mécaniques (par exemple des pales en rotation) ou par recirculation des gaz au sein de la phase liquide. Même si les pales mécaniques sont généralement utilisées dans les installations industrielles, ce système est souvent sujet à l'encrassement par les éléments solides du déchet (Gerardi, 2003).

1.8.3 Organisation en biofilm

L'organisation des microorganismes en biofilm est susceptible d'améliorer l'efficacité de la digestion en créant un environnement parfaitement adapté au développement et à l'activité des espèces microbiennes.

Le biofilm est un assemblage de microorganismes, attaché à une surface et maintenu dans une substance polymérique extracellulaire (McDougald et al., 2012). Cette organisation représente probablement le mode d'existence microbien le plus répandu dans la nature, puisque des estimations suggèrent que plus de 90 % des bactéries vivent dans des biofilms (Costerton et al., 1995; Geesey et al., 1977).

Le biofilm est une communauté microbienne hébergeant des bactéries qui restent et qui partent, qui partagent leur matériel génétique et qui occupent des niches distinctes dans le biofilm (Watnick & Kolter, 2000). Ce sont des systèmes biologiques dans lesquels les bactéries, enveloppées dans un mucus, sont capables de fonctionner de façon coordonnée. Les biofilms (ou microorganismes sessiles) sont habituellement fixés à un support et peuvent contenir des microorganismes d'une seule ou de plusieurs espèces. La signalisation chimique entre les cellules, appelée détection du quorum, permet aux bactéries de coordonner leur activité et de former des regroupements qui leur sont profitables. Les microorganismes sont ainsi capables de coopérer en vue de réaliser des tâches complexes. Ils ont accès à des réserves communes de nutriments et la matrice extracellulaire dans laquelle ils sont enfouis les protège de certains dangers présents dans l'environnement comme les UV, les antibiotiques, l'oxydation, les cations métalliques. La promiscuité entre les organismes favorise aussi le transfert de matériel génétique (Flemming & Wingender, 2010; Prescott et al., 2013; Tortora et al., 2012).

Les supports de biofilm sont très variés car la colonisation bactérienne est susceptible de se développer sur tous les types de surface, avec plus ou moins de difficulté. En effet, les microorganismes ont une grande capacité d'adaptation et les surfaces sont préalablement conditionnées par des protéines ou autres molécules présentes dans le milieu. Les biofilms nécessitent cependant des surfaces saturées en

eau, ou aux interfaces air/eau, qu'elles soient biologiques ou non, puisque plus de 97 % du biofilm est composé d'eau (Prescott et al., 2013; Sutherland, 2001).

La formation des biofilms suit un cycle incluant les étapes suivantes (Figure I - 6) (Prescott et al., 2013; Voegel, 2017) : le **pré-conditionnement** du substrat (création de conditions favorables à l'adhésion des cellules microbiennes à la surface des matériaux), l'**adhésion à la surface**, l'**ancrage à la surface** (sécrétion de substances polymériques extracellulaires formant la matrice du biofilm – matrice EPS , épaississement et maturation du biofilm), le **détachement**.

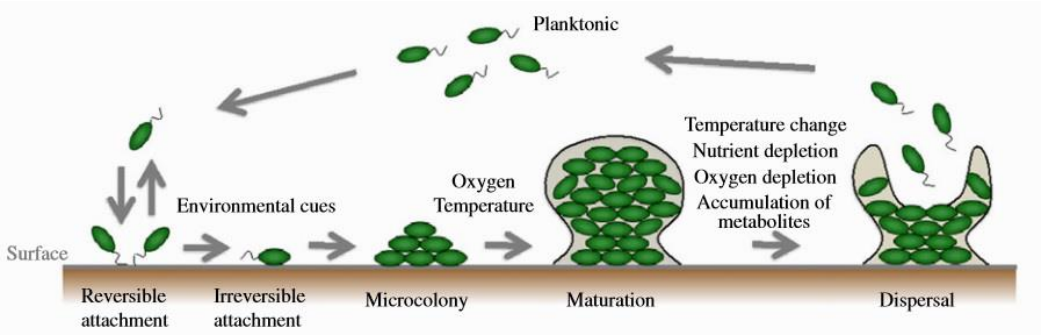


Figure I - 6 : Cycle de formation d'un biofilm (1) Pré-conditionnement puis adhésion réversible, (2) Ancrage à la surface, (3) Micro colonie , (4) Maturation, (5) Détachement (Toyofuku et al., 2016)

Dans la plupart des biofilms matures, la matrice EPS représente plus de 90 % de la masse sèche. Elle protège les bactéries. Un biofilm à maturité est une communauté complexe et dynamique de microorganismes, présentant une hétérogénéité considérable en raison des différences de l'activité métabolique des microorganismes à divers endroits du biofilm, qui interagissent entre eux et permettent le bon fonctionnement du biofilm. Par exemple, les déchets d'un microorganisme peuvent être la source énergétique d'un autre, rendant possible le syntrophisme bactérien (Prescott et al., 2013).

1.9 Composition chimique de la phase liquide des biodéchets

Les principaux composés présents dans les digesteurs ont été mis en évidence dans plusieurs études pour des substrats différents (Hattingh et al., 1967; Kotzé et al., 1968; Voegel et al., 2016). En phase liquide, les auteurs s'intéressent particulièrement aux concentrations en acides gras volatils (AGV), en azote ammoniacal ou en ion phosphate car il s'agit de composés clés de l'activité microbienne et de la digestion anaérobie en particulier. Comme vu précédemment, la dégradation de la matière par la digestion anaérobie produit aussi d'autres éléments intermédiaires comme le CO_2, le H_2 et des autres composés chimiques en plus faibles quantités (Cohen et al., 1979).

1.9.1 Acides gras volatils (AGV)

Les acides provenant de sources biologiques, où les microorganismes cassent les composants en molécules plus petites, sont en majorité des acides organiques. Lorsque ces microorganismes sont des bactéries, les molécules d'acides organiques produites sont typiquement des acides carboxyliques. Lors de la digestion anaérobie, les bactéries fermentaires produisent des acides gras organiques, notamment des acides gras volatils (AGV), qui sont des acides carboxyliques à chaine courte (moins de 5 atomes de carbone). Les acides gras volatils sont des métabolites intermédiaires dans le processus de digestion anaérobie. Pour une alimentation d'un seul type de substrat en continu, il n'y aurait aucune accumulation d'AGV dans le milieu : leur présence dans le milieu traduit un déséquilibre de la population, souvent associé à une alimentation en discontinu. Le mode d'alimentation étant souvent discontinu même en voie liquide, on observe donc l'accumulation transitoire des AGV dans le milieu.

Dans leurs études, Breure et van Andel (1984), Cohen et al. (1979), Jeris et McCarty (1965) et Wang et al. (1999) ont relevé la présence d'acide formique, acétique, propionique, valérique et butyrique. Les résultats de Jeris et McCarty (1965) indiquent que sous les différentes conditions de digestion, l'acide acétique est celui présent en plus grande quantité. C'est l'AGV le plus répandu lors de la fermentation méthanique des graisses, des carbohydrates et des protéines et 70 % de la production de méthane résulte de sa dégradation.

Le Tableau I - 1 rassemble les concentrations maximales en acides organiques relevées pendant la digestion anaérobie de différents substrats à partir de plusieurs études.

Tableau I - 1 : Concentrations maximales en mg.L^{-1} (mmol.L^{-1}) en acides organiques relevées pendant la digestion anaérobie de différents substrats (n.r. = non renseigné) (Breure & van Andel, 1984; Cohen et al., 1979; Hill & Holmberg, 1988; Lata et al., 2002; Parawira et al., 2004; Viéitez & Ghosh, 1999; Voegel et al., 2016; Q. Wang et al., 1999)

Substrat	Acides organiques								Références
	Acétique	Propionique	Butyrique	Formique	Valérique	Lactique	Iso-butyrique	Iso-valérique	
Glucose à 1 %	1054 (17,55)	95 (1,28)	5673 (64,39)	261 (5,67)	n.r.	20 (0,22)	n.r.	n.r.	(Cohen et al., 1979)
Déchets de légumes	4000 (66,61)	1500 (20,25)	3600 (40,86)	n.r.	70 (0,69)	n.r.	110 (1,25)	n.r.	(Lata et al., 2002)
Déchets de thé	3800 (63,28)	500 (6,75)	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	1000 (11,35)	100 (0,98)	
Gélatine	2074 (34,5)	358 (7,83)	99 (1,12)	n.r.	437 (4,28)	n.r.	64 (0,73)	121 (1,18)	(Breure & van Andel, 1984)
Effluents de porc	990 (16,4)	1954 (26,38)	516 (5,86)		456 (4,46)		143 (1,62)	259 (2,54)	(Hill & Holmberg, 1988)
Biodéchet synthétique	1561 (26)	741 (10)	705 (8)	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	(Voegel et al., 2016)
Mélanges éthanol + acides acétiques / propioniques / butyriques	4125 (68,69)	2856 (38,55)	3456 (39,22)	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	(Q. Wang et al., 1999)
	1600 (26,6)	300 (4,05)	1800 (20,43)	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	
Déchets solides de pomme de terre	8000 (133,22)	2000 (27,00)	5000 (56,75)	n.r.	200 (1,96)	600 (6,66)	600 (6,81)	250 (2,45)	(Parawira et al., 2004)
Simulation de déchets solides municipaux indiens	10000 (166,53)	1700 (22,95)	4000 (45,40)	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	(Viéitez & Ghosh, 1999)

Le Tableau I - 1 montre que les acides majoritairement présents sont les acides acétique, propionique et butyrique. L'acide acétique est souvent le plus présent et est aussi le premier à être détecté (Parawira et al., 2004; Viéitez & Ghosh, 1999).

La composition en AGV varie selon les substrats utilisés, et la production peut atteindre des proportions très élevées. Cependant, on peut noter que les valeurs les plus élevées (Parawira et al., 2004; Viéitez & Ghosh, 1999) ont été obtenues pour un processus en deux phases (séparation de l'hydrolyse et l'acidogénèse d'une part et des autres étapes d'autre part), permettant des taux plus élevés d'acides organiques, alors que les digesteurs classiques ne tolèrent pas de trop fortes concentrations en AGV (Zoetemeyer et al., 1982).

1.9.2 Ammoniac et ammonium

L'ammoniac est produit pendant la dégradation de la matière azotée, principalement les protéines et l'urée (Kayhanian, 1999). Les deux formes présentes sont l'ammonium (NH_4^+) et l'ammoniac libre (NH_3) (Appels et al., 2008) mais en raison du pKa(NH_4^+/NH_3) = 9,25 et des conditions de pH neutres de la phase liquide du digesteur, l'ammoniac se présente principalement sous la forme de l'ion ammonium (Y. Chen et al., 2008). McCarty (1964) affirme que même si elles peuvent atteindre 1000 $mg.L^{-1}$, les concentrations en azote ammoniacal ne doivent pas excéder 1500 $mg.L^{-1}$, la forme NH_3 étant inhibitrice de certaines réactions biologiques, en particulier la méthanogénèse. Si ces concentrations dépassent 3000 $mg.L^{-1}$, on peut s'attendre à ce que le processus échoue. On note tout de même que des concentrations de plusieurs grammes par litre (jusqu'à 6000 $mg.L^{-1}$ en conditions mésophiles) ont été relevées dans des digesteurs industriels en parfait état de fonctionnement (Karakashev et al., 2005; Yenigün & Demirel, 2013). Yenigün & Demirel (2013) notent d'ailleurs que des concentrations en NH_3 si élevées ont nécessité l'acclimatation de l'inoculum.

1.9.3 CO_2 dissous

La capacité tampon est souvent appelée alcalinité en digestion anaérobie. Cela correspond à l'équilibre entre le dioxyde de carbone et l'ion bicarbonate qui fournit une résistance aux changements rapides et significatifs de pH. La capacité tampon est proportionnelle à la concentration en bicarbonate (Ward et al., 2008). C'est pour cette raison que la quantité de CO_2 dissous est mesurée, grâce à la quantité de carbonates (majoritairement sous forme de bicarbonates HCO_3^- au pH du processus de méthanisation) (Jenkins et al., 1991; Lahav & Morgan, 2004). La concentration en bicarbonate varie entre 1000 à 5000 $mg.L^{-1}$ dans un digesteur en activité (Jenkins et al., 1983; Sawyer et al., 2002).

1.9.4 Autres ions en solution

Voegel (2017) signale la présence d'autres ions susceptibles de réagir avec la phase cimentaire, qui sont apportés par les déchets organiques ou même par l'inoculum. L'auteure cite par exemple les chlorures (susceptibles d'endommager les armatures du béton armé), mais c'est aussi le cas du phosphate, retrouvé lors des analyses de compositions chimiques des pâtes de ciment de l'étude.

1.10 Inhibition du procédé de méthanisation

Des composés toxiques et inhibiteurs peuvent menacer le bon fonctionnement des digesteurs (Y. Chen et al., 2008). Ils peuvent être apportés par le digestat ou produits lors d'une étape de la digestion (Appels et al., 2008). Les principaux types d'intoxication sont l'acidose, l'alcalose, l'intoxication au sulfure d'hydrogène (H_2S), au dihydrogène (H_2), et à l'oxygène.

- Intoxication aux AGV : l'acidose

L'accumulation d'AGV dans le milieu produit une baisse de pH dans le digesteur, entraînant un disfonctionnement des bactéries méthanogènes et donc une diminution de la production et une perte en qualité de biogaz (Delfosse, 2010; Gerardi, 2003; Jha et al., 2011). En effet, si l'alcalinité du milieu n'est pas suffisante pour maintenir le pH, l'accumulation d'AGV conduit à une grande part d'AGV présents sous forme non dissociée, qui est la forme la plus toxique. Sous cette forme, les AGV ont la capacité de traverser les membranes cellulaires et de s'y dissocier, provoquant une diminution du pH (Appels et al., 2008). Cette intoxication est causée par un substrat trop abondant et trop fermentescible (Neves et al., 2004; Raposo et al., 2006), entraînant une forte activité d'hydrolyse et d'acidogénèse et donc une accumulation d'AGV, ou bien à une inhibition des bactéries acétogènes et/ou méthanogènes (Delfosse, 2010). D'après Hill & Holmberg (1988), la concentration maximale en AGV pour prescrire l'acidose serait de 2000 $mg.L^{-1}$. Cependant, on remarque qu'une concentration de 4000 $mg.L^{-1}$ d'acétate a été relevée au §1.9.1 (Lata et al., 2002) pour un digesteur en bon état de fonctionnement. Amani, Nosrati, et Sreekrishnan (2010) expliquent que lorsque le pouvoir tampon est suffisant, le pH reste neutre et l'accumulation d'AGV n'a pas d'effet toxique significatif jusqu'à une concentration d'AGV de plus de 10000 $mg.L^{-1}$.

L'acidose est souvent l'étape finale des autres intoxications. En effet, un disfonctionnement sur une étape de la digestion anaérobie va entraîner une accumulation d'AGV, et donc une chute du pH et l'acidose.

- Intoxication à l'ammoniac (NH_3) : l'alcalose

L'ammoniac est toxique pour les bactéries acidogènes et acétogènes, mais l'hydrolyse et la méthanogénèse restent fonctionnelles. L'alcalose se traduit donc par une accumulation des produits de l'hydrolyse dans le digesteur (acides aminés, acides gras…) et une diminution de la production de biogaz (Delfosse, 2010). Cette intoxication est souvent due à un substrat trop riche en protéines, comme les lisiers ou les fumiers de volailles, car les protéines sont dégradées en azote inorganique. L'ammoniac (NH_3) est plus toxique que l'ion ammonium (NH_4^+) car il peut traverser les membranes cellulaires (Y. Chen et al., 2008; Yenigün & Demirel, 2013). Les auteurs relèvent des valeurs de concentration seuils inhibitrices variables selon les substrats digérés allant de 600 $mg.L^{-1}$ (Karthikeyan & Visvanathan, 2013) à 11000 $mg.L^{-1}$ (Yenigün & Demirel, 2013).

- Intoxication au sulfure d'hydrogène (ou dihydrogène de soufre) (H_2S)

Tout comme pour l'ammoniac, le sulfure d'hydrogène est toxique pour les bactéries acidogènes et acétogènes. Les conséquence de l'intoxication sont donc les mêmes que lors d'une alcalose (Delfosse, 2010). L'H_2S est produit par les bactéries sulfato-réductrices qui utilisent comme accepteur final d'électrons les sulfates (SO_4^{2-}), ainsi que les sulfites (SO_3^{2-}) et thiosulfates ($S_2O_3^{2-}$) qu'elles réduisent en sulfure (S^{2-}) par respiration anaérobie. Ainsi, si l'environnement est riche en composés soufrés, les bactéries homoacétogènes et méthanogènes sont en compétition avec les bactéries sulfato-réductrices pour la dégradation de l'acétate et du dihydrogène (Visser et al., 1996).

- Intoxication au dihydrogène (H_2)

L'hydrogène est principalement produit lors de l'acétogénèse par les bactéries OHPA (bactéries acétogènes productrices obligées d'hydrogène), qui elles-mêmes ne peuvent thermodynamiquement oxyder les AGV qu'à de faibles pressions partielles en H_2. Une accumulation d'hydrogène dans le milieu inhibe alors l'hétéroacétogénèse et entraîne l'accumulation d'AGV.

- Intoxication à l'oxygène (O_2)

Parmi les microorganismes de la digestion anaérobie, seule la microflore anaérobie facultative participant à l'hydrolyse peut survivre en présence d'oxygène. Les indicateurs de cette intoxication sont donc une accumulation des produits de l'hydrolyse et l'arrêt de la production de méthane.

- Autres intoxications

Le digesteur peut aussi subir des intoxications par des substances initialement présentes dans le substrat. Il peut s'agir de contaminations aux métaux lourds (cuivre, zinc…) qui peuvent se trouver dans les lisiers ou les boues de STEP dû aux médicaments (retrouvés dans les selles et déjections) ou encore aux désinfectants. Ces intoxications entraînent l'inhibition des microorganismes acidogènes, acétogènes et méthanogènes ce qui se traduit par une diminution de la production de biogaz et une accumulation d'AGV, provoquant une baisse de pH et pouvant mener à l'acidose (Delfosse, 2010).

1.11 Conclusion

La méthanisation, ou digestion anaérobie, est un bioprocédé utilisé industriellement pour transformer des déchets organiques en biogaz. Dans le contexte actuel de transition écologique vers des énergies renouvelables et de diminution des gaz à effet de serre, la construction de nouvelles usines de méthanisation est plébiscitée par l'Union Européenne et le Ministère de l'Energie et le secteur est en pleine croissance. A l'échelle industrielle, ce procédé est mis en œuvre dans des digesteurs, souvent réalisés en béton armé, contenant une phase gaz, et une phase liquide/solide où les biodéchets sont digérés par les microorganismes.

Alors que le matériau cimentaire de la phase gaz est souvent protégé par des liners, la phase liquide est au contact du matériau cimentaire. Sa composition est complexe et variable en fonction des substrats intrants à digérer : on y retrouve des métabolites intermédiaires de la digestion tels que les acides gras volatils, l'ammonium, le CO_2 dissous, ou encore les microorganismes eux-mêmes, sous forme planctonique ou sessile. Ces éléments sont tous susceptibles de réagir avec la matrice cimentaire et provoquer des dégradations.

Ainsi, afin de soutenir le développement de la filière de méthanisation, une étude approfondie pour l'amélioration de la durabilité des structures de méthanisation en béton est nécessaire.

2 Les matériaux cimentaires

Le béton est le matériau le plus utilisé pour la fabrication des structures de méthanisation notamment car il est économique, facile à mettre en œuvre et présente de bonnes propriétés d'inertie thermique. C'est un matériau composite alcalin constitué de liant hydraté (la matrice cimentaire) et de granulats, présentant de bonnes caractéristiques mécaniques en compression. La matrice cimentaire est multiphasique et comprend une phase gaz, une phase solide et une phase liquide. Le béton est un milieu poreux dont les vides peuvent être remplis de solution et/ou de gaz et peuvent être connectés avec l'extérieur. C'est un matériau réactif au contact de son environnement, sa réactivité et ses propriétés de transfert sont donc des propriétés majeures déterminant la durabilité des structures en béton de la méthanisation. La composition du béton peut varier grandement en fonction des propriétés physico-chimiques et mécaniques visées : type de liant utilisé, conditions de cure, nature des granulats, ajouts, proportions des différents constituants, etc.

Dans cette partie, les différents types de liants envisagés pour le travail de thèse sont décrits et leurs propriétés sont détaillées. Ils ont été choisis parmi des ciments commerciaux ou des formulations innovantes pouvant présenter une bonne durabilité dans le milieu liquide de la méthanisation.

La chimie des ciments est une chimie des oxydes. La notation cimentière présentée dans le Tableau I - 2 sera utilisée dans la suite du manuscrit.

Tableau I - 2 : Notation cimentaire des oxydes présents dans les matériaux cimentaires

Oxydes	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Na_2O	K_2O	MgO	H_2O	SO_3
Notation cimentaire	C	S	A	F	N	K	M	H	$\bar{S}$

2.1 Constituants de la matrice cimentaire

Le ciment Portland classique ou ordinaire, matériau minéral finement moulu composé de phases anhydres cristallisées et/ou vitreuse, renfermant essentiellement des oxydes de silicium, d'aluminium et de calcium, est un liant hydraulique. Cela signifie que lorsqu'il est gâché avec l'eau, le ciment forme une pâte qui fait prise et durcit par suite de réactions d'hydratation et qui, après durcissement, conserve sa résistance et sa stabilité, même sous l'eau.

Le ciment ordinaire anhydre est constitué de clinker Portland, de sulfate de calcium et éventuellement d'additions telles que les additions calcaires, les laitiers de haut fourneaux, les cendres volantes, les fumées de silice ou les pouzzolanes naturelles.

La norme européenne NF EN 197-1 (AFNOR, 2012) définit 5 classes de ciment courants qui diffèrent par les proportions de leurs constituants. Ils sont constitués d'un mélange de base fait de clinker (95-100 %) et d'additions selon différentes proportions notées A, B et C, ainsi que de constituants secondaires (0-5 %). Du gypse est ajouté en petite quantité pour réguler la prise.

Les différentes classes de ciment sont notées CEM I (ciment Portland), CEM II (Portland composé), CEM III (ciment de haut fourneau), CEM IV (ciment pouzzolanique) et CEM V (ciment composé). Leurs compositions sont détaillées dans la Figure I - 7 (AFNOR, 2012).

Principaux types	Notation des 27 produits (types de ciment courant)		Composition (pourcentage en masse [a])										
			Constituants principaux										Constituants secondaires
			Clinker	Laitier de haut fourneau	Fumée de silice	Pouzzolanes		Cendres volantes		Schiste calciné	Calcaire		
						Naturelle	Naturelle calcinée	Siliceuse	Calcique				
			K	S	D [b]	P	Q	V	W	T	L	LL	
CEM I	Ciment Portland	CEM I	95-100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
CEM II	Ciment Portland au laitier	CEM II/A-S	80-94	6-20	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM II/B-S	65-79	21-35	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
	Ciment Portland à la fumée de silice	CEM II/A-D	90-94	—	6-10	—	—	—	—	—	—	—	0-5
	Ciment Portland à la pouzzolane	CEM II/A-P	80-94	—	—	6-20	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM II/B-P	65-79	—	—	21-35	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM II/A-Q	80-94	—	—	—	6-20	—	—	—	—	—	0-5
		CEM II/B-Q	65-79	—	—	—	21-35	—	—	—	—	—	0-5
	Ciment Portland aux cendres volantes	CEM II/A-V	80-94	—	—	—	—	6-20	—	—	—	—	0-5
		CEM II/B-V	65-79	—	—	—	—	21-35	—	—	—	—	0-5
		CEM II/A-W	80-94	—	—	—	—	—	6-20	—	—	—	0-5
		CEM II/B-W	65-79	—	—	—	—	—	21-35	—	—	—	0-5
	Ciment Portland au schiste calciné	CEM II/A-T	80-94	—	—	—	—	—	—	6-20	—	—	0-5
		CEM II/B-T	65-79	—	—	—	—	—	—	21-35	—	—	0-5
	Ciment Portland au calcaire	CEM II/A-L	80-94	—	—	—	—	—	—	—	6-20	—	0-5
		CEM II/B-L	65-79	—	—	—	—	—	—	—	21-35	—	0-5
		CEM II/A-LL	80-94	—	—	—	—	—	—	—	—	6-20	0-5
		CEM II/B-LL	65-79	—	—	—	—	—	—	—	—	21-35	0-5
	Ciment Portland composé [c]	CEM II/A-M	80-88	<---------- 12-20 ---------->									0-5
		CEM II/B-M	65-79	<---------- 21-35 ---------->									0-5
CEM III	Ciment de haut fourneau	CEM III/A	35-64	36-65	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM III/B	20-34	66-80	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM III/C	5-19	81-95	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
CEM IV	Ciment pouzzolanique [c]	CEM IV/A	65-89	—	<---------- 11-35 ---------->					—	—	—	0-5
		CEM IV/B	45-64	—	<---------- 36-55 ---------->					—	—	—	0-5
CEM V	Ciment composé [c]	CEM V/A	40-64	18-30	—	<-------- 18-30 -------->			—	—	—	—	0-5
		CEM V/B	20-38	31-49	—	<-------- 31-49 -------->			—	—	—	—	0-5

a) *Les valeurs indiquées au tableau se réfèrent à la somme des constituants principaux et secondaires.*

b) *La proportion de fumées de silice est limitée à 10 %.*

c) *Dans les cas des ciments Portland composés CEM II/A-M et CEM II/B-M, des ciments pouzzolaniques CEM IV/A et CEM IV/B et des ciments composés CEM V/A et CEM V/B, les constituants principaux autres que le clinker doivent être déclarés dans la désignation du ciment (voir des exemples à l'Article 8).*

Figure I - 7 : Composition des ciments courants d'après la norme NF EN 197 (AFNOR, 2012)

En plus de ces ciments, il existe aussi des ciments à très faible chaleur d'hydratation ou encore des ciments spéciaux tels que le ciment d'aluminate de calcium.

2.2 Le ciment Portland (type CEM I)

2.2.1 Constitution

Le ciment Portland CEM I est un ciment constitué d'au moins 95 % de clinker. Le clinker Portland est obtenu par calcination (autour de 1450 °C) du cru, mélange composé de quatre oxydes principaux : CaO, SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 et de petites quantités d'autres composés. Ces oxydes proviennent de roches naturelles : le calcaire (80 %) apporte l'oxyde de calcium et les argiles (20 %) fournissent la silice, l'oxyde d'aluminium et l'oxyde de fer. Les marnes quant à elles apportent les 4 oxydes.

Cette réaction à haute température permet aux éléments chimiques de se recombiner pour donner les principaux composés anhydres du clinker Portland :

- Le silicate tricalcique ou alite ($3CaO.SiO_2$), C_3S en écriture cimentaire (de 50 à 70 % du clinker)
- Le silicate bicalcique ou bélite ($2CaO.SiO_2$), C_2S en écriture cimentaire (de 15 à 30 % du clinker)
- L'aluminate tricalcique ($3CaO.Al_2O_3$), C_3A en écriture cimentaire (de 5 à 15 % du clinker)
- L'aluminoferrite tétracalcique ($4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$), C_4AF en notation cimentaire (5 à 10 % du clinker), souvent présent sous la forme brownmillerite

Une petite quantité de sulfate de calcium (environ 5 %) est ajoutée lors du broyage comme régulateur de prise.

2.2.2 Composition chimique

Le Tableau I - 3 (Hewlett, 2003) présente un résumé des données chimiques pour une sélection de ciments Portland.

Tableau I - 3 : Données chimiques pour une sélection de ciments Portland (Hewlett, 2003)

Component	Minimum	Average	Maximum	Number of samples
SiO_2 (%)	18.4	21.02	24.50	284
Fe_2O_3 (%)	0.16	2.85	5.78	284
Al_2O_3 (%)	3.10	5.04	7.56	284
CaO (%)	58.10	64.18	68.00	284
MgO (%)	0.02	1.67	7.10	285
SO_3 (%)	0	2.58	5.35	280
Na_2O (%)	0	0.24	0.78	263
K_2O (%)	0.04	0.70	1.66	280
Equivalent alkali (%)	0.03	0.68	1.24	280
Free lime (%)	0.03	1.243	3.68	132
Chloride (%)	0	0.016	0.047	15
Sr(mg/kg)	0	532	19195	191
Zn(mg/kg)	0	22	321	191
Ti(mg/kg)	0	1059	4196	288
P(mg/kg)	0	389	2139	288
Mn(mg/kg)	0	315	2366	288

On voit ici que le ciment Portland est majoritairement composé d'oxyde de calcium CaO (64 % en moyenne) et possède aussi une part non négligeable d'oxyde de silicium de l'ordre de 21 %, d'oxyde d'aluminium (5 % en moyenne) et 3 % d'oxyde de fer III. Les autres composants sont présents en plus faibles quantités.

2.2.3 Hydratation du ciment Portland

Dès que l'on mélange le ciment à l'eau, le processus d'hydratation est initié.

2.2.3.1 Réactions d'hydratation des silicates tricalcique et bicalcique (C_3S et C_2S)

La réaction d'hydratation des silicates tricalcique C_3S comprend trois réactions simultanées :

- Dissolution des grains de C_3S ayant subi une hydrolyse superficielle

$$Ca_3SiO_5 + 3H_2O \longrightarrow 3Ca^{2+} + {H_2SiO_4}^{2-} + 4OH^-$$

- Sursaturation de la solution vis à vis de la formation de silicates de calcium hydratés (noté C-S-H en notation cimentaire) de stœchiométrie variable.

$$xCa^{2+} + {H_2SiO_4}^{2-} + 2(x-1)OH^- + yH_2O \rightarrow xCaO, SiO_2, yH_2O$$

- Enrichissement de la solution en ions calcium et hydroxyde non consommés par la formation des C-S-H. La solution devient sursaturée en Ca^{2+} et OH^- par rapport à la portlandite $Ca(OH)_2$ qui précipite.

$$Ca^{2+} + 2OH^- \rightarrow Ca(OH)_2$$

La réaction complète est exothermique (entre 500 et 600 J/g) et s'écrit :

$$C_3S + (y + 3 - x)H \rightarrow C_xSH_y + (3 - x)CH$$

L'étude de l'hydratation du C_3S pendant les premières heures montre une forte dissolution du C_3S puis une période dormante qui est suivie par la reprise de la dissolution – précipitation massive. Une hypothèse de longue date est qu'une fine couche de passivation se formant à la surface des grains de ciment réduisait considérablement la vitesse de dissolution de ces particules. La disparition éventuelle

de cette couche rétablissait des taux de dissolution plus élevés au début de la période d'accélération. Cependant, l'importance, voire l'existence de cette couche métastable est remise en question car elle n'est pas directement observées dans la plupart des expériences (Hu, Aboustait, Kim, Ley, Bullard, et al., 2016; Hu, Aboustait, Kim, Ley, Hanan, et al., 2016).

Initialement, il semblerait que la dissolution des grains de C_3S laissent des défauts cristallins en surface des C_3S, appelés etch pits (Hu, Aboustait, Kim, Ley, Bullard, et al., 2016; Juilland et al., 2010; Lasaga & Luttge, 2001), qui augmenteraient la surface réactive des grains et mèneraient à une période d'accélération de la dissolution (Nicoleau & Bertolim, 2016). Lorsque la solution est saturée en Ca et Si, la dissolution s'arrête jusqu'à la précipitation massive de portlandite et C-S-H qui entraîne le gain de résistance de la pâte cimentaire.

L'hydratation des C_2S aboutit aux même produits mais avec une cinétique plus lente, une exothermicité plus faible (250 J/g environ) et une plus faible quantité de portlandite créée (3 fois moins). Parmi les cinq polymorphes du silicate bicalcique, seul le β-C_2S possède des propriétés hydrauliques significatives. Il réagit selon l'équation suivante pour former lui aussi des C-S-H et de la portlandite :

$$C_2S + (y' + 2 - x')H \rightarrow C_{x'}SH_{y'} + (2 - x')CH$$

2.2.3.2 Réaction d'hydratation de l'aluminate tricalcique C_3A

L'hydratation du C_3A, naturellement très réactif, est contrôlée par l'ajout de sulfate de calcium sous forme de gypse ($CaSO_4.2H_2O$), d'hémihydrate ($CaSO_4.½H_2O$) ou d'anhydrite ($CaSO_4$). Cela permet de limiter l'hydratation initiale du C_3A et donc de retarder la structuration de la pâte, appelée fausse prise. Son hydratation va principalement former de l'ettringite (trisulfoaluminate de calcium hydraté de notation cimentaire $C_6AC\bar{S}_3H_{32}$), du monosulfoaluminate de calcium hydraté (de notation cimentaire $C_3AC\bar{S}H_{12}$) et des aluminates de calcium hydratés.

2.2.3.3 Réaction d'hydratation du C_4AF

L'hydratation du C_4AF est comparable à celle du C_3A mais la vitesse de réaction est plus lente, la chaleur dégagée est plus faible et les hydrates formés contiennent du Fe_2O_3.

En présence de sulfates de calcium, les phases hydratées sont les suivantes :

- $C_3(A,F)$, $3CaSO_4$, H_{32} (équivalent à l'ettringite)
- $C_3(A,F)$, $3CaSO_4$, H_{12} (équivalent au monosulfoaluminate)
- $C_3(A,F)$, H_6 (équivalent à l'aluminate de calcium hydraté)

2.2.4 Structure et composition des hydrates

2.2.4.1 Portlandite

La Portlandite $Ca(OH)_2$ ou CH en notation cimentière, aussi appelée hydroxyde de calcium, représente pour un ciment Portland ordinaire, 20 à 25 % du volume de la pâte hydratée.

La dissolution de la portlandite est exothermique et, par conséquent, sa solubilité diminue avec la température (Taylor, 1997). L'équilibre de la solubilité peut s'écrire de la façon suivante :

$$Ca(OH)_2 \leftrightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$$

La solubilité de la portlandite dans l'eau est de l'ordre de 22 $mmol.L^{-1}$ à 25°C, ce qui correspond à un pH de 12,6. La portlandite est la phase la plus soluble de la pâte de ciment hydratée. Par son équilibre de solubilité, elle maintient le pH élevé de la solution interstitielle (Bach, 2010).

2.2.4.2 Silicates de calcium hydratés C-S-H

Les C-S-H constituent la majeure partie de la phase liante du ciment, représentant environ 70 % du volume. Ils sont constitués de particules nanométriques agrégées les unes aux autres, présentant une structure lamellaire (Bach, 2010).

Ce sont des phases nano cristallines, les analyses DRX révèlent une organisation autour de quelques dizaines d'Angströms, composés de silicates mal cristallisés mais non amorphes.

La composition des C-S-H issus de l'hydratation des C_3S et β-C_2S sont des matériaux de composition variable, généralement définie par le rapport CaO/SiO_2 (noté C/S) et H_2O/SiO_2 (noté H/S). L'existence de plusieurs C-S-H, de stœchiométrie, de structure ou de morphologie un peu différentes est postulée pour rendre compte des résultats expérimentaux (Damidot et al., 1995; Damidot & Nonat, 1994; Nonat & Damidot, 1994; Nonat & Lecoq, 1998; Taylor, 1986).

Il est aujourd'hui admis que des éléments extérieurs peuvent être incorporés dans la structure des C-S-H : en présence d'aluminium, des aluminosilicates de calcium hydratés C-A-S-H sont formés. L'incorporation de l'aluminium dans les C-S-H augmente avec la concentration en aluminium en solution (Copeland et al., 1967; L'Hôpital et al., 2015; Lothenbach & Nonat, 2015). De plus, les C-(A-)S-H peuvent sans doute être mélangés avec des Afm (voir §2.2.4.3.1) mal cristallisés.

2.2.4.3 Aluminates hydratés

2.2.4.3.1 Monosulfoaluminates de calcium hydratés

Il existe une série d'aluminates de calcium hydratés regroupés par Taylor (1997) sous le nom générique de phases AFm (Al_2O_3-Fe_2O_3-mono) dont la formule générale est $[Ca_2(Al,Fe)(OH)_6].A.xH_2O$ où A peut être OH^-, Cl^-, ½ SO_4^{2-}, ½ CO_3^{2-}. Les monosulfoaluminates de calcium hydratés en font partie. Les phases AFm se présentent sous la forme de fines plaquettes hexagonales. Ces composés possèdent une structure en feuillets qui dérive de celle de la portlandite par remplacement d'un atome de calcium sur trois par un atome d'aluminium (Bach 2010).

2.2.4.3.2 Ettringite

Elle fait partie des AFt (Alumine Ferrite $CaSO_4$ tri molaire). Elle se présente sous la forme de cristaux aciculaires à base hexagonale. Les atomes d'aluminium sont en coordination octaédrique avec des atomes d'oxygène des groupements hydroxyles. Ces octaèdres s'empilent par les arêtes le long de l'axe c avec trois polyèdres de calcium pour former des colonnes (Bach, 2010). L'ettringite n'est pas stable et se transforme en AFm lorsque le milieu est sous-saturé en soufre. Elle coexiste à l'équilibre thermodynamique avec la portlandite (Larreur-Cayol, 2012).

Le taux de formation et la morphologie de l'ettringite dépendent de la concentration en calcium. La taille et la quantité de cristaux AFt formés diminuent avec un excès de portlandite. L'ettringite se présente sous forme de fines aiguilles (Luo et al., 2019; Ndiaye et al., 2017).

2.2.4.3.3 Aluminates de calcium hydratés C_xAH_y

Les phases stables du système CaO-Al_2O_3-H_2O sont la portlandite (CH), la gibbsite (AH_3) et l'hexahydrate C_3AH_6. Il peut également se former des phases métastables telles que les C_4AH_{19}, le C_2AH_8 et un gel d'alumine.

2.2.4.4 Phases alumino-silicates

Il existe 2 types d'aluminosilicates stables recensés, la gehlenite hydratée C_2ASH_8 et l'hydrogrenat, terme générique pour définir les composés de la phase solide ($C_3(A,F)H_6$ - $C_3(A,F)S_3$).

La gehlenite hydratée est obtenue par hydratation simultanée du C_3S et du C_3A à température ambiante, ou par réaction d'une solution de chaux avec un gel d'aluminosilicate, des pouzzolanes ou des argiles. En général elle coexiste avec des C-S-H ou un hydrogrenat. Sa structure est proche de celle du C_4AH_{13} (Taylor, 1986). En présence de portlandite, la gehlenite hydratée est instable et se transforme en hydrogrenat.

2.2.5 Description du réseau poreux

La porosité initiale est implicitement liée à la quantité d'eau qui est utilisée pour hydrater un ciment, autrement dit du rapport eau/ciment (rapport E/C). Pour des raisons de mise en œuvre, la quantité d'eau introduite dans un béton courant est supérieure à la quantité d'eau stœchiométriquement nécessaire à l'hydratation complète du ciment. Au cours de l'hydratation, les espaces intergranulaires sont comblés par les hydrates. Les vestiges de ces vides forment la porosité capillaire alors que des pores d'une dimension inférieure sont dus à la nature même de certains hydrates.

La porosité est définie comme étant le rapport entre le volume des pores et le volume total de la pâte. Le système poreux dans les pâtes de ciment s'étend entre 1 nm et 10^6 nm, divisés en différentes classes de pores (Van Breugel, 1991) :

- Les pores capillaires (par lesquels pénètrent les agents agressifs si les pores sont interconnectés) dont la taille varie entre 0,1 et 10 µm. C'est la porosité restante entre les différents grains hydratés, initialement occupée par l'eau introduite pour le gâchage.
- Les pores des hydrates, entre 0,1 et 10 nm, qui sont liés à la porosité intrinsèque de certains hydrates et en particulier les C-S-H qui ont une structure lamellaire. La porosité nanométrique comprend aussi bien l'espace interfeuillet des C-S-H que les vides créés par l'empilement parfois irrégulier des lamelles de C-S-H (Guillon, 2004).

Se rajoutent à ces deux familles de pores les vides correspondant à l'air entrainé pendant la mise en œuvre de la pâte, qui ont une taille bien plus importante.

2.2.5.1 Influence de l'âge et du rapport E/C

La porosité des pâtes de ciment et la répartition des pores dépendent du temps. La structuration de la pâte est progressive : avec le temps on observe la diminution des pores capillaires (pores dont le diamètre est supérieur au diamètre critique D_c) et la diminution du volume total des pores. De plus, la porosité ouverte, la porosité capillaire et la taille maximale des pores diminuent avec le rapport E/C.

2.3 Le ciment de haut fourneau – focus sur le CEM III/B

Comme le précise la norme NF EN 197-1 (AFNOR, 2012), le ciment au laitier CEM III/B est un liant contenant 20 à 34 % de clinker et 66 à 80 % de laitier de haut fourneau.

2.3.1 Le laitier granulé de haut fourneau

Le laitier vitrifié moulu de haut fourneau résulte de la trempe du laitier, sous-produit de la fabrication de la fonte. Il s'agit des constituants non-métalliques et/ou non absorbés par la fonte et non gazeux. Lorsque la scorie est refroidie par de puissants jets d'eau, cela forme un produit granulaire fin, essentiellement amorphe appelé laitier granulé de haut fourneau, possédant des propriétés d'hydraulicité latente. Il n'est soluble que dans une eau alcalinisée et son hydratation, très lente, est donc activée par activation alcaline lorsqu'il est employé seul.

La réactivité du laitier est influencée par ses propriétés telles que la quantité de phase vitreuse, la composition chimique, la composition minéralogique, la finesse ou le type d'activation utilisée (Pal et al., 2003).

2.3.2 Caractéristiques physico-chimiques et minéralogiques des laitiers granulés de haut fourneau

Le laitier de haut fourneau est un produit dont la composition chimique est stable dans une même usine, mais peut varier entre les usines. Ils sont constitués en moyenne en France, en masse, de 38 à 46 % d'oxyde de calcium, de 31 à 36 % d'oxyde de silicium, de 10 à 12 % d'oxyde d'aluminium, de 4 à 10 % d'oxyde de magnésium et de faibles quantités d'autres oxydes (TiO_2, Na_2O, SO_3). La formulation cimentaire moyenne de ces laitiers est $C_6M_{1,25}AS_{4,5}$. Les gammes typiques de compositions chimiques de laitiers produits dans le monde sont présentés dans le **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** (Matthes t al., 2018).

Tableau I - 4 : Gammes typiques de compositions chimiques de laitiers granulés de haut fourneau produits dans le monde et dans des régions spécifiques (Matthes et al., 2018)

Paramètres	Min	Max	Amérique du Nord	Amérique Centrale et du Sud	Europe de l'Ouest	Europe de l'Est	Inde, Japon, Australie, RSA
SiO_2 (%)	32	42	34,6 - 39,9	33,5 - 34,8	32,0 - 39,4	33,5 - 41,5	32,6 - 36,9
CaO (%)	35	48	35,3 - 42,8	39,1 - 43,8	34,9 - 44,3	36,9 - 47,5	33,0 - 43,0
Al_2O_3 (%)	6	>19	6,6 - 11,5	10,0 - 13,0	9,5 - 12,5	5,5 - 12,4	10,2 - 19,3
MgO (%)	3	14	7,0 - 13,1	5,9 - 9,9	5,0 - 13,4	2,5 - 11,2	4,9 - 13,8
TiO_2 (%)	0,2	>2	0,3 - 0,8	0,5 - 0,6	0,4 - 1,3	0,2 - 1,3	0,6 - 2,1
Na_2O_{eq} (%)	0,3	1,2	0,3 - 0,8	0,4 - 0,8	0,3 - 1,2	0,6 - 1,1	0,4 - 0,8
SO_3 (%)	1	4	2,0 - 3,0	1,1 - 3,7	2,0 - 4,5	1,6 - 3,8	1,7 - 4,0
CaO/SiO_2	0,9	1,3	0,9 - 1,2	1,1 - 1,3	1,0 - 1,3	0,9 - 1,3	0,9 - 1,3

La structure des laitiers de haut fourneau est essentiellement amorphe mais des phases cristallisées de mellilite (mélange de gehlenite C_2AS et d'akermanite C_2MS_2), de merwinite C_3MS_2 et probablement de monticellite C_3MS_4 sont identifiables sur des proportions de laitier mieux cristallisé (Arabi et al., 2013).

La vitrification des laitiers leur confère des propriétés hydrauliques, c'est-à-dire qu'ils sont, sous certaines conditions, susceptibles de s'hydrater et évoluer vers une forme cristallisée stable, en développant des résistances mécaniques comme le ferait un ciment. Pour être réactif, le laitier doit être vitreux : d'après les normes NF P 98-107 (AFNOR, 2009) et NF EN 15167-1 (AFNOR, 2006a), le laitier de haut fourneau granulé doit avoir au minimum deux tiers de sa masse en laitier vitreux. En réalité, il compte généralement largement plus de 90 % de phase vitreuse. Sa prise hydraulique est exothermique et se produit de façon très progressive, permettant la formation de produits d'hydratation (Houzé, 2013).

2.3.3 Les ciments au laitier de haut fourneau

2.3.3.1 Réaction du laitier en présence de clinker

Pour fabriquer des ciments de type CEM III, du laitier est ajouté au clinker avec d'autres ajouts tels que le sulfate de calcium et d'autres composés minoritaires. Dans ce cas, le clinker joue le rôle d'activant pour le laitier (Kolani, 2012). D'après Roy & Idorn (1982) la dissolution du laitier dans la solution interstitielle se fait grâce aux alcalins libérés lors de l'hydratation du clinker.

Les C-S-H sont les produits principaux d'hydratation des ciments au laitier (W. Chen, 2007). Pour les ciments au laitier, on retrouve les mêmes types de produits d'hydratation que ceux obtenus lors de l'hydratation de laitier seul activé par les alcalins (principalement des C-S-H), ainsi que les produits d'hydratation du ciment Portland (W. Chen, 2007). Cependant, le type d'AFm formé et la stœchiométrie des C-S-H sont différents pour les ciments au laitier (C/S plus faible que pour un ciment Portland) (Kolani, 2012). En effet, la présence de la strätlingite C_2ASH_8 est incompatible avec celle de la Portlandite produite par l'hydratation du clinker.

2.3.3.2 Caractéristiques des hydrates formés en présence de clinker

Richardson & Groves (1992) ont effectué des mesures de rapports molaires C/S et A/S des C-S-H formés par l'hydratation du laitier sur des pâtes de ciment conservés à 20°C jusqu'à une échéance de 14 mois (Tableau I - 5).

Tableau I - 5 : Stœchiométrie des C-S-H formés par l'hydratation (Richardson & Groves, 1992)

% de laitier dans le liant	0	10	25	50	66,7	75	83,3	90	100
C/S	1,76	1,89	1,78	1,55	1,43	1,37	1,38	1,28	1,14
A/S	0,027	0,020	0,032	0,050	0,065	0,065	0,075	0,075	0,095

Les résultats de Richardson & Groves (1992) montrent d'abord une augmentation du rapport C/S entre 0 et 10 % d'ajout de laitier. Le laitier dissout rapidement le calcium de la portlandite produite par le clinker pour former les C-S-H. A partir de 25 % de laitier, les rapports diminuent, traduisant l'épuisement de la portlandite. On passe alors à un régime où les C-S-H des ciments au laitier ont des rapports molaires C/S plus faibles que ceux du ciment portland (W. Chen, 2007). L'évolution du rapport A/S montre que jusqu'à 25 % de laitier et tant qu'il y a de la portlandite, il n'y a pas formation de strätlingite. Elle ne se forme qu'après, lorsque toute la portlandite est épuisée et cela se traduit par l'augmentation des rapports A/S.

De nos jours, les auteurs s'accordent à dire que le produit de réaction principal du laitier est plutôt un gel de C-A-S-H, incluant de l'aluminium (Bernal et al., 2014; Lothenbach et al., 2011; Puertas et al., 2011; Shi & Fernández-Jiménez, 2006).

2.3.3.3 Propriétés des ciments au laitier de haut fourneau

L'ajout de laitier de haut fourneau dans des matrices cimentaires modifie leurs propriétés, que ce soit avantageusement ou désavantageusement.

- Influence sur les propriétés mécaniques

L'utilisation de laitier dans le ciment est connue pour réduire les résistances à jeune âge comparé au ciment Portland et on observe un retard de développement des résistances mécaniques pour le CEM III jusqu'à 28 jours d'hydratation (Van Rompaey, 2006). Cependant, au-delà de 28 jours, la pente des courbes de résistance est plus forte que celles des ciments Portland et les résistances mécaniques obtenues à long terme peuvent être supérieures (Chen, 2007). Une cure d'une durée supérieure à 28 jours est donc intéressante pour développer des résistances mécaniques en compression supérieures ou égales à celles des ciments Portland.

De plus, le développement des résistances des ciments de haut fourneau sont plus sensibles aux températures de cure. En effet, Van Rompaey, (2006) souligne que même si les cinétiques de réactions d'hydratation sont plus lentes lorsque la température diminue, elles le sont d'autant plus pour un ciment au laitier. Plus la teneur en laitier est élevée, plus ces phénomènes sont importants : il existe un consensus

général sur le fait que le gain de résistance mécanique au jeune âge des bétons contenant du laitier est généralement inversement proportionnel au pourcentage de laitier utilisé dans le mélange (Özbay et al., 2016).

- Influence sur le diamètre des pores

Le laitier a une quantité d'hydrates plus faible à jeune âge et cela entraîne un accroissement de la porosité et de la taille des pores aux premiers âges. La réactivité du laitier qui se développe après quelques semaines vient renforcer les effets de l'hydratation du clinker et conduit à long terme à une porosité du même ordre qu'un ciment Portland et à une diminution de la taille des plus gros pores qui sont remplis par des produits d'hydratation (Ollivier & Torrenti, 2008; Perlot et al., 2006). En effet, dans leur étude, Attari et al. (2016) observent qu'après 24 semaines d'hydratation, l'utilisation de laitier entraîne une porosité réduite et une structure de pores plus fine dans le béton. Les propriétés de transfert sont ainsi améliorées (Perlot et al., 2006).

- Influence sur la carbonatation

De manière générale, les bétons au laitier sont plus sensibles à la carbonatation que les bétons à base de ciment Portland, notamment à cause de leur plus faible teneur en portlandite au profit des C-(A-)S-H (Houzé, 2013; Özbay et al., 2016). Cependant, la résistance à la carbonatation des ciments de haut fourneau est influencée par les conditions environnementales et le taux de laitier (Özbay et al., 2016). Les travaux de Osborne (1999) montrent que pour un taux de remplacement de 50 % de laitier, les bétons au laitier ont une résistance à la carbonatation du même ordre que celle d'un béton de ciment Portland. En revanche, pour un taux de remplacement de 70 %, la carbonatation est plus intense, surtout dans un milieu protégé ou sec.

- Influence sur la diffusion des ions

Un béton au laitier a une microstructure plus dense comparée à un béton au ciment Portland du même ratio E/C. C'est pour cela que le taux de diffusion des ions dans les bétons de ciment au laitier est bien plus faible que pour des bétons de ciment Portland. Cette diffusion lente explique aussi la bonne résistance des bétons de ciment au laitier face à l'expansion de la réaction Alcali-Silicate et à l'agression des chlorures (W. Chen, 2007).

2.4 Le ciment d'aluminates de calcium (CAC) ou ciment alumineux

La norme française NF EN 14647 (AFNOR, 2006c) définit le ciment d'aluminates de calcium comme un liant hydraulique, principalement constitué d'aluminate monocalcique (CaO,Al_2O_3), mais aussi d'aluminoferrite de calcium ($Ca_2(Al,Fe)_2O_5$), de silicate bicalcique ($2CaO,SiO_2$) et de silico-aluminate de calcium ou gehlénite ($Ca_2Al(AlSiO_7)$). Sa teneur en alumine, exprimée en Al_2O_3, doit être comprise entre 35 % et 58 % de la masse du ciment produit fini.

Il existe deux catégories distinctes de CAC : ceux riches en fer, dits « noirs », ou ceux à faible teneur en fer, dits « blancs ». Le ciment noir le plus célèbre est le Ciment Fondu. Sa fabrication se fait par fusion, et la bauxite rouge utilisée contient 20 % d'oxyde de fer, lui conférant sa couleur gris/noir. Existent aussi le Secar 51 et le Calcoat, gris clair, ainsi que le Secar 71 qui est blanc (Muller, 2010).

La composition du Ciment Fondu représente bien la composition des ciments alumineux les plus courants en France qui sont en général gris à noir. Ils contiennent environ 40 % d'oxydes Al_2O_3, et autant de CaO,

les éléments mineurs les plus importants sont les oxydes Fe_2O_3 et SiO_2 (Bertron, 2004). Les intervalles de composition des ciments sont fournis au Tableau I - 6.

Tableau I - 6 : Intervalles des compositions des ciments alumineux les plus répandus en France (Bertron, 2004; Scrivener et al., 1999)

Oxydes	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3 + FeO	SiO_2	TiO_2	MgO
Teneurs (%)	36-42	36-42	12-20	3-8	<2	≈1

La phase réactive la plus représentée (40 à 70 %) du ciment d'aluminates de calcium est l'aluminate monocalcique CA ($CaAl_2O_4$) (Muller, 2010; Scrivener et al., 1999). On retrouve aussi de la gehlenite (C_2AS) représentant 20 à 25 % des anhydres, une quantité inférieure à 3 % de mayenite ($C_{12}A_7$), une quantité négligeable de C_2S et quelques composés mineurs comme les C_4AF ou des phases de type pérovskite $CaTiO_3$ qui forment des solutions solides avec les C_4AF. La teneur en alcalins est faible (Muller, 2010).

2.4.1 Mécanisme d'hydratation et de conversion des CAC

Comme pour les ciments ordinaires, le processus général de l'hydratation des CAC se déroule selon des processus de dissolution/précipitation qui créent des phases hydratées. Cependant, au contraire des ciments Portland, la phase anhydre des grains de ciment alumineux disparaît complètement pour entrer en solution et produire des hydrates dont la composition chimique et l'évolution sont très différentes des hydrates des ciments Portland (Muller, 2010). La nucléation des hydrates se produit uniformément au sein de la solution interstitielle conduisant à une répartition homogène des hydrates dans l'espace intergranulaire (Fryda et al., 2008). Le mécanisme d'hydratation des CAC se décompose en trois phases.

Dans un premier temps, quand l'eau rentre en contact avec le ciment alumineux, une dissolution rapide des aluminates de calcium se produit selon l'équation suivante (Oliveira et al., 2009):

$$Ca(AlO_2)_2 + 4\,H_2O \longrightarrow Ca^{2+} + 2Al(OH)_4{}^-$$

Les concentrations en Ca^{2+} et $Al(OH)_4{}^-$ augmentent ainsi dans la solution jusqu'à saturation et la période d'induction, durant laquelle les concentrations en ions restent élevées, commence.

S'ensuit alors une précipitation rapide, massive et homogène des hydrates à partir des germes de C_3AH_6 formés. Le début des réactions favorise la dissolution de nouvelles phases anhydres, entraînant un processus cyclique de dissolution/précipitation jusqu'à ce que les grains anhydres exposés à la solution aient été hydratés (Muller, 2010; Oliveira et al., 2009). Les particules de ciment alumineux ne sont pas entourés d'une barrière diffusionnelle ralentissant l'hydratation, ce qui permet une hydratation rapide des CAC (Fryda et al., 2008).

La nature des hydrates formés est fortement dépendante de la température d'hydratation (Figure I - 8). A basse température (<15°C), le premier hydrate formé est le CAH_{10} de forme hexagonale, à température moyenne, il y a formation de C_2AH_8 (forme hexagonale) et de AH_3 et à haute température (à partir de 70°C) C_3AH_6 et AH_3 sont formés (Scrivener et al., 1999). L'hydroxyde d'aluminium AH_3 existe sous trois formes cristallisées : la nordstrandite, la gibbsite et la bayerite (Renaudin, 1998). Lors de l'hydratation des ciments alumineux, c'est la gibbsite qui cristallise (forme de plaquettes) (Antonovič et al., 2013).

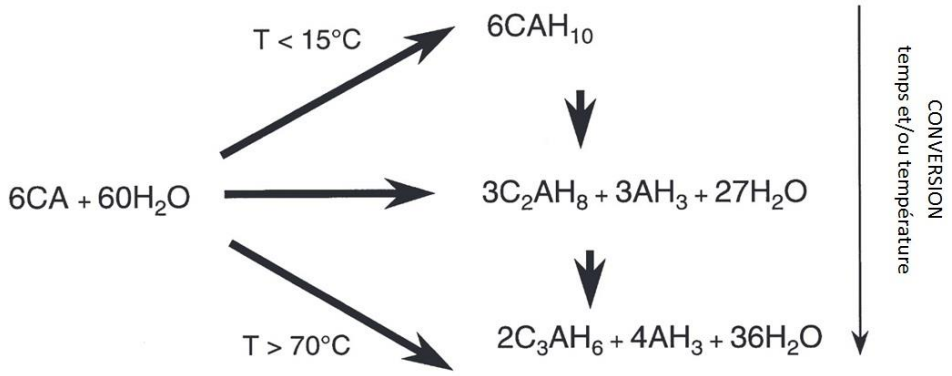


Figure I - 8 : Réactions d'hydratation de l'aluminate monocalcique (Scrivener et al., 1999)

Plus précisément, entre 15 et 27°C, CAH_{10} et C_2AH_8 peuvent coexister avec AH_3. A partir de 27°C, la nucléation des CAH_{10} devient difficile et les produits d'hydratation sont dominés par la formation de C_2AH_8 et AH_3. Enfin, à partir de 50°C, C_3AH_6 se forme (Gosselin, 2009).

Les phases CAH_{10} et C_2AH_8 sont dites métastables et seront inévitablement converties en AH_3 et C_3AH_6 cubiques, dits hydrates stables, avec le temps à un taux dépendant de la température et de l'humidité relative (Scrivener et al., 1999). Ce phénomène est appelé conversion, il consiste en la dissolution des hydrates métastables qui re-précipitent pour former du C_3AH_6. Les réactions de conversions successives sont présentées ci-dessous (Muller, 2010) :

$$2CAH_{10} \rightarrow C_2AH_8 + AH_3 + 9H$$

$$3C_2AH_8 \rightarrow 2C_3AH_6 + AH_3 + 9H$$

Comme la densité des hydrates stables est plus élevée que celles des hydrates métastables, la conversion augmente la porosité de la matrice. En effet, le CAH_{10} occupe initialement 197 cm^3 alors que les hydrates stables de C_3AH_6 n'occupent plus que 93 cm^3 par mole de CA. Cependant, on remarque que de l'eau est libérée lors des réactions. Cette eau permet de continuer l'hydratation des grains de ciment restés anhydres, ce qui remplit la porosité créée. Il n'y a donc aucun retrait du béton durci associé à la conversion (Gosselin, 2009; Muller, 2010; Scrivener et al., 1999).

Il est difficile de former directement des hydrates stables car la formation de la structure cristalline complexe et de grande symétrie nécessite beaucoup d'énergie. C'est la raison pour laquelle, même à des températures supérieures à 90°C, la phase stable est toujours précédée par la formation transitoire de C_2AH_8 métastable. La conversion se produit alors simultanément à l'hydratation primaire. A plus long terme, une fois que beaucoup de C_3AH_6 sont formés, on peut observer la formation directe de C_3AH_6 (Muller, 2010).

La conversion des hydrates des CAC tend toujours vers une constitution finale stable et la conversion est inévitable et irréversible. Cela peut prendre plusieurs dizaines d'années à basse températures mais s'accélère rapidement au fur et à mesure que la température augmente (AFNOR, 2006c; Gosselin, 2009; Muller, 2010).

2.4.2 Propriétés des ciments alumineux

2.4.2.1 Propriétés mécaniques

Les ciments d'aluminates de calcium ont un durcissement rapide, particulièrement lors des 6 premières heures (Kırca et al., 2013), de plus, ils ont longtemps été considérés pour être plus résistants en compression que les ciments Portland à 28 jours (Lange et al., 1997). Cependant, il s'agit là d'une mesure sur des pâtes n'ayant pas subi de conversion. Lorsque la conversion se produit, elle s'accompagne d'une perte en eau, augmentant la porosité de la matrice et diminuant la résistance du matériau (Kırca et al., 2013). La résistance mécanique varie donc dans le temps et avec la température. Pour une cure à température élevée, les phénomènes de conversion apparaissent alors presqu'instantanément, menant à un accroissement continu des résistances mécaniques du matériau (Figure I - 9) (Muller, 2010; Scrivener et al., 1999).

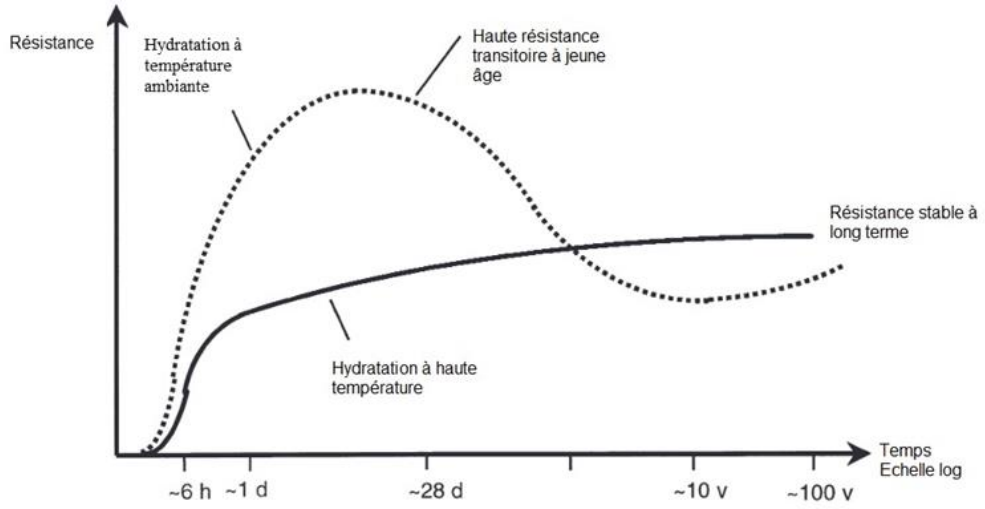


Figure I - 9 : Représentation schématique du développement des résistances pour des ciments alumineux avec un ratio E/C d'environ 0,4 (Scrivener et al., 1999)

La Figure I - 9 permet aussi de mettre en évidence le durcissement rapide des CAC qui atteignent environ 80 % de leur résistance mécanique à 24 heures dans le cas d'une cure à haute température.

En comparaison au ciment Portland, une quantité d'eau plus importante est nécessaire pour hydrater à 100 % un ciment alumineux. Même si le rapport E/C au-dessus duquel il ne reste plus d'anhydres avant conversion se situe vers 0,44 (Fryda et al., 2008), un ratio E/C de 0,4 ou moins est conseillé pour obtenir une bonne durabilité du matériau (Scrivener et al., 1999). Cette limite permet de conserver du ciment anhydre, qui pourra réagir avec l'eau libérée par la conversion et créer de nouveaux hydrates qui combleront de la porosité (Fryda et al., 2008).

2.4.2.2 Réseau poreux

La porosité des CAC dépend, comme pour tout autre ciment, du rapport E/C mais dépend aussi fortement de l'assemblage des hydrates en présence.

Fryda et al. (2008) montrent l'accroissement de la porosité avec le rapport E/C et ce quels que soient les hydrates formés. De plus, la porosité augmente entre l'état « non converti » et l'état « converti », ce qui explique la diminution des résistances mécaniques. Les auteurs soulignent la difficulté de prévoir l'état poreux après conversion en partant de l'état avant conversion car l'accroissement de porosité dépend à

la fois du rapport E/C mais aussi de l'état non converti initial pris en compte avec CAH_{10} ou C_2AH_8+AH_3 qui ont des porosités différentes. Cependant, la relation porosité-rapport E/C d'un CAC encadre celle d'un ciment Portland selon l'état d'hydratation : à même rapport E/C, la porosité d'un CAC avant conversion est plus faible que celle d'un ciment Portland, mais est plus élevée après conversion.

Fryda et al. (2008) ont aussi étudié l'effet de la conversion sur la taille des pores pour un rapport E/C=0,40 (Figure I - 10). Il s'avère qu'une hydratation à faible température, conduisant à la formation de CAH_{10} engendre le comblement des vides et une faible porosité capillaire (correspondant aux pores entre 100 et 1000 nm). Une cure à 50°C a conduit à la formation d'hydrates convertis C_3AH_6 + AH_3 ce qui engendre une forte porosité capillaire. La densité importante de ces hydrates implique une porosité intrinsèque des hydrates très faible.

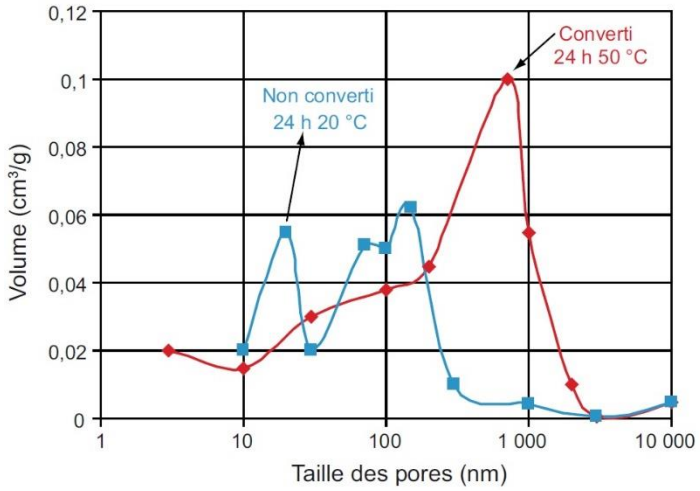


Figure I - 10 : Répartition de la taille des pores d'une pâte de Ciment Fondu de rapport E/C=0,40 (Fryda et al., 2008)

2.4.2.3 Durabilité

Les ciments d'aluminates de calcium ont été élaborés à l'origine pour résister à l'attaque des sulfates (Fryda et al., 2008). En effet, en présence de matrice cimentaire Portland, les sulfates réagissent avec les C_3A et la portlandite pour former du gypse, de l'ettringite et de la thaumasite qui sont des phases expansives. L'idée était donc de créer un nouveau matériau durci qui ne contienne ni C_3A ni $Ca(OH)_2$. Les CAC résistent donc particulièrement bien aux sulfates mais aussi à une grande variété d'agressions chimiques (Muller, 2010). Leur durabilité en milieu acide est supérieure à celle des ciments Portland grâce à des hydrates plus résistants aux acides (Fryda et al., 2008). De plus, une autre hypothèse expliquant la meilleure résistance des matériaux à base de CAC en milieu acide est la plus grande capacité de neutralisation du ciment d'aluminate de calcium. Buvignier et al. (2019) ont mis en évidence une plus faible capacité de neutralisation de la part des CAC comparé à un ciment Portland pour un pH d'environ 10 provoquant la décalcification des phases minéralogiques, mais une bien meilleure capacité de neutralisation pour un pH inférieur à 4. Cela peut s'expliquer par la stabilité de l'alumine hydratée AH_3 jusqu'à des pH d'environ 3,5 (Fryda et al., 2008).

Enfin, il est observé dans la littérature que les matériaux à base de CAC présentent une plus faible colonisation par les microorganismes (Dalod et al., 2014; Govin et al., 2014; Herisson et al., 2014; Lors et al., 2018; Peyre Lavigne et al., 2015; Voegel, Giroudon, et al., 2019), ce qui est favorable pour leur durabilité.

2.5 Les matériaux alcali-activés

Le terme « matériaux alcali-activé » s'applique à une classe de matériaux solides synthétisés par la réaction d'une poudre d'aluminosilicate (calcique) avec une solution alcaline. La première utilisation d'alcalins dans les matériaux cimentaires date des années 1930, quand Kuhl étudia la prise de mélanges de laitier et de potasse. La première étude expérimentale significative a été entreprise par Purdon en 1940 (1940) sur des ciments sans clinker constitués de laitier et de soude (Shi et al., 2006).

2.5.1 Activateurs alcalins

En général, on utilise des alcalins caustiques ou des sels caustiques pour l'activation alcaline des ciments alcali-activés. Parmi tous les activateurs, les plus utilisés, de par leur disponibilité et leur coût, sont la soude caustique (NaOH), le silicate de sodium ($Na_2O.nSiO_2$) et dans une moindre mesure le carbonate de sodium (Na_2CO_3) (Jacquemot, 2014; Shi et al., 2006). Il existe aussi des activations à base de potassium.

- La soude caustique NaOH

L'hydroxyde de calcium, aussi appelé soude caustique ou soude, est un solide ionique de formule NaOH. C'est un produit chimique très courant, très soluble dans l'eau, formé par électrolyse du chlorure de sodium NaCl. C'est un produit irritant et très corrosif pour la peau, les yeux, les voies respiratoires et digestives, qui doit être manipulé avec précautions, notamment en utilisant des gants et des lunettes de protection (Jacquemot, 2014).

- Le silicate de sodium

On appelle silicate de sodium (« waterglass » en anglais) tous les composés de formule $Na_2O.nSiO_2$. Les silicates de sodium disponibles dans le commerce ont un module *n* compris entre 1,60 et 3,85, sont liquides et assez visqueux (Jacquemot, 2014).

La production de silicate de sodium a un impact environnemental particulièrement élevé en termes d'émissions de CO_2 et de pollution de l'eau. Afin de minimiser ces effets négatifs, les entreprises impliquées dans la production de silicate de sodium peuvent utiliser des processus alternatifs, comme le processus hydrothermal, présenté comme moins nuisible pour l'environnement (Pouhet, 2015). Ce produit est peu disponible en France.

- Carbonate de sodium

Le carbonate de sodium (« soda ash » en anglais) est un sel de sodium de l'acide carbonique. Il s'agit d'un composé chimique très courant, de formule Na_2CO_3 (Jacquemot, 2014). Le carbonate de sodium peut être obtenu à partir de sources naturelles ou bien à partir d'un processus industriel (Shi et al., 2006). Le carbonate de sodium a pour avantage d'être moins cher, plus disponible et plus facile d'utilisation (pH moins élevé) que le silicate de sodium.

2.5.2 Le métakaolin alcali-activé (géopolymère à base de métakaolin)

Le terme "géopolymère", inventé dans les années 1970 par le scientifique et ingénieur français Joseph Davidovits, représente une sous-partie des matériaux alcali-activés, limitée à l'utilisation de poudre d'aluminosilicate ayant une faible teneur en calcium, par exemple les cendres volantes de charbon ou le métakaolin (Pouhet, 2015).

2.5.2.1 Géopolymères et géopolymérisation

La terminologie « géopolymère » désigne les polymères inorganiques aluminosilicates, produits de l'activation d'un solide aluminosilicate par une solution d'hydroxyde alcalin (Duxson et al., 2007). Ces matériaux sont faits d'unités tétraédriques de SiO_4 et AlO_4 en alternance, reliées par les atomes d'oxygène qu'elles partagent. Davidovits (1994) a proposé une nomenclature chimique pour ces polymères qu'il appelle poly(sialates), où « sialate » est une abréviation de silico-oxo-aluminate.

Afin d'équilibrer la charge négative due aux ions $Al(OH)_4^-$, des ions chargés positivement (Na^+, K^+, Li^+, Ca^{2+}, Ba^{2+}, NH_4^+, H_3O^+) sont présents dans les cavités de maille (Davidovits, 1994), comme le montre la structure proposée par Barbosa et al. (2000) (Figure I - 11). On y voit aussi la présence d'eau non liée. L'eau est absolument nécessaire à la polymérisation, notamment pour faciliter le mélange mais aussi pour permettre le transport ionique.

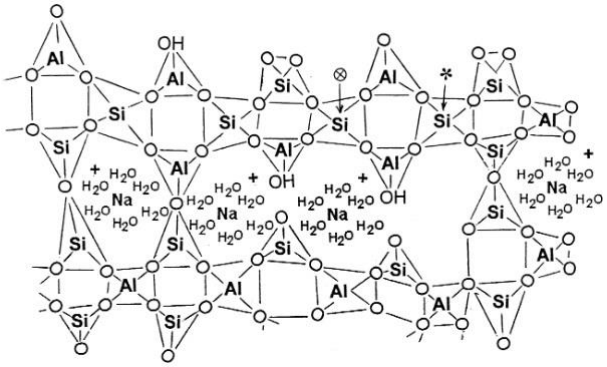


Figure I - 11 : Structure semi-schématique pour les polymères polysialates proposée par Barbosa et al. (2000)

Le mécanisme de géopolymérisation a été étudié par plusieurs auteurs notamment dans les années 1950 (Glukhovsky, 1959) et 2000 (Fernández-Carrasco et al., 2008; van Deventer et al., 2007) qui ont permis à Duxson et al. (2007) de publier un modèle conceptuel de la géopolymérisation (Figure I - 12).

Xu & Van Deventer (2000) ont divisé la géopolymérisation en trois étapes, qui se déroulent simultanément et qui sont partiellement réversibles :

- La dissolution de la source aluminosilicate qui forme les précurseurs réactifs $Si(OH)_4$ et $Al(OH)^{4-}$
- La restructuration et le réarrangement des précurseurs aluminosilicates en un état plus stable
- La gélification/polycondensation : polymérisation et précipitation du système, i.e. la condensation des mono silicates et mono aluminates qui forment les groupes Si-O-Si (liaison siloxo) et Si-O-Al (liaison sialate).

Comme le montre Pouhet (2015), la géopolymérisation d'un mortier produit bien moins de chaleur que l'hydratation d'un mortier de CEM I. Cette faible chaleur de réaction est un avantage puisque les températures trop élevées peuvent parfois endommager les matériaux cimentaires. De plus, cela s'accompagne ici d'une réactivité assez bonne puisque d'après l'auteure, il faut environ 7 jours pour que la majeure partie du métakaolin réagisse, ce qui permet la réduction du temps de cure à 7 jours au lieu des 28 jours généralement utilisés pour les matériaux cimentaires.

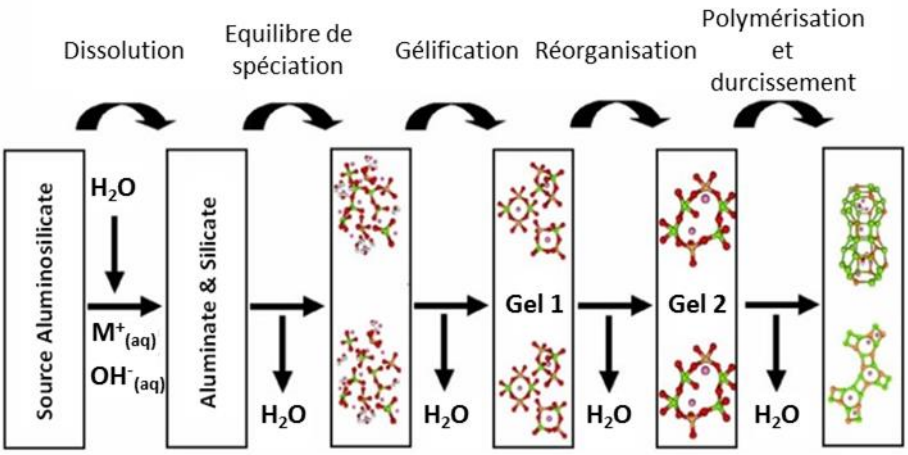


Figure I - 12 : Modèle conceptuel de la géopolymérisation (Duxson et al., 2007)

2.5.2.2 Matériaux pour la fabrication de géopolymères

Les matériaux les plus communément utilisés pour la géopolymérisation sont les argiles calcinées et les cendres volantes de charbon (J. L. Provis & van Deventer, 2009). Chacun possède des teneurs massiques de SiO_2 et Al_2O_3 différentes et une très faible teneur en CaO (Pouhet, 2015).

En plus de la source aluminosilicate, un activateur chimique est nécessaire afin d'initier la réaction de géopolymérisation. La solution d'activation est un élément essentiel dans le processus car c'est cette solution qui, selon sa quantité et sa concentration, va apporter les alcalins nécessaires à la réaction et qui déterminera la structure finale du matériau curé (Duxson et al., 2007). La plupart du temps, les matériaux aluminosilicates sont activés par une solution d'hydroxydes alcalins ou de silicates pour des pH élevés (Pouhet, 2015).

Dans cette étude, nous utiliserons un géopolymère à base de métakaolin et une solution de silicate de sodium pour l'activation, comme dans le travail de thèse de Pouhet (2015).

i. Le métakaolin

Le métakaolin résulte de la calcination d'une argile, la kaolinite, associée à différents minéraux (phyllosilicates, quartz, oxydes de fer) en proportions variables suivant les gisements. Il est obtenu soit par calcination broyage soit broyage calcination dans des unités de production à fours rotatifs, à plateaux ou par calcination dite « flash », par exemple. Il est essentiellement composé de particules de silicate d'alumine amorphe.

Dans cette étude, nous utiliserons un métakaolin obtenu par calcination flash où les particules de kaolinite sont transformées à une température d'environ 700°C en passant près d'une flamme pendant quelques dixièmes de secondes. Ce processus est plus rapide et consomme moins d'énergie que d'autres méthodes de production de métakaolin (Pouhet, 2015). De plus, ce matériau est caractérisé par un niveau relativement élevé d'impuretés (San Nicolas et al., 2013) avec 45 % de quartz comme le montre l'identification par diffraction de rayons-X de la Figure I - 13.

Les particules de métakaolin « pur » sont des particules hexagonales très fines de quelques nanomètres d'épaisseur et d'un diamètre compris en 10 et 100 nm.

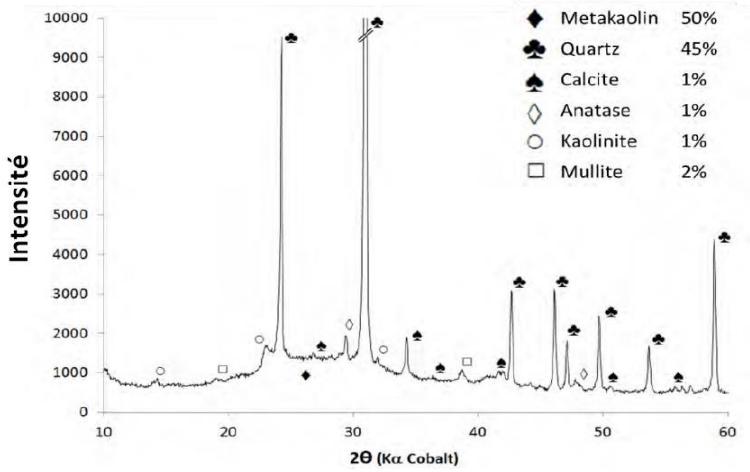


Figure I - 13 : Analyse par Diffraction au rayon-X du métakaolin par calcination flash avec quantification des phases Rietveld (% massique) (Pouhet, 2015)

La composition chimique du matériau a été obtenue par analyse ICP (Pouhet, 2015) et présente la teneur massique en oxydes du métakaolin (Tableau I - 7). Les résultats montrent une large teneur en silice comparée à la teneur en aluminium, alors que le ratio molaire SiO_2/Al_2O_3 de la kaolinite est d'environ 2. La forte teneur en silice s'explique par la présence d'une grande quantité d'impuretés et notamment le quartz dans le matériau.

Tableau I - 7 : Composition chimique du métakaolin (% massique) (Pouhet, 2015)

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	MnO	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	TiO_2	SO_3	Perte au feu
Métakaolin	68,10	24,10	0,91	0,22	-	3,73	0,35	0,08	1,14	0,03	1,83

Si l'on prend uniquement en compte la silice et l'alumine amorphes, c'est-à-dire ne provenant pas du quartz ou des autres phases cristallisées, on s'intéresse alors seulement aux teneurs en silice et en alumine du métakaolin, qui seront considérées pour la formation du géopolymère. On obtient alors SiO_2=29 % et Al_2O_3=24 %.

2.5.2.2.1 Le silicate de sodium

La solution d'activation utilisée est une solution de silicate de sodium industrielle dont les caractéristiques sont détaillées dans le Tableau I - 8.

Tableau I - 8 : Ratio molaire, composition massique et gravité spécifique de la solution de silicate de sodium (Pouhet, 2015)

Solution de silicate de sodium	Ratio molaire SiO_2/Na_2O	% SiO_2 (% massique)	% Na_2O (% massique)	% H_2O (% massique)	Masse volumique ($kg.m^{-3}$)
Wg1.7	1,7	27,5 %	16,9 %	55,6 %	1550

2.5.2.3 Formulation et performances mécaniques

La formulation des géopolymères, à savoir les quantités de silice, d'aluminium et d'alcalins apportées au mélange par les matériaux, est exprimée grâce à trois rapports molaires (Pouhet, 2015) : SiO_2/Al_2O_3 ; Na_2O/Al_2O_3 et H_2O/ Na_2O.

Afin de formuler le métakaolin alcali-activé (MKAA) et de fixer ces rapports molaires, quatre matières premières sont utilisées (Figure I - 14). Le métakaolin apporte la silice et l'aluminium avec un rapport molaire SiO_2/Na_2O fixe. La solution de silicate de sodium apporte la silice, la soude et de l'eau dans des proportions connues et fixes. La soude et l'eau permettent chacune la variation d'un seul composé, respectivement Na_2O et H_2O (Pouhet, 2015).

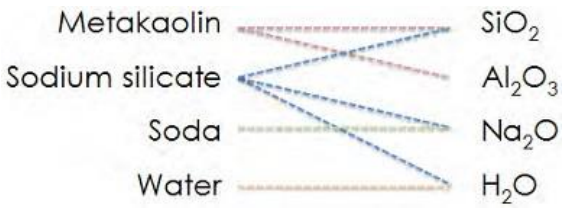


Figure I - 14 : Origines des composés du géopolymères (Pouhet, 2015)

Les caractéristiques des géopolymères sont fortement influencées selon les rapports molaires utilisés, notamment la résistance mécanique (Figure I - 15).

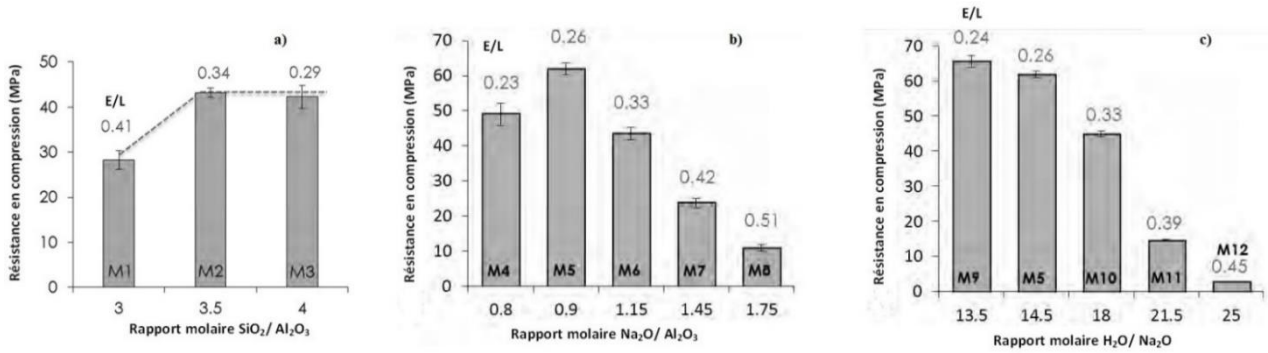


Figure I - 15 : Résistance mécanique en compression de mortiers de MKAA à 7 jours, avec E/L le rapport eau/liant (Pouhet, 2015) – a) en fonction de différents ratios molaires SiO_2/Al_2O_3 – b) en fonction de différents rapports molaires Na_2O/Al_2O_3 (avec SiO_2/Al_2O_3 = 3,6 et un rapport métakaolin/sable=0,33) – c) en fonction de différents rapports molaires H_2O/Na_2O (avec SiO_2/Al_2O_3 = 3,6 et un rapport métakaolin/sable=0,33)

Afin d'obtenir un matériau fabriqué de manière optimale, avec la meilleure résistance en compression possible à 7 jours, la formulation suivante a été choisie par Pouhet (2015) dans sa thèse pour le MKAA et sera aussi utilisée dans le cadre de cette étude :

$$\frac{SiO_2}{Al_2O_3} = 3{,}6\ ;\ \frac{Na_2O}{Al_2O_3} = 0{,}9\ ;\ \frac{H_2O}{Na_2O} = 14{,}5$$

Les résistances obtenues avec ce mélange sont ainsi comparables à celles d'un ciment Portland CEM I 52,5.

La composition minéralogique du géopolymère (MKAA) ainsi créé a été quantifiée par analyse Rietveld par Pouhet (2015) et les résultats sont comparés à la composition minéralogique du métakaolin seul dans le Tableau I - 9.

Tableau I - 9 : Quantification Rietveld des composés cristallisés du métakaolin seul et du géopolymère (MKAA), en pourcentages massiques (Pouhet, 2015)

Composants	Quartz	Mullite	Calcite	Anatase	Kaolinite
Métakaolin	45 %	2 %	1 %	1 %	1 %
Géopolymère	32 %	1 %	0,8 %	0,5 %	0,3 %

2.5.2.4 Eau dans le géopolymère

L'étude de Pouhet (2015) a permis de mettre en avant que, pour une température de séchage de 105°C, 90 % de l'eau initialement introduite dans le mélange est évaporée. Cela signifie donc que l'eau utilisée pour former le géopolymère ne réagit pas avec les différents matériaux pour former des hydrates, comme c'est le cas pour les matériaux cimentaires. Cela confirme la représentation schématique de Barbosa et al. (2000) où l'eau n'est pas liée à la structure (Figure I - 11).

2.5.2.5 Microstructure et réseau poreux

Une analyse de MIP a été effectuée par Pouhet (2015) sur le géopolymère utilisé dans son étude et sur un CEM I 52,5 présentant la même classe de résistance (Figure I - 16 a). Les résultats montrent une grande différence dans la structure des pores puisque, dans le géopolymère, 95 % du mercure s'est introduit dans des pores de diamètre compris entre 7 et 20 nm ce qui montre une distribution très homogène du diamètre des pores accessibles. Au contraire, pour le CEM I 52,5, 73 % du mercure s'est introduit dans des pores de diamètre compris entre 20 et 80 nm et 21 % s'est introduit dans des pores de diamètre entre 7 et 20 nm ce qui montre une distribution du diamètre des pores accessibles plus segmentée.

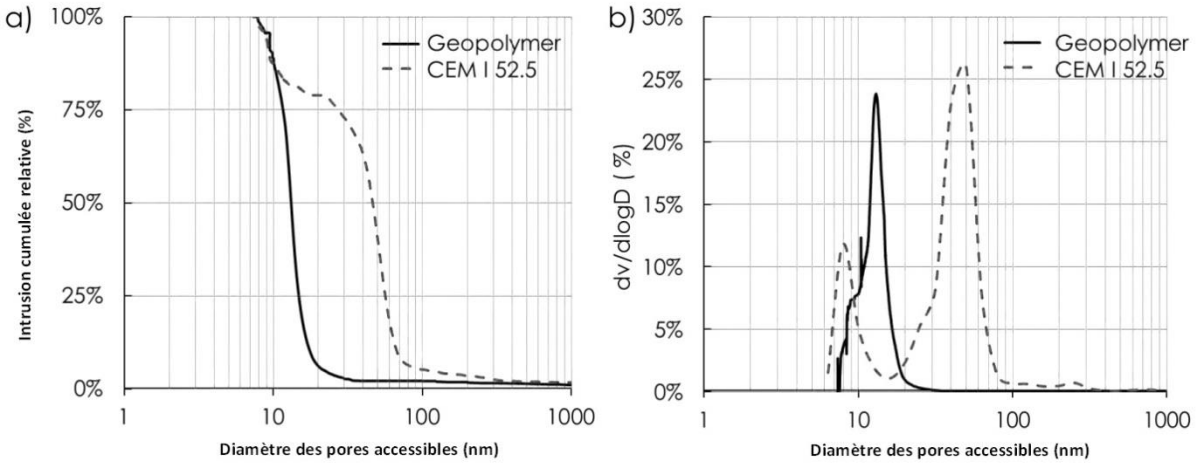


Figure I - 16 : Comparaison de (a) l'intrusion cumulée par analyse MIP et de (b) la distribution de la taille des pores du géopolymère (MKAA) et d'une pâte de ciment CEM I 52,5 (Pouhet, 2015)

Ceci se traduit sur la Figure I - 16 b par l'unique pic centré à 15 nm pour le métakaolin alors que la pâte de ciment CEM I présente deux populations, une fine et une plus grossière, respectivement centrées sur 8 nm et 50 nm, représentant un réseau poreux bimodal (Pouhet, 2015).

Le réseau poreux monomodal des polymères a déjà été observé précédemment dans la littérature, notamment par Boher (2012). L'auteur relève une répartition en taille des pores quasi monomodale pour différentes formulations de géopolymères dans la gamme de pores 20 nm – 1,5 nm, avec une proportion de volume total de mercure introduit correspondant au pic de porosité s'échelonnant entre 82 % et 90 % de la porosité totale.

2.5.2.6 Durabilité

D'après Duan et al. (2015), qui ont étudié la microstructure et la durabilité d'un géopolymère à base de cendres volantes et de métakaolin après exposition à haute température et à l'acide, le géopolymère présente une microstructure plus dense qu'un ciment Portland. Les résultats indiquent que le géopolymère présente des pertes de résistance et de masse inférieures à celles d'un ciment Portland quand ils sont exposés à des températures élevées et aux acides. Des essais de sorption ont montré que le géopolymère présente une perméabilité plus faible.

Dans son étude, Pouhet (2015) conclut que les risques de corrosion par carbonatation sur les géopolymères à base de métakaolin sont négligeables car le pH de la solution interstitielle dépassait toujours 9 après 365 jours. Cependant, ce géopolymère a tendance à former des cristaux de carbonate de sodium à sa surface et la croissance de cette efflorescence est rapide et dense.

2.5.3 Les laitiers alcali-activés (ciments AAS pour alkali-activated slags cements)

Suite à la découverte en 1981 des géopolymères par Davidovits, les recherches sur le sujet de l'activation alcaline se sont multipliées. Les AAS ont été développés et commercialisés dans de nombreuses régions du monde comme une alternative à haute performance du ciment Portland, avec une empreinte environnementale réduite (Shi et al., 2006). Depuis les années 1970, et particulièrement depuis les années 1990, un grand nombre d'études a été mené sur le sujet de l'activation alcaline et ont permis une meilleure connaissance de ces systèmes (Jacquemot, 2014).

2.5.3.1 Hydratation

Les réactions d'hydratation du laitier sont des réactions de dissolution du verre par attaque hydroxylique (OH^-), contrairement à l'hydratation du clinker qui se déroule suivant une attaque hydrolytique (H_2O) (Van Rompaey, 2006). Seul, pour faire prise, le laitier vitrifié a donc besoin d'un agent d'addition appelé activant. Selon Dron (1984), l'activant joue essentiellement deux rôles :

- Le passage en solution du laitier dans le liquide interstitiel qui nécessite un pH supérieur ou égal à 12 ;
- La formation de composés hydratés dont la composition globale est plus riche en chaux que ne l'est le laitier à l'origine. Un apport en calcium est donc nécessaire pour maintenir un pH supérieur au seuil d'attaque.

Plusieurs auteurs ont consacré leurs travaux à l'identification des produits d'hydratation du laitier. Le principal produit de l'hydratation est le C-S-H, mais d'autres produits peuvent aussi se former en fonction de la composition chimique du laitier, de la durée et de la température de cure, et de de l'activateur utilisé (Kolani, 2012; S.-D. Wang & Scrivener, 1995). Chen (2007) a recensé les différents produits identifiés dans la littérature. Il s'agit principalement des hydrates suivants :

- Le C-S-H

C'est le produit d'hydratation le plus abondamment observé pour les ciments au laitier. Son ratio molaire C/S (environ 1,0-1,1) est généralement plus faible que pour les pâtes de ciment Portland. Le C-S-H produit par le laitier est très amorphe et contient une grande quantité d'alumine (Kolani, 2012), on peut donc utiliser la notation C-A-S-H. De plus, les C-A-S-H existent sous forme cristallisée de manière plus marquée dans les laitiers alcali-activés que dans les ciments ordinaires Portland hydratés.

- L'hydrotalcite (M_5AH_{13})

C'est un produit riche en magnésie et alumine, qui est intimement mélangé avec le C-S-H dans les pâtes à base de laitier. Le rapport M/A de l'hydrotalcite peut varier entre 3,8 et 8,7 (Kolani, 2012).

- Autres hydrates

Grâce à une analyse thermo gravimétrique, on peut mettre en évidence la présence d'AFm. Ils sont identifiés comme étant soit de l'aluminate tétracalcique hydraté (C_4AH_{13}) soit de la strätlingite (C_2ASH_8),

soit les deux simultanément. Le premier se forme dans les laitiers pauvres en alumine et riches en chaux alors que le second se forme en présence de laitier riche en aluminium et pauvre en magnésium (Kolani, 2012).

Chen (2007) recense aussi la présence d'hydrogrenat ($C_6AFS_2H_8$), riche en fer et en aluminium.

Même si à long terme les produits formés sont similaires pour les différents types d'activateurs, des spécificités peuvent être notées :

- Dans le cas d'une activation à la soude, qui confère un pH élevé, les phases formées sont l'aluminate tétracalcique hydraté C_4AH_{13}, le silicate de calcium hydraté et un alumino-silicate de calcium hydraté C_2ASH_8 (Dron, 1974) ;
- Dans le cas d'une activation par le silicate de sodium, le C-S-H est accompagné de C_4AH_{13} (Jacquemot, 2014) ;
- Les C-S-H sont plus cristallisés lors de l'activation par la soude caustique que par le silicate de calcium (S.-D. Wang & Scrivener, 1995). De plus, le ratio Ca/Si est plus faible dans le cas d'une activation au silicate de sodium (C/S=0,75) que pour une activation à la soude (C/S=0,9) alors que le ratio est d'environ 1,1 pour du laitier anhydre (Puertas et al., 2004) ;
- Dans le cas d'une activation par le carbonate de sodium, un mécanisme de réaction est proposé par Xu et al. (2008) qui ont expertisé des bétons de laitier activés par du carbonate de sodium datant d'entre 1964 et 1982 dans l'ex Union Soviétique. Le premier produit de l'activation d'une pâte de laitier par du carbonate de sodium serait du carbonate de calcium $CaCO_3$, qui permettrait la formation des C-S-H selon l'équation suivante :

$$Na_2CO_3 + laitier \rightarrow CaCO_3 + 2Na^+ + SiO_{2\ dissout} \rightarrow C-S-H + Na_2CO_3$$

  Cependant, la quantité importante d'aluminates dans le précurseur et le sodium de l'activateur modifient la structure des C-S-H. Ainsi, les laitiers activés aux carbonates formeraient plutôt des gels de C-(N)-A-S-H et N-A-S-(H), des phases de type AFm mais aussi des carbonates de calcium (calcite, vatérite, calcite) et on retrouve à long terme majoritairement les C-N-A-S-H et la strätlingite ($2CaO.SiO_2.Al_2O_3.8H_2O$) (Myers et al., 2017).
  Dans leur étude, Bernal et al. (2015) détaillent les étapes d'hydratation du laitier activé aux carbonates. Dans un premier temps, les ions CO_3^{2-} apportés par l'activateur alcalin sont consommés pour la formation de carbonates $CaCO_3$ (les Ca^{2+} proviennent de la dissolution partielle du laitier) mais aussi de gaylussite $Na_2Ca(CO_3)_2$ métastable. La solution devient alors saturée en Si et Al ce qui mène à la formation de zéolite NaA ($Na_{12}Si_{12}Al_{12}O_{48}.18H_2O$). Après quelques jours, quand les CO_3^{2-} sont consommés, les mécanismes de réaction sont similaires à ceux d'un activateur type NaOH / Na_2SiO_3 : la zéolite NaA et la gaylussite sont consommées (totalement après 45 jours) et le système contient alors de l'hydrotalcite ($Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16}.5H_2O$), des C-A-S-H et de la zéolite $CaAl_2Si_7O_{18}$ (produit de réaction secondaire). Après 180 jours, le système devient majoritairement hydrotalcite et C-A-S-H. On observe au cours du temps une augmentation de la quantité de C-A-S-H, de la résistance mécanique et de la tortuosité ainsi qu'une diminution de la porosité.

2.5.3.2 Propriétés et durabilité

Même si les propriétés des laitiers alcali-activés varient en fonction de plusieurs paramètres comme la nature du laitier et de l'activateur, le dosage en activeur, le ratio eau/laitier, la température de cure ou encore la finesse du laitier, les matériaux AAS présentent une résistance mécanique plus élevée et une meilleure durabilité face aux agressions chimiques que le ciment Portland (Shi et al., 1991).

L'activation par le silicate de sodium permet souvent d'atteindre les meilleures performances mécaniques (Figure I - 17) (Jacquemot, 2014). C'est d'ailleurs cet activateur qui est le plus étudié dans la littérature, notamment pour les études portant sur la durabilité.

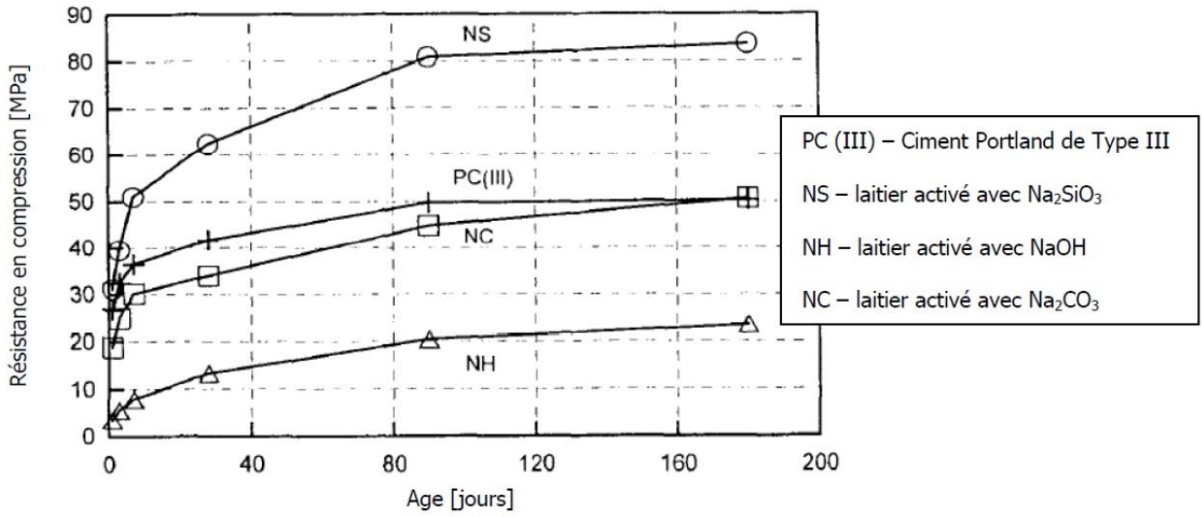


Figure I - 17 : Développement des résistances en compression de mortiers de laitier activé (Shi, 1996)

D'après Shi et al. (2006), dans des conditions humides, les laitiers activés présentent une meilleure résistance aux environnements acides, aux sulfates et aux chlorures que le ciment Portland, notamment grâce à une faible perméabilité à l'air. Cependant, comme les ciments au laitier, les AAS peuvent se carbonater plus vite que du ciment Portland.

2.6 Synthèse

La synthèse des caractéristiques des matériaux étudiés, notamment en termes de compositions chimique et minéralogique, est présentée dans le Tableau I - 10.

Tableau I - 10 : Synthèse des compositions des différents matériaux étudiés

	CEM I	CEM III/B	CAC	MKAA	AAS
Matières premières principales	**Clinker** (CaO, SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3)	**Clinker** (CaO, SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3) **Laitier** (CaO, SiO_2, Al_2O_3, MgO)	**Aluminate monocalcique** **Aluminoferrite de calcium** **Silicate bicalcique** **Gehlénite** (Al_2O_3, CaO, Fe_2O_3, SiO_2, TiO_2)	**Métakaolin** (SiO_2, Al_2O_3) **Silicate de sodium** (SiO_2, Na_2O)	**Laitier** (CaO, SiO_2, Al_2O_3, MgO) **Carbonate de sodium** (CaO, Na_2O)
Composition chimique des liants anhydres	CaO SiO_2 Al_2O_3	CaO SiO_2 Al_2O_3	CaO SiO_2 Al_2O_3	CaO SiO_2 Al_2O_3	CaO SiO_2 Al_2O_3
Composition minéralogique des pâtes (phases principales)	CH, C-(A-)S-H, AFm, AFt, C_3S, C_2S, C_4AF	C-(A-)S-H, AFm, AFt, Hydrotalcite, C_3S, C_2S, C_4AF, laitier	C_3AH_6, AH_3, C_2AS, $C_{12}A_7$, C_2AH_8, CA	Quartz, Kaolinite, Anatase, Calcite, Mullite, Métakaolin	Carbonates, hydrotalcite, C-(N-)A-S-H
Amorphe / cristallisé	Principalement **cristallisé** (sauf les C-A-S-H)	Phases **cristallisées** et phases **amorphes** (laitier, C-A-S-H)	**Cristallisé**	Principalement **amorphe** (65 %)	Principalement **amorphe**

3 MECANISMES DE DEGRADATION DES MATRICES CIMENTAIRES PAR LES AGENTS AGRESSIFS DU MILIEU LIQUIDE DE LA METHANISATION

*La première partie de ce chapitre a permis de mettre en évidence des milieux complexes à la composition variée, contenant plusieurs agents potentiellement agressifs pour le béton. Le milieu liquide de la méthanisation est notamment riche en acides gras volatils, en ammonium, en dioxyde de carbone dissous et en autres ions agressifs tels que le magnésium ou le phosphate (Figure I - 18). De plus, la présence des microorganismes pouvant s'organiser sous forme de biofilm à la surface du béton est susceptible d'induire une action spécifique sur le béton. Ces composés agressifs ont des effets ind*ividuels propres sur les bétons.

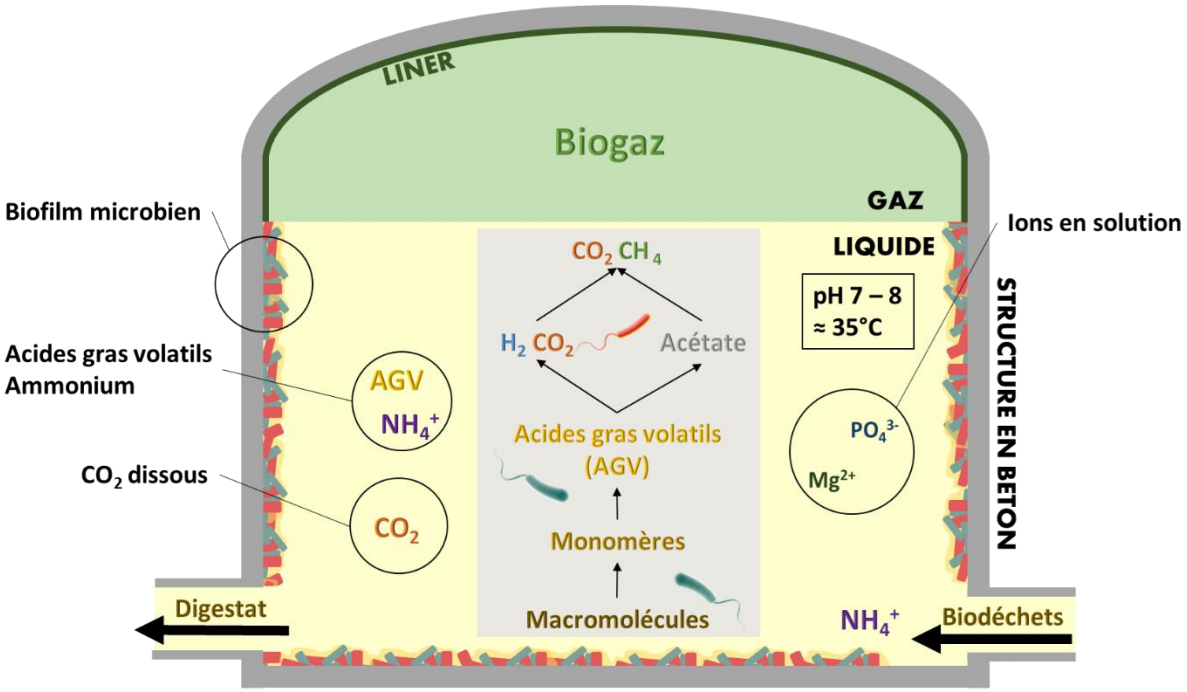


Figure I - 18 : Milieu complexe et multi-composants de la méthanisation comprenant des agents identifiés comme pouvant être agressifs pour la structure en béton, adapté de Voegel et al. (2019)

Cette partie recensera les informations disponibles dans la littérature sur la biodétérioration des matériaux cimentaires en conditions de méthanisation. Il n'y a à ce jour que deux études dans la littérature sur les milieux complets de la digestion anaérobie (Koenig & Dehn, 2016; Voegel, 2017)*. Etant donné la complexité et la variabilité des compositions des milieux, il est donc à ce jour impossible de prédire l'agressivité des milieux réels pour toutes les situations et dans le temps. L'approche consistera donc à considérer l'effet des composés agressifs pris séparément puis l'influence des milieux réels complets à travers l'étude des différents travaux déjà publiés dans la littérature.*

3.1 Introduction – Mécanismes de dégradation

La dégradation du béton en milieu chimique résulte principalement de réactions de dissolution/précipitation qui se produisent lorsque les composés agressifs sont en contact et réagissent avec les hydrates de la matrice cimentaires, provoquant la dissolution de ces phases et la précipitation

éventuelle de nouvelles phases, nocives ou non. Ces phénomènes sont régis par des équilibres thermodynamiques (Escadeillas & Hornain, 2008).

L'eau est essentielle aux agressions chimiques du béton par les composés exogènes, i.e. issus de son environnement. Elle est d'une part le vecteur des ions agressifs et de leurs produits agressifs au sein du réseau poreux, et d'autre part à l'origine du renouvellement de la solution interstitielle, agissant comme un solvant et participant aux réactions chimiques, permettant aux phénomènes de dissolution/précipitation de se produire (Bertron, 2013; Escadeillas & Hornain, 2008). L'eau agissant comme un solvant polaire, les interactions fortes entre les dipôles de l'eau et les ions d'un composé ionique entraînent la dissolution et la dissociation plus ou moins complète du composé ionique. Cette dissociation est quasi-totale pour les sels mais n'est que partielle pour les acides faibles par exemple. La dissociation sera totale pour un acide fort.

Ces réactions interviennent d'abord à l'extérieur et progressent vers l'intérieur avec le temps, créant une zone altérée (Bertron, 2013).

3.2 Attaques des matrices cimentaires par les acides organiques

Le processus de détérioration des matériaux cimentaires face aux attaques acides se traduit par des phénomènes de dissolution, de combinaison entre dissolution et formation de complexes ou de fragmentation, résultants de la précipitation de sels expansifs. Dans le cas de la digestion anaérobie, des acides gras volatils (acides carboxyliques) sont produits lors de l'acidogénèse, et peuvent s'accumuler ou non dans le milieu avant d'être consommés. Pour ce type d'acide, la précipitation de sels n'est habituellement pas rencontrée (Dyer, 2017).

Cette partie de la bibliographie a pour objectif de déterminer l'état de connaissances sur le comportement des matrices cimentaires face à une attaque par les acides organiques.

3.2.1 Principe des réactions acido-basiques

La matrice cimentaire est caractérisée par sa forte basicité (pH>13) liée à sa teneur en ions OH^- dans la solution interstitielle. Son altération en milieu acide est le résultat de réactions acido-basiques entre l'acide et les hydrates ou anhydres de la pâte de ciment ($Acide + Base \leftrightarrows Sel + Eau$).

Il existe des acides forts, qui se dissolvent complètement en solution, et des acides dits faibles, caractérisés par une dissolution partielle et hydrolysés selon la réaction qui suit :

$$AH + H_2O \leftrightarrows A^- + H_3O^+$$

Les acides gras volatils produits lors de la digestion anaérobie sont des acides faibles (Bertron et al., 2017). Leur constante de dissociation est donnée par la relation : $Ka = \frac{[H_3O^+]x[A^-]}{[AH]}$ avec $pKa = -\log(Ka)$.

Pour les acides faibles, l'espèce prédominante dans la solution dépend des valeurs relatives du pH de la solution et du/des pKa de l'acide. De plus, un acide faible possède une zone tampon : lorsque le pH de la solution avoisine la valeur du pKa (pKa-1<pH<pKa+1), un ajout de base, même important, modifie très peu la valeur du pH. Ainsi, pour les acides faibles la concentration en acide est donc un paramètre plus significatif de l'agressivité de la solution que le pH lui-même (Bertron, 2004; Bertron & Duchesne, 2013; Larreur-Cayol, 2012).

Même si ces acides sont appelés « acides faibles », Koenig & Dehn (2016) relèvent que pour un pH donné, ils ont un plus fort potentiel de dégradation que les acides « forts ».

3.2.2 Données chimiques sur les acides organiques

Les formules chimiques et les constantes de dissociation des acides présents dans le cycle de digestion anaérobie sont données dans le Tableau I - 11.

Tableau I - 11 : Formule chimique et pKa des différents acides organiques de la méthanisation, d'après Bertron (2004)

	Acides					
	Acétique	**Propionique**	**Butyrique**	**Valérique**	**Iso-butyrique**	**Iso-valérique**
Formule chimique	$C_2H_4O_2$	$C_2H_6O_2$	$C_4H_8O_2$	$C_5H_{10}O_2$	$C_4H_8O_2$	$C_5H_{10}O_2$
pKa (25°C)	4,76	4,87	4,81	4,80	4,85	4,77

Les acides organiques sont susceptibles de réagir avec les différents hydrates (portlandite, C-S-H, aluminates hydratés) et anhydres de la pâte de ciment pour former des sels plus ou moins solubles. Ainsi, selon Bensted (1993), l'acide acétique est impliqué dans les relations théoriques suivantes au cours de son attaque de la matrice cimentaire (Tableau I - 12).

Tableau I - 12 : Réaction théorique de certains hydrates du ciment avec l'acide acétique (Bensted, 1993)

Hydrate	**Réaction avec l'acide acétique**
Portlandite (CH)	$2CH_3COOH + Ca(OH)_2 \longrightarrow Ca(CH_3COO)_2 + 2H_2O$
Silicates de calcium hydratés (C-S-H)	$6CH_3COOH + 3CaO.2SiO_2.3H_2O \longrightarrow 3Ca(CH_3COO)_2 + 2SiO_2.aq + nH_2O$
Aluminates de calcium hydratés (C-A-H)	$6CH_3COOH + 3CaO.Al_2O_3.6H_2O \rightarrow 3Ca(CH_3COO)_2 + Al_2O_3.aq + nH_2O$

Le premier paramètre à considérer pour évaluer l'agressivité des acides est la solubilité de leurs sels. Si le sel est soluble ce sont les propriétés de l'acide qui vont être prépondérantes dans l'agressivité des acides, si le sel de calcium est insoluble alors ce sont les propriétés physico-chimiques des sels qui vont grandement influencer l'agressivité de l'acide sur les matrices cimentaires. Selon sa solubilité, le sel peut être dissous en solution ou former un dépôt qui peut soit protéger la matrice cimentaire, soit aggraver la détérioration (Bertron & Duchesne, 2013).

Les attaques par les acides organiques sont classées selon deux catégories par rapport à la solubilité du sel de calcium formé : (i) les acides avec sels de calcium solubles dans l'eau (acides acétique, propionique, butyrique, valérique), (ii) les acides avec sels de calcium peu solubles et protecteurs de la matrice cimentaire (acides tartrique, malique, oxalique, citrique et succinique) (Bertron, 2004; Bertron & Duchesne, 2013).

3.2.3 Attaque par les acides dont les sels de calcium sont solubles dans l'eau

Ce sont ceux métabolisés dans le milieu de la méthanisation. L'agressivité relative de ces acides vis-à-vis de la matrice cimentaire dépend essentiellement de leur constante de dissociation (Bertron, 2004; Bertron, Duchesne, et al., 2005a; Bertron & Duchesne, 2013). En effet, les résultats montrent que les quatre acides du lisier (acides acétique, propionique, butyrique et iso-butyrique), qui ont des pKa sensiblement identiques (4,81 $\pm$0,05), libèrent des quantités équivalentes de chaque élément analysé de la pâte de ciment à 2 échéances (Bertron, 2004). En revanche, l'acide lactique (pKa=3,86) présente une agressivité plus importante du point de vue des cinétiques de pH et de lixiviation des éléments.

L'attaque par ces acides se traduit par une dissolution progressive de l'ensemble des phases hydratées initiales de la pâte de ciment. La dégradation se traduit par l'observation d'une zonation minéralogique et chimique bien marquée, de la zone la plus dégradée à la surface de l'échantillon à la zone la moins dégradée, le cœur, qui reste sain (Bertron, 2004; Bertron & Duchesne, 2013). La zone dégradée présente une décalcification quasi-totale et est constituée d'aluminium, de silicium et de fer. Sa structure, complètement amorphe, s'apparente à celle d'un gel de silice et/ou d'un gel silico-alumineux. Les conséquences de cette attaque acide sont l'augmentation de la porosité et de la perméabilité, la perte de masse, la perte d'alcalinité, l'augmentation du processus de dégradation, les pertes de résistance mécaniques et de rigidité (Bertron, 2004).

La Figure I - 19 présente les observations au vidéomicroscope de la section droite d'une pâte de CEM I dégradée après 4 semaines d'immersion dans une solution agressive composée des acides organiques présents dans les lisiers de porc : acides acétique, butyrique et propionique.

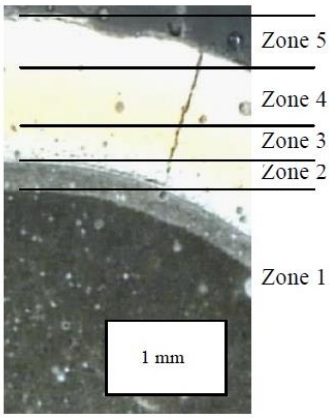


Figure I - 19 : Observation au microscope de la section droite d'une éprouvette de pâte de ciment CEM I 52,5 R après immersion pendant 4 semaines dans la solution agressive (0,28 M) (Bertron, 2004)

La zonation est rendue visible par le test de la phénolphtaléïne, dont le virage coloré se produit à pH 9,5. Les zones 1 et 2 sont les zones dites saines, et les zones 3, 4 et 5 sont les zones dégradées de l'échantillon.

Ces zones sont cohérentes avec la composition chimique en oxydes de cette même pâte analysée par microsonde électronique présentée sur la Figure I - 20. L'analyse chimique présentée donne l'évolution des éléments majeurs (calcium, silicium, aluminium, soufre, fer) en pourcentages d'oxydes de la portion hydratée de la matrice cimentaire exposée à la solution agressive depuis la surface (abscisse 0) jusqu'à 7 mm à l'intérieur du matériau.

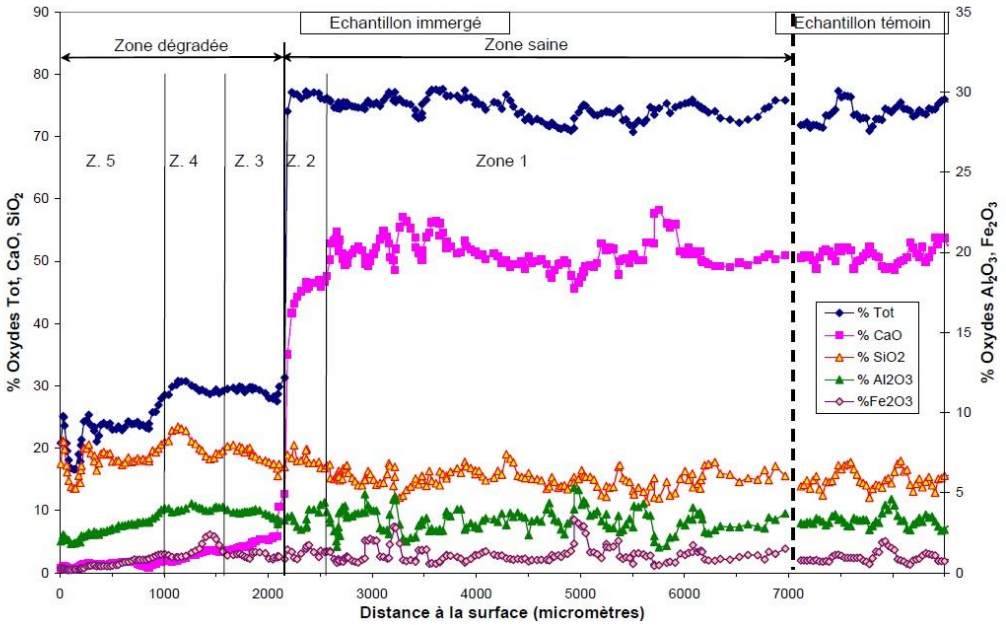


Figure I - 20 : Composition chimique en oxydes par microsonde électronique d'une pâte de CEM I après immersion pendant 4 semaines dans la solution agressive (0,28 M) en fonction de la distance par rapport à la surface (Bertron, 2004)

On constate tout d'abord que la zone 1, zone saine en profondeur du matériau, présente bien la même composition que l'échantillon témoin. La zone 2 est une zone dite de transition, on y note l'amorce de la décalcification. A partir de la zone 3, la quantité totale en oxydes diminue et passe de 75 % à 30 % avec une chute brutale de l'oxyde de calcium. Les parts de silice et d'alumine augmentent légèrement en zones 2 et 3. Le calcium poursuit sa diminution jusqu'à atteindre une quantité nulle à la surface. Les quantités d'aluminium et de silice diminuent dans la zone 5 et la quantité d'oxydes totale diminue brusquement à l'approche de la surface.

La zone altérée est composée presqu'exclusivement de silicium, d'aluminium et de fer. Pavlík (1994) a obtenu le même type de résultats pour des concentrations en acide différentes (0,05 à 0,5 M). Compte tenu de la quantité de calcium dans la zone dégradée, Bertron et al. (2005a) supposent que les C-S-H ont été presque totalement dissous dans la zone dégradée. Ces résultats ont été confirmés par des analyses par RMN ^{29}Si de la zone (Bertron, 2004).

Les modifications minéralogiques de la pâte de ciment altérée ont été analysées par diffraction des rayons X (DRX) et sont présentées sur la Figure I - 21.

On retrouve bien dans la zone 1 les phases hydratées de la pâte de ciment : portlandite, ettringite, C_4AH_x, et les phases anhydres C_3S, C_2S et C_4AF ainsi que le halo de C-S-H dans la partie centrale du graphe (Bertron, 2004). La zone saine (zone 1) n'a subi aucune dégradation, sa composition est identique à celle de l'échantillon témoin. Dans la zone 2, les pics de portlandite ont disparu et ceux de C_3S et C_2S ont légèrement diminué. Des pics supplémentaires indiquent la formation de calcite (Bertron, 2004). La composition minéralogique de la zone 3 montre que seule la brownmillerite C_4AF subsiste parmi les phases cristallisées présentes initialement. On observe des pics de gismondite (ou gismondine), qui fait aprtie de la famille des zéolithes. Le diagramme des zones 4 et 5 montre que la structure est complètement amorphe.

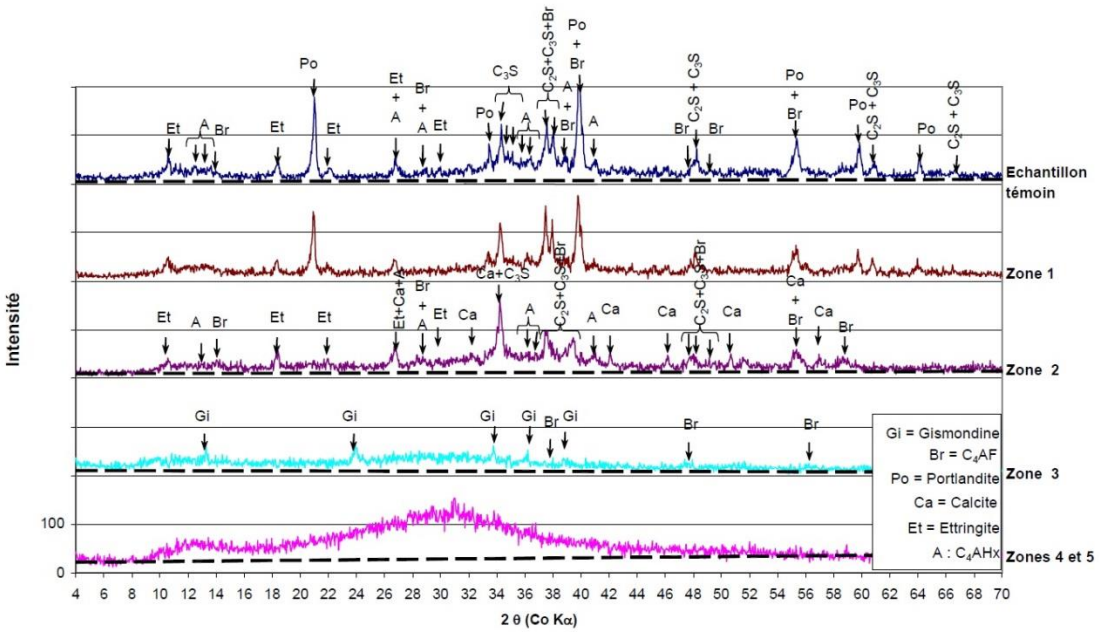


Figure I - 21 : Analyses minéralogiques par diffraction de rayons X des 5 zones de la pâte CEM I après 9 semaines d'immersion dans la solution agressive d'acides organiques et de l'échantillon témoin (Bertron, 2004)

3.2.4 Influence du pH

Plusieurs auteurs ont étudié l'influence du pH et de la concentration en acide sur les mécanismes de dégradation des acides gras volatils. Bertron et al. (2005a) ont effectué des essais accélérés à une même concentration en acide de 0,287 mol.L^{-1} pour deux conditions de pH différentes : 4 et 5,6. L'intensité de la dégradation était similaire pour pH 4 ou pH 6, les différences dans les mécanismes de dégradation étaient mineures et concernaient surtout la stabilité des phases anhydres. La différence majeure entre les deux pH était relative aux vitesses d'altération et aux profondeurs relatives des différents fronts d'altération. Bertron et al. (2005a) ont observé une zone de transition deux fois plus épaisse à pH 6 qu'à pH 4. De plus, la profondeur de la zone 3 à pH 6 est également sensiblement plus faible que celle de la zone 3 à pH 4 (Bertron, Duchesne, et al., 2005a). Dans son étude, Pavlík (1994) a utilisé deux solutions d'acide acétique de concentration 0,5 et 0,025 mol.L^{-1} à des pH respectifs de 2,5 et 3,7. En comparant les résultats de l'agressivité de l'acide acétique des deux auteurs pour des pH similaires (pH 3,7 et pH 4), il apparaît que l'épaisseur de la zone de transition pour la concentration d'acide 0,025 mol.L^{-1} (Pavlík, 1994) est bien plus importante que pour la solution à 0,287 mol.L^{-1} (Bertron, Duchesne, et al., 2005a). Cette augmentation de l'épaisseur de la zone de transition est expliquée par un plus faible gradient de concentration en acide entre la zone saine et la solution agressive.

Il semble donc que la concentration en acide soit un paramètre bien plus significatif que le pH dans l'évaluation de l'agressivité des acides dont les sels de calcium sont solubles (Bertron & Duchesne, 2013).

De la même manière, les études de Bertron et al. (2009) et Larreur-Cayol et al. (2011) sur les acides dont les sels de calcium sont peu ou pas solubles dans l'eau ont montré que le pH n'est pas un critère suffisant pour évaluer l'agressivité d'un milieu. En effet, pour une même concentration en acide, on n'observe pas de dégradation des pâtes avec la solution d'acide oxalique alors que son pH de 0,85 est bien inférieur à celui d'autres solutions acides considérées au pH de 4 et induisant des intensités et vitesses d'altération très élevées, en particulier l'acide citrique (Bertron & Duchesne, 2013).

3.3 Attaques par le CO_2 dissous

L'action du CO_2 atmosphérique sur la matrice cimentaire, appelée carbonatation des bétons, est une pathologie largement étudiée en durabilité des ouvrages. En effet, la carbonatation est un phénomène nuisible qui entraine la dépassivation et la corrosion des armatures d'acier dans le béton (Merah & Krobba, 2017).

Le dioxyde de carbone présent dans l'air en phase gazeuse réagit avec les hydroxydes du ciment pour former des carbonates. C'est cette réaction de neutralisation des bases (les hydroxydes), par un acide (le gaz carbonique) qu'on nomme carbonatation. En réalité, tous les composés du ciment, anhydres ou hydratés peuvent réagir et se carbonater, à l'exception du gypse (Houst, 1992).

Lorsque le gaz carbonique entre en contact avec la solution des pores, le CO_2 aqueux réagit avec l'eau pour former de l'acide carbonique H_2CO_3 :

$$CO_{2(aq)} + H_2O_l \rightleftharpoons H_2CO_{3\,(aq)}$$

En présence de bases alcalines (NaOH et KOH), il y a d'abord réaction avec les alcalins et formation de carbonates de sodium et de potassium selon la réaction $H_2CO_3 + 2NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$ (réaction écrite ici pour le sodium). Lorsque les hydroxydes alcalins se sont presque entièrement transformés en carbonates, la solubilité de $Ca(OH)_2$ augmente. Ce dernier se dissout pour former du $CaCO_3$ et du NaOH (ou KOH), permettant ainsi de continuer les réactions jusqu'à l'épuisement de la réserve de portlandite. Cela mène à une diminution graduelle du pH de la solution interstitielle. Ce phénomène permet, dans le cas du béton armé, l'initiation de la corrosion des aciers normalement protégés par le pH alcalin de la portlandite (Baroghel-Bouny et al., 2008; Houst, 1992; Rozière et al., 2009).

Dans la phase liquide du digesteur, les éléments de béton sont immergés. La diffusion du CO_2 atmosphérique est donc difficile et sûrement négligeable. En revanche, le CO_2 est métabolisé par la flore microbienne au cours de la digestion anaérobie directement dans le milieu, et il y a formation d'acide carbonique.

Dans l'eau, l'acide carbonique se comporte comme un diacide faible dont les constantes de dissociations K_{a1} et K_{a2} sont associées respectivement aux réactions suivantes (Auroy, 2014) :

$H_2CO_3 \leftrightarrow HCO_3^- + H^+$ $\quad$ pK_{a1} (HCO_3^-/H_2CO_3)= 6,37 à 25°C et à 1 atm

$HCO_3^- \leftrightarrow CO_3^{2-} + H^+$ $\quad$ pK_{a2} (CO_3^{2-}/ HCO_3^-) = 10,33 à 25°C et à 1 atm

A l'équilibre, les acidités des espèces H_2CO_3, HCO_3^- et CO_3^{2-} ont des domaines de prédominance différents que l'on peut tracer en fonction du pH de la solution (Figure I - 22).

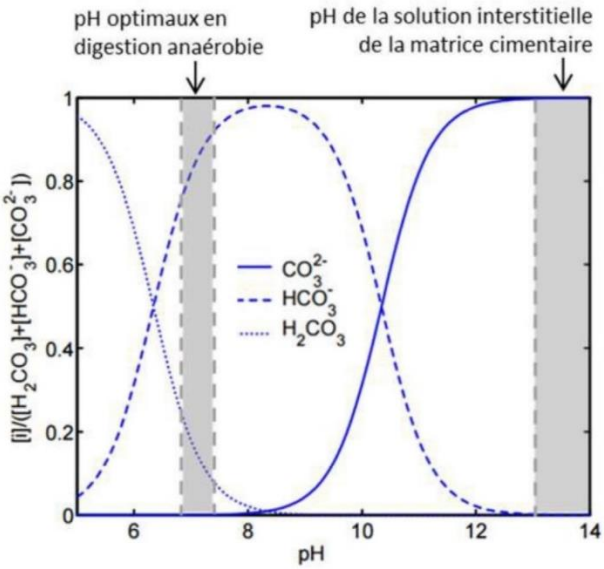


Figure I - 22 : Fractions molaires des espèces H_2CO_3, HCO_3^- et CO_3^{2-} en fonction du pH (à 20°C et à l'équilibre) (Voegel, 2017)

Dans les conditions de pH au cours de la digestion anaérobie, l'espèce HCO_3^- est prédominante. Pour atteindre cet équilibre, la réaction suivante se produit :

$$H_2CO_3 + H_2O \leftrightarrow HCO_3^- + H_3O^+$$

La production de H_3O^+ entraîne une diminution de pH. Pour rétablir la basicité, la portlandite et les C-S-H, produits d'hydratation principalement touchés par la carbonatation, vont se dissoudre simultanément (Morandeau et al., 2014; Thiery, 2005).

La dissolution de la portlandite provoque le relargage des ions calcium Ca^{2+} et hydroxyle OH^- selon la réaction $Ca(OH)_2 \leftrightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$. Les ions calcium libérés précipitent avec les ions carbonates, présents au pH de la solution interstitielle, pour former des carbonates de calcium selon la réaction ci-dessous (Auroy, 2014) :

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \leftrightarrow CaCO_3$$

La carbonatation des C-S-H entraîne la formation de carbonates de calcium et d'un gel siliceux amorphe plus ou moins riche en calcium, tout en libérant éventuellement de l'eau (Dunster, 1989; Sanjuán et al., 2018; Steiner et al., 2020).

Les carbonates de calcium précipités existent principalement sous trois formes distinctes (Jimoh et al., 2018; Oral & Ercan, 2018; Wolf & Günther, 2001) :

- La calcite, phase cristalline la plus stable thermodynamiquement en conditions standards de température et de pression. Elle se développe dans un réseau rhomboédrique.
- La vatérite, se développe dans un réseau héxagonal.
- L'aragonite, cristallisant dans un réseau orthorhombique, existe dans la nature.

Thiery (2005) a montré dans ses travaux par analyse ATG – ATD d'échantillons de pâtes de ciment carbonatées que la formation de calcite proviendrait essentiellement de la carbonatation de gros cristaux de $Ca(OH)_2$, alors que la vatérite, l'aragonite et les carbonates amorphes seraient produits après carbonatation des C-S-H (Morandeau et al., 2014).

Les conséquences de la carbonatation sur la microstructure du béton se caractérisent par une réduction de la porosité. Ceci est dû au fait que les volumes molaires des produits de la réaction de carbonatation sont supérieurs à ceux des hydrates à partir desquels ils se forment (Baroghel-Bouny et al., 2008; Morandeau et al., 2014). Par exemple, le volume molaire de $Ca(OH)_2$ est de 33,2 $cm^3.mol^{-1}$ alors que celui de $CaCO_3$ est de 36,9 $cm^3.mol^{-1}$. La différence positive permet de combler une partie des vides capillaires initiaux de la pâte de ciment (Baroghel-Bouny et al., 2008).

La carbonatation n'est pas, en soi, nocive pour le béton et, au contraire, il a souvent été mentionné dans la littérature scientifique que la résistance mécanique et le module d'élasticité augmentaient après carbonatation (Baroghel-Bouny et al., 2008). C'est la baisse de pH de la solution interstitielle, induite par la dissolution des hydrates, qui conduit à la dépassivation des armatures noyées du béton et à la corrosion des armatures (Chalhoub et al., 2020).

Cependant, dans des systèmes immergés comme ceux de la méthanisation, le CO_2 dissous, et notamment la teneur en dioxyde carbonique agressif, peut conduire à la dissolution des formes calcaires de la matrice cimentaire (Escadeillas, 2017; Voegel, 2017).

Le dioxyde de carbone agressif représente une partie du dioxyde de carbone dissous comme présenté sur la Figure I - 23.

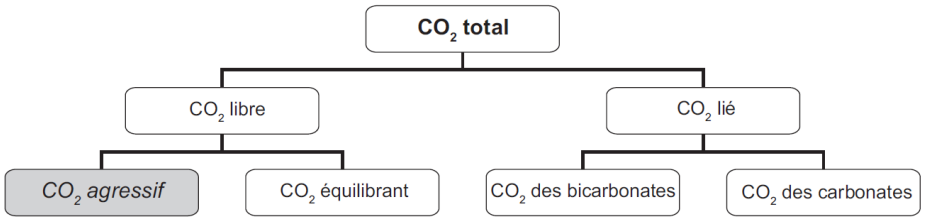


Figure I - 23 : Identification du CO_2 agressif pour la matrice cimentaire dans les solutions (Escadeillas, 2017; Escadeillas & Hornain, 2008)

Le CO_2 total dans le milieu inclut le CO_2 libre et lié. On appelle CO_2 liés les CO_2 associés aux carbonates et bicarbonates. Le CO_2 libre est constitué de CO_2 agressif et équilibrant. Le dioxyde de carbone équilibrant représente la quantité de dioxyde de carbone libre nécessaire à maintenir les bicarbonates en solution selon la réaction suivante (Escadeillas & Hornain, 2008) :

$$H_2O + CO_2 + CaCO_3 \leftrightarrows Ca(HCO_3)_2$$

Le CO_2 agressif représente l'éventuel surplus de CO_2 libre par rapport au CO_2 équilibrant. Dans ce cas, l'équilibre est déplacé vers la droite et il y a une dissolution du carbonate par l'eau, qui est qualifiée d'agressive ou corrosive. Au contraire, dans le cas où la teneur en CO_2 libre est inférieure à celle du CO_2 équilibrant, l'équilibre se déplace vers la gauche : les bicarbonates sont transformés en carbonates qui précipitent (Escadeillas, 2017; Escadeillas & Hornain, 2008).

L'utilisation d'abaques, par exemple celui de Tillmans (Figure I - 24) permet de classer une eau suivant son activité dissolvante ou incrustante.

Le diagramme représente la courbe d'équilibre calco-carbonique des eaux à 15°C. On donne en ordonnées, la concentration de CO_2 libre total et en abscisses le TAC (Titre Alcalimétrique Complet) en degrés français. Le TAC représente la concentration globale en anions CO_3^{2-}, HCO_3^- et OH^-. Le diagramme présente à droite de la courbe d'équilibre les eaux incrustantes et à gauche les eaux dites agressives.

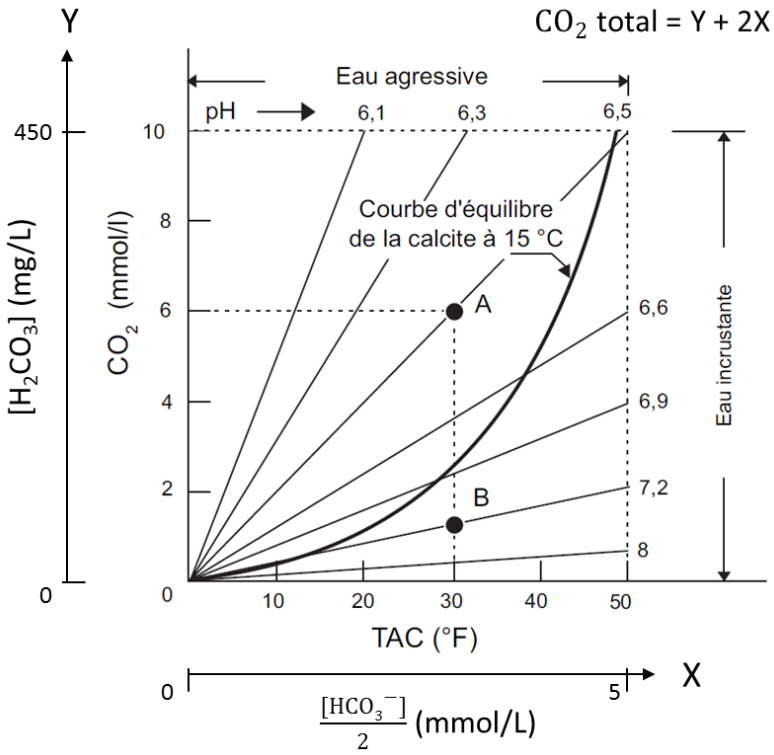


Figure I - 24 : Diagramme de Tillmans adapté par Escadeillas & Hornain (2008)

3.4 Attaques par l'ion ammonium

L'ion ammonium NH_4^+ est l'acide conjugué de l'ammoniac NH_3 produit pendant la digestion anaérobie. Le pKa du couple NH_4^+/NH_3 étant de 9,25, la forme majoritaire présente aux conditions de pH de la digestion anaérobie (entre 7 et 8 de manière optimale) est donc l'ion ammonium.

Les sels d'ammonium sont très agressifs pour la matrice cimentaire et réagissent suivant un mécanisme d'échange de base 2 $NH_4^+ \longrightarrow Ca^{2+}$ (Escadeillas, 2013; Escadeillas & Hornain, 2008). Ce phénomène est illustré par la réaction suivante entre le nitrate d'ammonium et la portlandite. Le produit est un sel de calcium très soluble dans l'eau, le nitrate de calcium $Ca(NO_3)_2$ (solubilité de plus de 1000 g.L^{-1} à 20 °C), et un dégagement gazeux d'ammoniac (Escadeillas, 2013; Escadeillas & Hornain, 2008; Voegel, 2017).

$$Ca(OH)_2 + 2NO_3NH_4 \longrightarrow Ca(NO_3)_2 + 2H_2O + NH_{3\,gaz}$$

De plus, les ions NH_4^+ réagissent avec les OH^- de la solution interstitielle, déplaçant l'équilibre chimique à l'intérieur de la matrice et provoquant la dissolution des phases riches en calcium.

Des solutions de nitrate d'ammonium très concentrées (6 mol.L^{-1} ou plus) sont utilisées pour réaliser des tests accélérés de lixiviation à l'eau pure (Carde et al., 1996, 1997; Carde & François, 1997; Escadeillas & Hornain, 2008; Perlot et al., 2007). L'eau pure comme la solution de nitrate d'ammonium entrainent la dissolution totale de la portlandite et la décalcification des C-S-H, avec une différence dans la cinétique de dégradation. L'attaque par le nitrate d'ammonium dans ces conditions crée une zone externe dégradée et induit une augmentation significative de la porosité (Carde et al., 1996; Carde & François, 1997; Gallé et al., 2004; Perlot et al., 2007). On note cependant que l'effet du nitrate d'ammonium est mal connu pour des concentrations réalistes représentatives des milieux naturels ou anthropiques : environ 100 fois plus faibles si on considère la concentration identifiée par Voegel et al. (2016) en milieu de méthanisation.

3.5 Attaques par le magnésium

En prenant en compte la grande variabilité des déchets dans les digesteurs, les biodéchets réels peuvent contenir des espèces ioniques impliquées dans des phénomènes de détérioration des matériaux cimentaires (SO_4^{2-}, Mg^{2+}, Cl^-). Ces espèces ne sont pas métabolisées lors de la digestion anaérobie mais sont apportées par l'extérieur (Voegel, 2017).

Comme dans les milieux marins, le cation Mg^{2+} s'associe et l'attaque par le magnésium se présente sous forme de l'attaque du sulfate de magnésium $MgSO_4$ ou du chlorure de magnésium $MgCl_2$. Ces sels sont tous les deux très agressifs pour la matrice cimentaire (Escadeillas & Hornain, 2008).

Parmi les phénomènes de dégradation associés aux attaques du sulfate de magnésium et du chlorure de magnésium, on peut dégager des similitudes, et donc l'effet de l'ion Mg^{2+} sur la matrice cimentaire.

Ainsi (Santhanam, 2013b) :

- En présence de portlandite, l'attaque par l'ion Mg^{2+} mène à la formation d'une couche de brucite $Mg(OH)_2$ en surface du mortier qui protège temporairement la matrice de la progression plus avant de la solution agressive. La formation de brucite se fait au dépend d'une consommation importante d'hydroxyde de calcium (CH) qui, dans le cas où aucun produit secondaire n'est produit, engendre une augmentation de la porosité de la matrice, faisant chuter les résistances mécaniques. Lors de l'attaque par le chlorure de magnésium, la grande quantité de brucite formée, corrélée à la consommation de CH indique que l'effet premier de l'ion magnésium est de diriger la réaction vers la formation de brucite (Santhanam, 2013a). La dissolution de la portlandite conduit à la déstabilisation des C-S-H qui se dissolvent à leur tour et forment des M-S-H, forme non liantes de silicates hydratés.
- En absence de portlandite, la présence de l'ion Mg^{2+} mène à l'attaque directe des C-S-H et à la conversion en M-S-H.

Cette attaque a été notamment constatée sur des eaux faiblement minéralisées contenant des teneurs en magnésium faibles de l'ordre de quelques $mg.L^{-1}$ (soit moins d'1 mM), ce qui correspond à un environnement XA0 pour l'ion Mg^{2+} d'après le fascicule FD P 18-011 (AFNOR, 2016a). L'ion magnésium est donc particulièrement réactif avec les ions cimentaires dans certains environnements.

3.6 Effet du phosphore

Le phosphore est apporté par le milieu réactionnel et plus spécifiquement dans l'étude de Voegel (2017), par l'inoculum utilisé : de la boue de station d'épuration pour les essais en laboratoire ou du lisier dans le cadre des essais in situ. En effet, les eaux usées et les excréments d'animaux contiennent une grande quantité de phosphore (Barnett, 1994; de-Bashan & Bashan, 2004).

Dans la thèse de Célestine Voegel (2017), un enrichissement en phosphore a été observé en plus d'une décalcification et d'une carbonatation au cours de la digestion anaérobie normale. Cet enrichissement a été observé dans les zones périphériques de tous les matériaux exposés au biodéchet au cours de la digestion anaérobie. L'auteure rapporte que ces zones sont potentiellement le lieu de la précipitation de phosphate de calcium, et plus précisément de l'hydroxyapatite ($Ca_5(PO_4)_3(OH)$, abrégée HAP, phase la plus commune et la moins soluble qui est stable en conditions neutre ou basique (Johnsson & Nancollas, 1992). La présence de cette phase n'a pas pu être confirmée par analyses minéralogiques (DRX), ce qui peut être expliqué par la formation d'un de ses précurseurs amorphes.

Dans leur étude sur les bétons armés exposés à des milieux riches en sulfates et en phosphates, Secco et al. (2015) ont observé l'augmentation de la proportion de calcium et de phosphore dans le réseau poreux de la partie altérée, en parallèle à une forte décalcification de la matrice cimentaire suite à l'attaque par les sulfates. Ces phénomènes indiquent le lessivage du calcium de la matrice cimentaire avec la formation de produits secondaires que sont les phosphates de calcium. Dans la thèse de Voegel (2017), la précipitation de phosphate de calcium peut être expliquée par la présence de calcium provenant de la matrice décalcifiée et du phosphore apporté par le milieu réactionnel.

A ce jour, aucune étude n'est parue sur des mix synthétiques de composés chimiques agressifs tels que présents dans les milieux complexes de la méthanisation. Seuls des milieux complets réels ont été étudiés, avec leur diversité et leur variabilité.

3.7 Attaque par les effluents agricoles complets

Les effluents agricoles et agroalimentaires (jus d'ensilage, lactosérum, lisiers…) sont dégradés par des microorganismes pour former des acides organiques, responsables de la dégradation du béton des ouvrages de stockage (Bertron, Coutand, et al., 2005).

3.7.1 Lisier

L'attaque du béton par les lisiers (pH généralement compris entre 6 et 8) est considérée comme modérée et se traduit par deux modes d'altération : une décalcification de la matrice cimentaire avec une progressive dissolution des phases initiales de la pâte de ciment sur quelques dizaines de microns, et une carbonatation de la surface des échantillons, probablement liée à la respiration des bactéries en présence et réduisant les cinétiques de dégradation (Bertron, Coutand, et al., 2005; Bertron et al., 2017).

3.7.2 Jus d'ensilage et lactosérum

Les jus d'ensilage et le lactosérum sont présentés dans la même section car ils ont des caractéristiques de composition similaires en termes d'agressivité envers la matrice cimentaire (Bertron, Coutand, et al., 2005; Bertron et al., 2017).

Les mécanismes mis en évidence lors de l'attaque de matrices cimentaires à base de ciment Portland par les jus d'ensilage et les lactosérums (pH d'environ 4) sont similaires à ceux obtenus pour une solution synthétique d'acides organiques, l'effet des bactéries devenant négligeable par rapport à celui de la composante acide. L'altération se traduit par une décalcification quasi-totale de la matrice avec une zone dégradée composée d'un gel amorphe Si-Al-Fe (Bertron, Coutand, et al., 2005). Même si l'effet des bactéries et notamment leur respiration n'est pas directement observable dans ce cas, l'intensité de la dégradation et notamment la dissolution non négligeable du fer et de l'aluminium laissent à penser que les conditions locales au contact du matériau sont plus agressives que dans le milieu liquide et qu'un pH inférieur à 4 a pu être atteint (Bertron et al., 2017). Ainsi, les auteurs (Bertron et al., 2017) ont émis l'hypothèse de la formation d'un biofilm microbien en surface des matériaux, qui génèrerait des conditions locales plus agressives que les analyses de l'environnement liquide le suggèrent.

Ces considérations sont en accord avec l'étude de Magniont et al. (2011) où les auteurs ont étudié l'influence de l'activité microbienne sur la dégradation de pâtes à base de ciment Portland. L'étude montre que la présence des bactéries dans le milieu a généré une dégradation plus intense de la matrice, notamment en termes de décalcification, associée à une cinétique de dégradation plus élevée. D'après les auteurs, cela pourrait être dû à une production plus importante d'acides par les bactéries déposées en surface des matériaux.

3.8 Biodétérioration de matrices cimentaires exposées à la phase liquide de la digestion anaérobie

Quelques auteurs se sont spécifiquement intéressés aux dégradations liées au processus de la digestion anaérobie dans sa globalité (Koenig & Dehn, 2016; Voegel, 2017; Voegel et al., 2015, 2016).

3.8.1 Conditions de fonctionnement normal

Koenig & Dehn (2016) ont étudié les effets du processus de digestion anaérobie dans les phases liquides et gazeuses d'un digesteur pilote à échelle industrielle et d'un dispositif expérimental en laboratoire.

Sur la partie basse des murs de béton armé du digesteur pilote (<0,5m) apparaît une érosion de la pâte de ciment durcie avec une profondeur d'érosion maximale de 8 mm. Les investigations au microscope optique montrent en plus de cela une structure poreuse préalablement endommagée avec une alcalinité réduite sur une profondeur maximale de 4,8 mm. La profondeur dégradée totale s'élèverait donc à 12,8 mm en pied du mur, mais les profondeurs dégradées diminuent avec la hauteur. Les analyses par Microscope électronique à balayage (MEB) et Spectroscopie de rayon X à dispersion d'énergie (EDS) en bordure de la zone dégradée montrent une décalcification importante avec de fortes teneurs en aluminium et fer, typique d'une attaque par les acides.

D'un point de vue minéralogique, de la struvite (NH_4 $MgPO_4$ $6H_2O$) a été identifiée par DRX dans les deux situations (digesteur pilote et laboratoire) et de la vivianite ($Fe_3(PO_4)_28(H_2O)$) a précipité dans la phase liquide des essais en laboratoire. La précipitation de ces deux minéraux est due à l'apport de phosphate, d'ammonium ou encore de magnésium et ou du fer du milieu (le fer pouvant être issu du traitement préventif de l'H_2S par ajout de $FeCl_3$ principalement). Différentes formes de carbonates de calcium ont été identifiées témoignant de la carbonatation de la matrice cimentaire.

Les auteurs rapportent avoir retiré une couche noire biologique de la surface des matériaux du digesteur pilote. Même si aucune analyse microbiologique n'a été faite, cette couche pourrait s'apparenter à un biofilm microbien.

Dans leur étude sur les mécanismes de détérioration des matériaux cimentaires dans un digesteur de méthanisation, Voegel et al. (2016) ont immergé des échantillons cylindriques de pâtes de ciment Portland dans des bioréacteurs contenant un biodéchet synthétique inoculé avec de la boue de station d'épuration. La phase liquide était mélangée grâce à un agitateur magnétique et les bioréacteurs étaient entreposés dans une étuve régulée à une température de 37°C. Les concentrations d'acides organiques, d'ammonium et de CO_2 dissous ont été analysées et le biofilm microbien en surface des échantillons a été observé (Figure I - 25). Les changements chimiques et minéralogiques des pâtes de ciment ont été mesurés et analysés. Des conditions habituelles d'exploitation ont été étudiées.

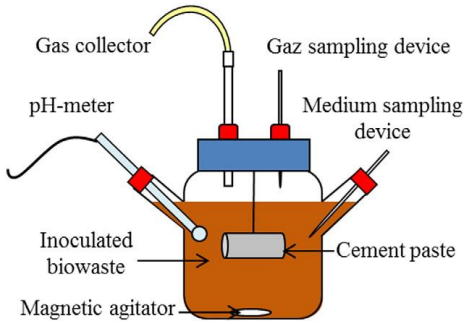


Figure I - 25 : Représentation schématique des bioréacteurs de digestion anaérobie placés sur un plateau magnétique et laissés dans une étuve à 37°C (Voegel et al., 2016)

La Figure I - 26 (Voegel, Giroudon, et al., 2019) donne l'évolution du pH et des concentrations en acides organiques pour des bioréacteurs ne contenant pas de pâtes de ciment. Les bioréacteurs avec pâtes de ciment ont suivi la même évolution (Voegel et al., 2016). Les premiers jours, le pH diminue, ce qui correspond à la production d'acides acétique, propionique et butyrique, acides gras volatils typiquement produits par les microorganismes de la digestion anaérobie (Jeris & McCarty, 1965). La concentration totale en acides organiques atteint 1,5 $g.L^{-1}$ au jour 8. Le pH remonte ensuite doucement vers les conditions de pH de la méthanogénèse (environ 7). La concentration en acides organiques diminue après 9 jours de digestion anaérobie, sauf pour le propionate dont la concentration diminue à partir du 21ème jour seulement (Voegel et al., 2016). La consommation de la totalité des acides gras volatils à la fin du cycle montre que le processus de digestion anaérobie est complet.

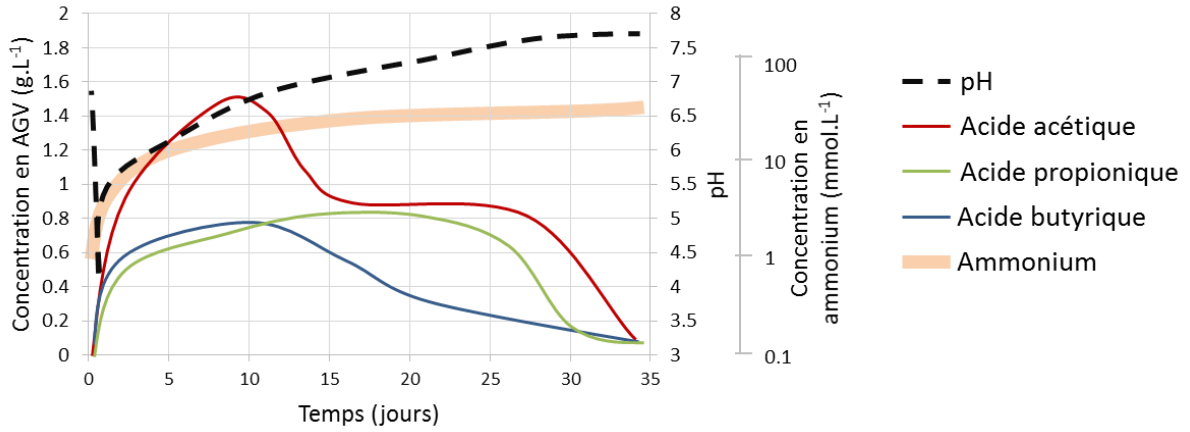


Figure I - 26 : Evolution du pH, de la concentration en acides organiques et de la concentration en ammonium pour un cycle de digestion anaérobie (Voegel et al., 2016; Voegel, Giroudon, et al., 2019)

De même, l'évolution de la concentration en ammonium est peu influencée par la présence de pâte de ciment. Elle augmente rapidement pendant les deux premières semaines de digestion de 1 $mmol.L^{-1}$ jusqu'à presque 20 $mmol.L^{-1}$ et atteint 40 $mmol.L^{-1}$ à la fin de la digestion (Voegel et al., 2016; Voegel, Giroudon, et al., 2019).

Après 3 semaines de digestion, la valeur moyenne sur 5 prélèvements de carbone inorganique dans le milieu atteignait 46 $mg.L^{-1}$ pour un pH de 7,7 ce qui correspond à une majorité d'ions bicarbonates (2.3 $mmol.L^{-1}$) (Voegel et al., 2016; Voegel, Giroudon, et al., 2019).

Après 4 semaines d'immersion, toutes les pâtes de ciment étaient entièrement recouvertes d'un biofilm d'une épaisseur d'environ 100 µm, contenant des microorganismes de forme coccus ou bacillus.

L'analyse de la composition chimique des pâtes de ciment immergées par microsonde électronique a permis d'identifier une zonation de la dégradation (5 zones). Les différentes zones ont été analysées par DRX afin d'identifier leur composition minéralogique (Figure I - 27). La zone 1, la plus en profondeur (710 µm), correspond à la zone saine. La zone 2 est marquée par un enrichissement en soufre, probablement associé à une précipitation d'ettringite. La décalcification s'amorce dans la zone 3 avec la dissolution de l'ettringite et se poursuit dans la zone 4. La zone extérieure (zone 5), présente une faible densité et est principalement amorphe. Elle est presque complètement décalcifiée et est riche en aluminium et silicium. Des enrichissements en phosphore sont observés dans les zones 4 et 5.

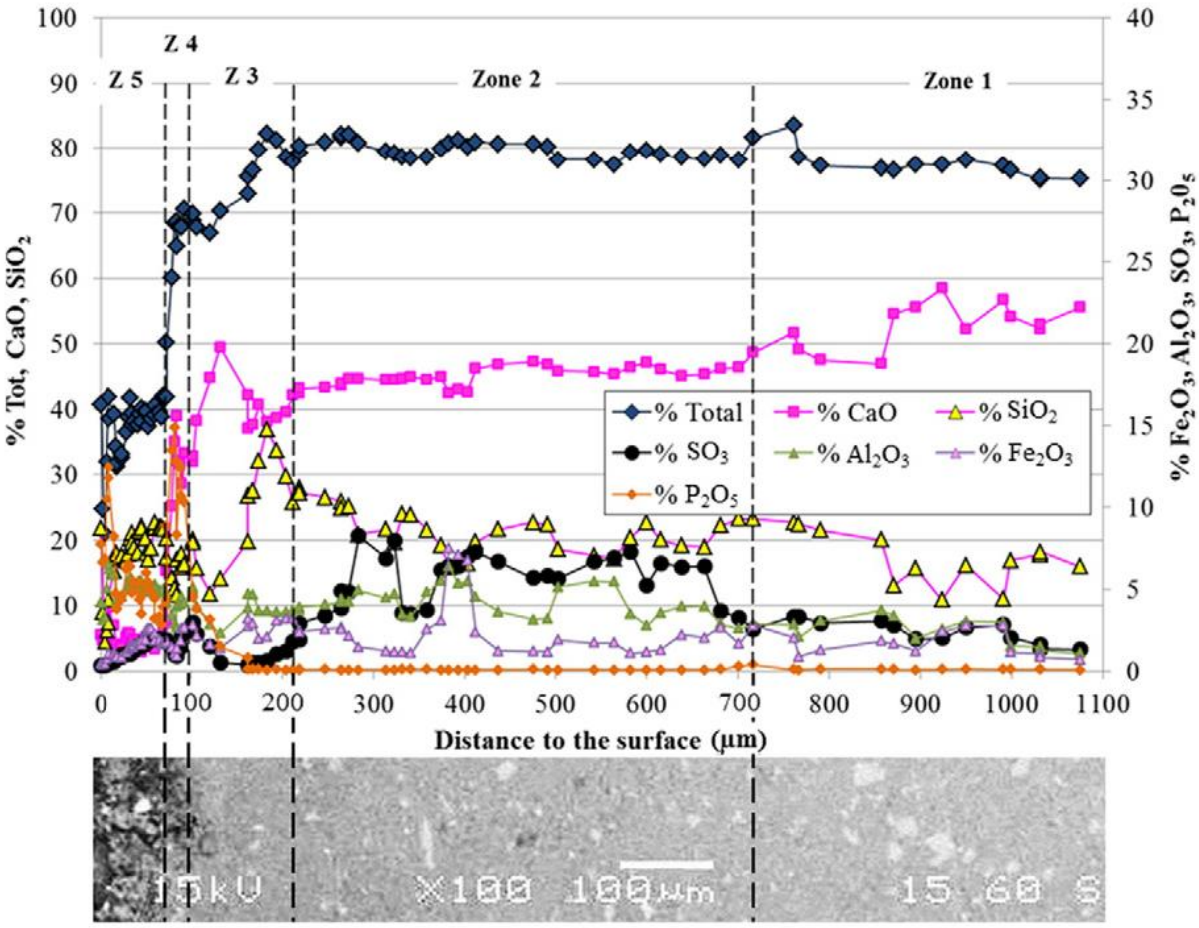


Figure I - 27 : Profil de composition chimique d'une pâte de ciment Portland immergée dans un biodéchet en conditions de digestion anaérobie pendant 4 semaines en fonction de la distance à la surface en contact avec le milieu (analyses à la microsonde électronique) et analyses au MEB d'une section polie en mode électrons rétrodiffusés (Voegel et al., 2016)

Les auteurs (Voegel et al., 2016) ont identifié des mécanismes de détérioration, correspondant à une combinaison de décalcification et de carbonatation. La présence d'un biofilm suggère que des conditions chimiques spécifiques ont pu être développées sous le biofilm, engendrant des conditions plus agressives au contact du matériau cimentaire que celles obtenues par l'analyse du milieu liquide environnant.

3.8.2 Conditions accidentelles d'acidose (Voegel, 2017)

Dans ses travaux, Voegel (2017) a simulé une acidose, caractérisée par une forte activité d'hydrolyse et d'acidogène liée à l'inhibition des méthanogènes, en introduisant un biodéchet non inoculé dans le réacteur. Dans ces conditions, les AGV sont produits mais ne sont pas consommés et s'accumulent dans le milieu, entrainant des conditions très agressives (pH = 3 – 5 ; $[AGV]_{max}$=40000 $mg.L^{-1}$). Il apparaît que les mécanismes d'altération sont globalement similaires aux conditions normales, puisqu'ils correspondent aussi à une combinaison de lixiviation, de carbonatation avec une formation de biofilm en surface. Cependant, les vitesses d'altération sont bien plus importantes en conditions d'acidose puisqu'après 5 semaines d'immersion, la profondeur altérée de la pâte de ciment immergée (du ciment Portland ici) atteint 1,0 mm en acidose contre seulement 0,2 mm en fonctionnement normal.

3.9 Influence des microorganismes sur la détérioration des matériaux cimentaires

L'impact négatif des microorganismes sur les matériaux de construction est reconnu depuis des décennies. Presque tous les types de microorganismes, bactéries, cyanobactéries, algues, lichens, etc. sont impliqués dans la biodétérioration. Elle est, en général, causée par l'excrétion de métabolites intermédiaires ou de produits finaux (tels que les acides organiques) ou de quelques exoenzymes (J. Wang et al., 2016).

Un cas de biodétérioration bien connu est l'attaque par l'acide sulfurique biogénique dans les réseaux d'égouts et les installations de stockage de fumier (J. Wang et al., 2016): lorsqu'il est en contact avec l'oxygène, le sulfure d'hydrogène s'oxyde par activité bactérienne (Okabe et al., 2007; Parker, 1945) pour former de l'acide sulfurique, hautement agressif pour les structures en béton (Jensen et al., 2008; Vollertsen et al., 2008). Les microorganismes sont aussi responsables de l'aggravation de la biodétérioration des monuments en pierre (Nuhoglu et al., 2006).

Il apparaîtrait même que pour des pH et concentrations similaires en agents agressifs, la présence de microorganismes engendrerait une détérioration plus importante, notamment à cause du développement d'un biofilm microbien en surface des matériaux. En effet, en plus de leur adaptation rapide au milieu, les microorganismes ont la capacité à agir sur leur environnement (Bertron, 2014) : en surface d'un matériau, les populations peuvent faire évoluer les conditions chimiques afin de les rendre plus favorables à leur développement et peuvent par exemple faire chuter le pH du béton dans les réseaux d'assainissement (Islander Robert L. et al., 1991; Roberts et al., 2002). De même, dans les milieux agricoles, l'action des microorganismes a un impact particulier sur la matrice cimentaire. Les auteurs ont relevé une participation importante des microorganismes dans les phénomènes de détérioration, ce qui entraîne souvent une intensification de la dégradation et une cinétique de dommages plus importante (Bertron, Coutand, et al., 2005; Koenig & Dehn, 2016; Magniont et al., 2011; Voegel, 2017; Voegel et al., 2016).

Afin de mettre en évidence l'impact spécifique des microorganismes dans la biodétérioration de pâtes de ciment exposées à des environnements agricoles, Magniont et al. (2011) ont développé un essai biologique, nommé l'essai BMB (pour Build-Mat Bio). Comme il est impossible de séparer les bactéries des métabolites qu'elles produisent en continu, l'essai consistait à comparer un milieu contenant bactéries (*Escherichia coli* dans l'essai présenté) et métabolites (acides organiques, CO_2…) avec un milieu chimiquement identique mais dépourvu de bactéries, celles-ci étant éliminées grâce à un filtre à biomasse. Dans l'étude, afin d'identifier les effets des acides organiques seuls, les deux milieux précédemment cités ont aussi été comparés avec une solution synthétique d'acides organiques de même composition que la phase liquide du BMB test. Des pâtes de ciment Portland ont été immergées en système ouvert (continument renouvelé) dans les solutions (i) avec et (ii) sans microorganismes du BMB test et à (iii) la solution synthétique d'acides pendant 4 semaines. En fin d'essai, les changements minéralogiques et chimiques ainsi que les profondeurs altérées des pâtes ont été étudiés.

Malgré un pH de 5,8 plus faible que dans les autres milieux (pH compris entre 7 et 8), c'est la solution synthétique d'acides qui a engendré la plus faible détérioration (Figure I - 28). En effet, la profondeur dégradée (jusqu'à zone 3 inclue) atteignait 0,2 mm après 4 semaines seulement et aucune précipitation de calcite n'a été identifiée. Pour les échantillons exposés à l'essai BMB, l'épaisseur dégradée en absence de bactérie était de 0,65 mm et était presque doublée en présence de bactéries (1,3 mm). De plus, les analyses par microsonde électronique et DRX ont montré une décalcification complète menant à une

structure amorphe sur la couche externe de l'échantillon immergé dans la colonne en présence de bactéries (jusqu'à la zone 2 inclue, soit 1,8 mm), associée à une carbonatation relevée par la présence de calcite en profondeur. En revanche, les mécanismes de décalcification ont été mis en évidence sur une profondeur de 1,2 mm dans la solution avec les métabolites seuls, avec une carbonatation assez intense en surface de l'échantillon.

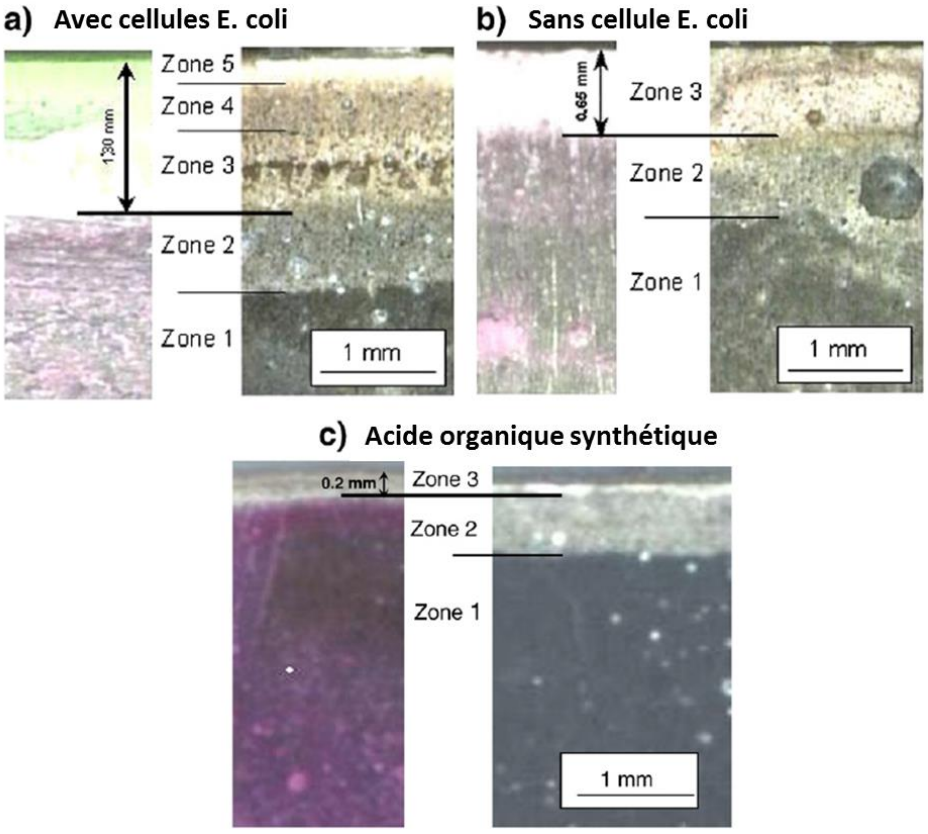


Figure I - 28 : Coupes transversales de pâte de ciment durcie altérée après 4 semaines d'exposition dans les colonnes: (a) sans cellule E. coli; (b) avec cellules E. coli; (c) d'acide organique synthétique (Magniont et al., 2011).

L'étude a permis de mettre en évidence l'action spécifique des bactéries sur la matrice cimentaire :

- La formation d'un biofilm en surface des échantillons qui produit localement des concentrations élevées en métabolites agressifs, notamment des acides organiques, aboutissant à une intensification des dégradations en particulier en termes de décalcification de la matrice. Ces altérations observées ne correspondant pas aux conditions chimiques moins sévères relevées dans le milieu environnant (pH 7-8), c'est donc bien un microenvironnement imposé par le biofilm qui est mis en évidence.
- l'action de la respiration microbienne productrice de CO_2 et à l'origine de la carbonatation de la matrice, à différentes profondeurs dans le matériau en fonction de la présence / absence des bactéries qui s'organisent le cas échéant en biofilm en surface. En l'absence de bactéries dans le milieu contenant seulement les métabolites (acides organiques, CO_2…), la carbonatation se produit en surface et la pâte n'est que partiellement décalcifiée. En présence de bactéries et de biofilm, les conditions locales imposées notamment associées à la production d'acides au contact du matériau, aboutissent à une décalcification totale de la matrice en surface et une carbonatation de la matrice plus en profondeur.

Il apparaît donc que la capacité des bactéries à créer un biofilm en surface des matériaux peut être intrinsèquement délétère et doit être prise en compte dans l'agressivité des environnements biologiques (Bertron, 2014; Magniont et al., 2011).

3.10 Conclusion

Les mécanismes de dégradation des matrices cimentaires par les acides organiques, le nitrate d'ammonium, et le CO_2 atmosphérique sont bien connus dans la littérature, et ont été décrits avec précision dans cette partie. Cependant, cette revue bibliographique a aussi permis de souligner un manque de connaissance sur les mécanismes de détérioration spécifiques au milieu de la digestion anaérobie, avec, à ce jour, seulement deux études recensées dans la littérature.

Par ailleurs, la majorité des études concernant les attaques acides sont effectuées pour des pH très faibles, alors que les pH sont neutres en méthanisation.

En outre, la connaissance de l'influence de l'ammonium sur les matrices cimentaires reste partielle, et cloisonnée à l'étude de lixiviation accélérée, pour des concentrations en ammonium très élevées, non représentatives du milieu liquide de la méthanisation.

Enfin, même si les dégradations induites par le CO_2 dissous et les microorganismes sont discutées, les informations restent rares et les mécanismes de détérioration sont encore mal connus.

Pour finir, cette revue bibliographique a mis en évidence des lacunes quant aux connaissances sur l'étude des effets combinés des métabolites de la digestion anaérobie en conditions contrôlées de laboratoire (effet des acides, effet tampon des bicarbonates etc.).

De plus, il n'existe pas à ce jour de données sur l'influence de la variabilité de la composition du milieu dans le temps (sur de longues durées) et en fonction du type de biodéchet, sur les matériaux cimentaires.

4 PERFORMANCE DES LIANTS VIS-A-VIS DES AGENTS AGRESSIFS DU MILIEU LIQUIDE DE LA METHANISATION

Les données disponibles de la littérature sur l'influence du milieu de la méthanisation sur la matrice cimentaire et les mécanismes de détérioration associés ont été détaillées dans la partie précédente, que ce soit pour les métabolites seuls ou des milieux complets biotiques. Face aux agressions du milieu, il est nécessaire d'adapter la conception et la formulation de matériaux cimentaires pour obtenir une dégradation limitée et une meilleure durabilité. Ainsi, cette quatrième partie présente les performances de différents matériaux, décrits dans la deuxième partie, dans des milieux agressifs se rapportant au milieu de la méthanisation : l'influence de l'utilisation de certaines additions et certains liants sur la durabilité des matériaux en milieux acides, vis-à-vis de la carbonatation ou en milieu complet biotique prenant en considérant l'effet particulier des microorganismes, y est évaluée afin de guider le choix des matériaux de l'étude.

4.1 Performance vis-à-vis de l'attaque par les acides organiques

Plusieurs auteurs ont étudié les performances des matériaux cimentaires ordinaires et alternatifs face aux attaques par les acides organiques (Bertron, 2004; Bertron, Duchesne, et al., 2005a, 2005b; Bertron et al., 2007b; N De Belie et al., 1997; Gruyaert et al., 2012a; Larreur-Cayol, Bertron, San Nicolas, et al., 2011; Oueslati & Duchesne, 2012, 2014; Shi & Stegemann, 2000). Ces études ont été effectuées pour des pH acides qui ne reflètent pas la réalité du milieu liquide de la méthanisation (pH neutre), mais qui permettent de mettre en avant les comportements de différents matériaux cimentaires face à l'attaque par les acides organiques.

L'ensemble des auteurs ont comparé les performances du ciment Portland de référence (CEM I) à des ciments substitués par des additions de type cendre volante, fumée de silice, laitier de haut-fourneau, mais aussi à du métakaolin ou encore du ciment alumineux. L'évaluation de la détérioration est variable en fonction des auteurs qui utilisent différents indicateurs comme la profondeur dégradée, la perte de masse, les analyses chimiques et minéralogiques etc.

Parmi toutes ces études, recensées par Voegel (2017), les ciments de haut-fourneau sont ceux montrant les meilleures performances dans la plupart des cas. Le ciment alumineux semble aussi présenter de bonnes performances puisqu'il a les meilleures performances dans les études de Bertron (2004) et Larreur-Cayol et al. (2011) pour des pâtes de ciment immergées à un pH de 4 dans une solution composée de différents acides dans l'étude de Bertron (2004) et d'acide acétique uniquement pour Larreur-Cayol et al. (2011). Cependant, les pâtes de ciment alumineux immergées dans une solution d'acide acétique à pH 5 présentent de moins bons résultats que le CEM I dans l'étude de Shi & Stegemann (2000) avec une cure de 365 jours.

Les résultats des études citées précédemment ont permis à Voegel (2017) d'établir une tendance de durabilité, du liant le plus durable face aux attaques acides (pH entre 2 et 6), au liant qui semble être le moins durable : liant au laitier et CAC > liant aux cendres volantes > liant aux fumées de silice > liant ordinaire.

4.1.1 Influence des ajouts minéraux sur la durabilité des bétons en milieu acide

Plusieurs études ont étudié l'influence d'additions minérales telles que les cendres volantes (Bertron, Duchesne, et al., 2005b; N De Belie et al., 1997), la fumée de silice (Bertron, Duchesne, et al., 2005a; Bertron et al., 2007b) et le laitier de haut fourneau (Bertron, Duchesne, et al., 2005a; Gruyaert et al., 2012a) sur la durabilité des bétons face aux attaques acides.

Une meilleure durabilité est généralement constatée et elle est attribuée :

i. A la diminution de la part de calcium dans les ciments avec additions entraînant une part moins importante de portlandite et un ratio C/S réduit au sein des C-S-H et à la pouzzolanicité qui consomme la portlandite pour former des C-S-H, plus résistants face aux attaques acides (Bertron, Coutand, et al., 2005; N De Belie et al., 1997; Escadeillas, 2013; Gruyaert et al., 2012a) ;
ii. A l'incorporation d'aluminium dans les chaînes de C-S-H (Lothenbach et al., 2011) pour former des C-A-S-H qui ont une meilleure stabilité chimique que les C-S-H (Roosz et al., 2018) ;
iii. A la stabilité chimique des produits d'hydratation et des phases anhydres telles que le laitier (Bertron, 2004).

Cependant, les recherches menées par Bertron et al. (Bertron, Duchesne, et al., 2005b; Bertron et al., 2007b) ont montré que l'ajout des fumées de silice, ayant un degré de pouzzolanicité élevé par rapport aux liants contenant du laitier de haut-fourneau, n'a pas amélioré les résistances des échantillons dans les conditions testées. Ceci permet de conclure que l'effet pouzzolanique ne suffit pas à justifier les performances de certaines additions minérales. En revanche, la nature minéralogique et la composition chimique du matériau semblent participer aux bonnes propriétés de ces matériaux. Pour les matériaux soumis aux environnements acides avec sels de calcium solubles, Bertron, Coutand et al. (2005) proposent (i) de limiter la teneur en calcium, élément majoritairement éliminé lors de l'attaque acide, en plus de privilégier les réactions pouzzolaniques permettant de limiter la teneur en portlandite qui est le premier hydrate attaqué, (ii) d'augmenter les teneurs en silicium, aluminium et en fer: pour une immersion dans un solution à base d'acides organiques, ces éléments possèdent des « facteurs de dissolution » (rapport de la masse de l'élément lixivié en solution sur la masse initiale de l'échantillon) bien plus faibles que celui du calcium (Bertron, Duchesne, et al., 2005a). En effet, la dissolution des phases d'aluminium et de fer est plus lente et intervient à des valeurs de pH plus faibles que la décalcification de la portlandite et des C-S-H (Beddoe & Dorner, 2005). Grengg et al. (2020) ont aussi identifié qu'une teneur accrue en fer permettait d'accroitre la stabilité du réseau géopolymèrique, et donc la résistance à l'attaque acide bactérienne. De par leur stabilité chimique, l'aluminium, le silicium et l'oxyde de fer sont retrouvés dans les zones dégradées de matrices cimentaires exposées à des milieux acides.

4.1.1.1 Laitier de haut-fourneau

Plusieurs études (Bertron, Duchesne, et al., 2005a, 2005b; Bertron et al., 2007b; Oueslati & Duchesne, 2012) comparant les performances de plusieurs liants observent de meilleurs résultats pour les ciments au laitier de haut-fourneau. L'addition de laitier augmente la résistance chimique du matériau à la lixiviation en réduisant la teneur en calcium du liant, et mène à une teneur en portlandite réduite, à un ratio Ca/Si plus faible des C-S-H – la phase hydratée principale du matériau – et à la formation de C-A-S-H (Elakneswaran et al., 2016; Lothenbach et al., 2011) qui présentent une plus haute stabilité chimique que les C-S-H (Roosz et al., 2018). De plus, l'addition de laitier au ciment aide à densifier la pâte en remplissant les larges pores avec des produits d'hydratation et la structure porale qui en résulte améliore les propriétés de transfert de la pâte (Perlot et al., 2006).

L'étude de Gruyaert et al. (2012a) montre l'influence de la quantité de laitier substitué dans le liant sur la durabilité du béton dans une solution très agressive d'acides acétique et lactique (30 $g.L^{-1}$ pour chaque acide) à pH 2. Après une cure de 1 mois (humidité relative > 95 %) suivie de 6 cycles d'exposition d'une semaine alternant phase d'immersion et phase de séchage (solution acide renouvelée après chaque cycle), les profondeurs dégradées s'échelonnent entre 0,38 mm pour les bétons avec 85 % de laitier (S85) et 2,8 mm pour les bétons réalisés avec du ciment portland seul (S0). D'après les auteurs (Gruyaert et al., 2012a), même si la durabilité augmente avec le taux de laitier, l'amélioration n'est pas significative à partir d'un taux de laitier de 50 %.

D'autres échantillons identiques ont subi le même protocole après une cure de 6 mois. La tendance reste la même avec un échantillon S0 ayant subi les plus fortes dégradations. Cependant, la formulation S0 présente une profondeur dégradée plus faible après 6 mois de cure qu'après 1 mois alors que les bétons contenant du laitier présentent des profondeurs dégradées plus importantes après une cure de 6 mois.

Ces derniers résultats sont en désaccord avec l'étude de Oueslati & Duchesne (2012) qui ont montré le bénéfice d'un temps de cure prolongé pour la résistance aux attaques acides (0,5 M d'acide acétique, pH = 4) des ciments au laitier. Celui-ci serait expliqué par la réduction de la porosité totale des pâtes de ciment avec la cure, avec une réduction particulièrement prononcée pour les pâtes de ciment au laitier qui diminue de 52 % en prolongeant le temps de cure de 28 jours à 3 mois. Il apparait aussi que la bonne durabilité des ciments au laitier proviendrait de la bonne résistance de leurs grains anhydres (grains de laitier) qui sont bien préservés au cours de l'attaque acide (Bertron, 2004; Bertron, Duchesne, et al., 2005a; Bertron et al., 2007b) et sont peu dissous dans la zone altérée. Face à ces considérations, Oueslati & Duchesne (2014) ont quantifié les anhydres de pâtes de ciment Portland et de pâtes de ciment au laitier (80 % de substitution) avant et après une immersion de 2 mois dans une solution d'acide acétique (0,5 M, pH = 2,8). Les quantités d'anhydres totaux de chacun des matériaux ont chuté après l'immersion en solution acide. Cependant, on remarque une nette différence de comportement entre les deux liants puisque cette baisse s'élève à 46 % pour les phases de $C_2S + C_3S$ contre seulement 22 % pour les anhydres de la pâte de ciment au laitier (Oueslati & Duchesne, 2014). Cela met donc en évidence la meilleure résistance des anhydres du laitier face aux attaques acides en comparaison avec les anhydres du ciment Portland.

4.1.1.2 Métakaolin

Plusieurs études ont étudié l'influence de l'ajout de métakaolin dans une matrice cimentaire (Larreur-Cayol, Bertron, San Nicolas, et al., 2011; Oueslati & Duchesne, 2012, 2014). Dans tous les cas, ces liants présentaient de meilleures performances que le ciment Portland. De la même manière que la quantification des grains anhydres du liant au laitier, Oueslati & Duchesne (2014) ont quantifié les anhydres de la matrice cimentaire d'un ciment au métakaolin en fonction de son temps d'exposition dans une solution d'acide acétique. Après les deux mois d'immersion, une réduction de seulement 14,5 % en masse d'anhydres totaux a été quantifiée sur ce matériau. Cette perte de masse est majoritairement portée par la diminution des anhydres du clinker (de 30,79 % à 16,88 %) puisque la quantité d'anhydres apportée par le métakaolin diminue seulement de 4,75 % à 4,06 % après 2 mois d'immersion dans la solution d'acide. Les bonnes performances des métakaolins dans ces milieux agressifs s'expliquent donc par la pouzzolanicité induite par le matériau mais aussi par la forte résistance de ses anhydres. De plus, l'incorporation de métakaolin dans des pâtes de ciment mène à un affinement de la structure poreuse, ce qui est défavorable pour la pénétration des agents agressifs (Khatib & Wild, 1996).

Ces résultats sont en accord avec ceux de Siddique & Klaus (2009) qui indiquent que l'ajout de métakaolin dans un matériau cimentaire permet d'augmenter la durabilité, d'augmenter la résistance face aux attaques acides et de diminuer la perméabilité.

4.1.2 Ciments d'aluminates de calcium (CAC)

Bertron, Larreur-Cayol et al. et Shi & Stegemann (2004; 2011; 2000) ont étudié les performances des ciments d'aluminates de calcium en milieu acide. Parmi ces études, Bertron et Larreur-Cayol et al. (2004; 2011) ont identifié le CAC comme étant le matériau le plus résistant chimiquement, en comparaison avec des CEM I, CEM III et CEM V.

D'après Fryda et al. (2008) et Scrivener et al. (1999) les bonnes performances des CAC face aux attaques acides viendraient :

i. de leur faible basicité, induisant une plus faible réactivité.
ii. de la nature de leurs hydrates et particulièrement l'hydroxyde d'aluminium. Le C_3AH_6 est l'une des phases principales de la matrice cimentaire des CAC, lors d'une attaque acide, les ions H^+ provoquent sa décalcification, laissant place à un gel d'AH_3 (Buvignier, Patapy, et al., 2019; Hewlett, 2003; Pons et al., 2018; Scrivener et al., 1999). Or, l'hydroxyde d'aluminium est stable jusqu'à des pH de 3 ou 4 (Figure I - 29).

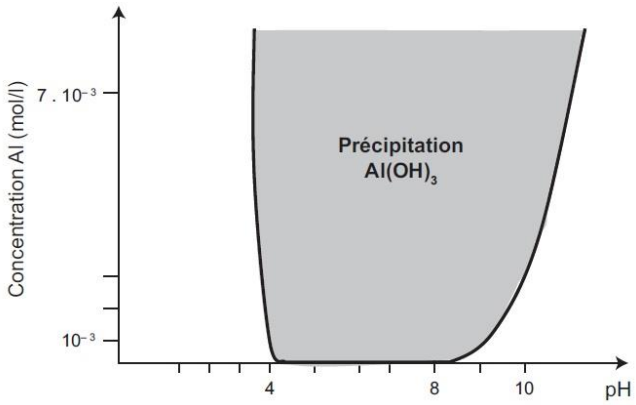


Figure I - 29 : Courbe de solubilité de l'alumine hydratée AH_3 en fonction du pH (Fryda et al., 2008)

De plus, la dissolution des autres hydrates de calcium permet la formation de nouveaux hydrates d'aluminium sous forme de gel d'alumine selon l'équation suivante :

$$C_3AH_6 + 6H^+ \Longrightarrow 3Ca^{2+} + 2Al(OH)_3 + 6H_2O$$

Le gel d'alumine nouvellement créé remplit alors les pores, protégeant la matrice cimentaire d'une attaque plus profonde.

En dessous de pH=3,5 les hydrates d'aluminium se dissolvent mais neutralisent des acides dans le même temps, comme le montre l'équation suivante :

$$AH_3 + 6H^+ \Rightarrow 2Al^{3+} + 6H_2O$$

Des expériences ont montré que la conversion conduit à une plus grande résistance face aux acides même si la conversion s'accompagne d'une augmentation de la porosité. Ceci est dû à la haute stabilité thermodynamique de C_3AH_6 (Fryda et al., 2008).

De plus, la composition des ciments alumineux, principalement composé d'aluminate monocalcique (CaO,Al_2O_3), montre une prédominance de l'alumine par rapport à la chaux. Or, d'après Bertron et al. (2005; 2005b; 2004), l'aluminium est un élément favorable à la durabilité des matériaux cimentaires alors que la teneur en calcium doit plutôt être limitée.

4.1.3 Influence de la porosité

Si la porosité a un rôle secondaire dans la dégradation des matrices cimentaires dans les milieux très agressifs (Buvignier, Patapy, et al., 2019), elle a un rôle majeur pour les milieux modérément agressifs comme le milieu des biodéchets en digestion anaérobie. Ainsi, afin de favoriser la durabilité du béton, la pénétration des agents agressifs dans le réseau poreux de la matrice cimentaire doit être limitée. C'est plus précisément la porosité ouverte interconnectée qui a une incidence majeure sur les cinétiques de détérioration des matériaux cimentaires en milieux agressifs (Damidot & Le Bescop, 2008; Ollivier & Torrenti, 2008). Plusieurs caractéristiques de la porosité interviennent alors : le volume poreux, le diamètre des pores, la connectivité du réseau poreux et sa tortuosité. Deux grandeurs caractérisent l'aptitude d'un béton à résister à la pénétration d'agents du milieu extérieur (Ollivier & Torrenti, 2008) :

- La perméabilité d'un matériau, qui est son aptitude à se laisser traverser par un fluide sous un gradient de pression.
- La diffusion, qui correspond à un transport à l'échelle moléculaire sous gradient de concentration. Les transports par diffusion peuvent intervenir en phase liquide ou en phase gazeuse. Ce mode intervient par exemple lors de l'attaque du béton par les acides.

Ces deux grandeurs dépendent de l'interconnexion des pores capillaires. Pour réduire cette porosité et son interconnexion, il est possible de réduire le rapport E/C, d'utiliser des additions minérales ou d'augmenter la durée de cure (Escadeillas, 2013; Ollivier & Torrenti, 2008). En effet, les additions minérales ne permettent pas de diminuer la porosité totale mais réduisent la taille des plus gros pores, réduisant la pénétration de l'eau dans le béton par action capillaire (Cyr, 2013; Siddique & Klaus, 2009). De plus, l'augmentation de la durée de cure permet de continuer l'hydratation des anhydres ce qui diminue les pores capillaires.

Rozière & Loukili (2011) ont étudié la lixiviation d'échantillons de bétons de plusieurs formulations et plusieurs rapports E/C dans une solution agressive d'acide nitrique (0,5 M) à pH 5. Dans ces conditions, la lixiviation avait tendance à augmenter avec l'augmentation du rapport E/C, ce qui peut s'expliquer par les variations correspondantes de porosité et diffusivité. Ces résultats sont en accord avec les résultats expérimentaux de Kamali et al. (2008) en milieu modérément agressif (lixiviation de pâtes de ciment par de l'eau ultra-pure, de l'eau minéralisée et une solution de nitrate d'ammonium à 480 $g.L^{-1}$) qui confirment que les cinétiques de lixiviation augmentent bien avec l'augmentation du rapport E/C. Dans les deux études (Kamali et al., 2008; Rozière & Loukili, 2011), la présence de cendres volantes et de laitier améliore le comportement des matériaux cimentaires. Les résultats (Kamali et al., 2008) montrent que la profondeur dégradée est diminuée pour les ciments avec additions minérales et que pour des matrices à base de CEM III/A ou CEM V/A, le gain de performances associé à la diminution du rapport E/C est plus faible que pour les pâtes de CEM I. Ainsi, l'amélioration des performances liée à la diminution du rapport E/C dépend probablement de l'état initial du réseau poreux, et cette amélioration est moins importante pour des matrices avec additions contenant un réseau poreux initialement plus fin avec moins de porosité capillaire.

4.2 Performance vis-à-vis de la carbonatation

Les performances des matrices cimentaires face à la carbonatation sont directement liées aux processus de carbonatation des hydrates qui les composent.

Ainsi, on peut noter que la carbonatation de la portlandite va mener à la précipitation des carbonates de calcium, calcite, aragonite et vatérite, la calcite étant le polymorphe le plus stable en conditions standard de pression et de température (Knez et al., 2006). L'aragonite et la vatérite étant métastables, elles se transforment en calcite (Galan et al., 2015; Varzina et al., 2020). Le volume molaire de la calcite (35 $cm^3.mol^{-1}$) étant supérieur à celui de la portlandite (33 $cm^3.mol^{-1}$), la dissolution de la portlandite au profit des carbonates de calcium est favorable à la réduction de la porosité (Morandeau, 2013).

La carbonatation des C-S-H conduit à la décalcification des C-S-H et à la formation d'un gel de silice et de carbonates de calcium (N. Li et al., 2017; Sanjuán et al., 2018; Šavija & Luković, 2016; Steiner et al., 2020). De plus, pour des rapport C/S initiaux plus faibles, la formation d'un gel de silice est privilégiée (Black et al., 2008). Au contraire de la carbonatation de la portlandite, la carbonatation des C-S-H peut mener à du retrait, à une porosité plus importante avec de plus gros pores (N. Li et al., 2017; Nedeljković et al., 2018; Puertas et al., 2004; Sanjuán et al., 2018).

Selon l'état de conversion du ciment alumineux, la carbonatation des ciments alumineux ne met pas en jeu les mêmes phénomènes. Fernández-Carrasco et al. (2008) ont étudié les changements microstructurels se produisant lors de la carbonatation « supercritique » de ciments d'aluminates de calcium pour différentes températures de cure. La carbonatation des hydrates des ciments d'aluminate de calcium CAH_{10}, C_2AH_8 et C_3AH_6 mène à la formation des trois polymorphes de carbonates de calcium (la carbonatation du C_3AH_6 ayant principalement produit de la calcite). La carbonatation des hydroxydes d'aluminium a entraîné la formation de nordstrandite et bayerite dans les mêmes proportions pour les échantillons hydratés à 5°C. Pour ceux hydratés à 25°C, seule la nordstrandite est produite lors de l'hydratation. Enfin, à 40°C, la gibbsite est créée lors de l'hydratation mais aussi de la carbonatation.

Ainsi, en condition de carbonatation, de nombreux auteurs mettent en évidence une chute de porosité pour les formulations à base de CEM I (Houst & Wittmann, 1994; Ngala & Page, 1997; Pihlajavaara, 1968), ce qui est donc un effet plutôt positif sur les propriétés de transfert et sur la durabilité du matériau.

En revanche, l'utilisation de laitier de haut fourneau comme addition entraine une réduction de la teneur en portlandite, et des rapports C/S plus faibles dans les C-S-H (Lothenbach et al., 2011). Ainsi, la carbonatation des ciments aux laitiers, présentant des bonnes performances contre les attaques acides (Bertron, Duchesne, et al., 2005a; Gruyaert et al., 2012a; Oueslati & Duchesne, 2014), peut provoquer une diminution de leurs propriétés micro-mécaniques, avec un grossissement de leur structure poreuse, de la fissuration et une pénétration accrue des agents agressifs (Borges et al., 2010; Nedeljković et al., 2018; Ngala & Page, 1997; Šavija & Luković, 2016).

La carbonatation d'un ciment d'aluminate de calcium converti entraîne une baisse de sa porosité. La forte stabilité des hydrates convertis se traduit par une faible solubilité et une moindre disponibilité en calcium pour alimenter la formation de carbonates de calcium, ce qui explique une vitesse de carbonatation plus faible que dans le cas d'un ciment non converti (Fryda et al., 2008). De plus, pour toutes les températures de cure, la carbonatation des ciments alumineux permet d'améliorer la résistance mécanique en compression des pâtes (Fernández-Carrasco et al., 2008; Lange et al., 1997).

Enfin, les géopolymères à base de métakaolin alcali-activé ont tendance à former des cristaux de carbonate de sodium à leur surface lors de la carbonatation, et la croissance de cette efflorescence est rapide et dense (Pouhet, 2015), mais n'influence pas les propriétés du matériau.

4.3 Performance vis-à-vis des milieux agressifs biotiques

Dans son étude, Voegel (2017) a comparé la biodétérioration de matériaux à base de CEM I, CEM III/C et CAC en condition de digestion anaérobie en laboratoire et *in situ*. Alors que la profondeur dégradée du CEM III/C était plus élevée que celle du CEM I en laboratoire, la tendance s'inverse au terme des 7 mois d'immersion dans le digesteur *in situ*. Il semblerait donc que les ciments au laitier présentent des comportements variables en fonction de la composition du milieu liquide. En revanche, les auteurs (Voegel et al., 2015; Voegel, Giroudon, et al., 2019) ont montré les meilleures performances des pâtes de CAC face à cette attaque biochimique, et ces résultats ont été confirmés par les essais *in situ* (Voegel, 2017). Ce meilleur comportement peut être lié à une plus faible colonisation microbienne de la pâte en comparaison avec les autres liants étudiés, déjà mise en avant par d'autres auteurs (Dalod et al., 2014; Govin et al., 2014; Lors et al., 2018). D'après Herisson et al. (2014), cela serait dû à l'effet bactériostatique de l'aluminium. Cependant, pour des conditions très agressives d'oxydation du soufre comparables à celles retrouvées dans les réseaux d'assainissement, Buvignier et al. (2017; 2019; 2019) n'ont montré aucun effet direct de l'aluminium sur les bactéries responsables de l'attaque acide, ce que les auteurs ont attribué à l'adaptation du biofilm face aux fortes concentrations en aluminium. En effet, Buvignier et al. (2017; 2019) ont montré que les bactéries ne sont affectées que temporairement par l'ajout d'aluminium et qu'une période d'acclimatation a suffi pour que les cinétiques de croissance et les paramètres stœchiométriques n'en soient plus affectés. L'effet particulier du CAC sur le développement du biofilm microbien a aussi été observé pour différentes conditions par Peyre Lavigne et al. (2015), Lors et al. (2018) (biofilms sulfo-oxydants) et Dalod et al. (2014) (biofilms photosynthétiques). Les résultats de ces études suggèrent que le développement et/ou l'activité du biofilm était ralenti sur le substrat CAC en comparaison les matériaux à base de liants ordinaires. De plus, Voegel et al. (2019; 2019) et Peyre Lavigne et al. (2015) ont montré que le biofilm s'étant développé sur le matériau à base de CAC était moins dense, plus sec et avec une diversité microbiologique plus faible que sur les autres substrats. De même, dans des réseaux d'assainissement, Herisson et al. (2016) constatent que sur la surface des mortiers à base de CAC, la diversité microbienne a tendance à évoluer vers une population microbienne unique et spécifique. Au contraire, Buvignier et al. (2019) n'ont montré aucune différence de sélection de population microbienne entre les différents matériaux étudiés (matériaux à base de ciment Portland). D'après ces auteurs, la résistance à la biodétérioration des matériaux à base de CAC serait liée aux caractéristiques physicochimiques du CAC. La plus grande capacité de neutralisation des CAC pourrait contribuer à la meilleure résistance des matériaux dans les environnements microbiens en empêchant ou en ralentissant l'activité microbienne en surface (Lors et al., 2017). De plus, la stabilité des phases initiales et phases précipitées secondaires serait le paramètre clef expliquant la meilleure résistance de ces matériaux en comparaison avec des ciments Portland.

La réalisation d'essais en laboratoire et d'essais *in situ* sur les mêmes matériaux par Voegel (2017) a permis de mettre en avant la bonne représentativité des essais en laboratoire puisque les profondeurs dégradées évaluées dans les deux cas étaient proches, avec un facteur d'accélération des cinétiques de dégradation proche de un.

4.4 Conclusion

La revue des performances de différents matériaux a permis à plusieurs formulations de se détacher par leurs comportements favorables en milieux agressifs : en milieu acide, il apparaît que l'utilisation de laitier de haut fourneau ou de métakaolin en substitution au ciment Portland améliore la durabilité de la matrice cimentaire. Le laitier de haut fourneau présente cependant un comportement pouvant être défavorable en présence de CO_2. L'utilisation du ciment d'aluminate de calcium seul semble favorable à la fois en milieu acide mais aussi en milieu biotique, où le matériau est moins colonisé par les microorganismes que les matrices à base de ciment Portland. On note cependant que les matériaux innovants tels que les matériaux alcali-activés sont peu considérés à ce jour dans les études de durabilité relatives aux milieux acides, agricoles, ou de la méthanisation.

Enfin, on peut noter que les études en laboratoire effectuées par Voegel et al. (2017; 2019; 2016) permettent une bonne représentativité des dégradations rencontrées en milieu réel.

5 CONTEXTE NORMATIF

Le béton dans son environnement doit pouvoir répondre à des critères de durabilité pour assurer la pérennité des constructions. Dans ce cadre, la norme EN 206/CN (AFNOR, 2014b) a défini plusieurs classes d'exposition en fonction des actions dues à l'environnement. Cinq actions dues à l'environnement ont été identifiées et sont réparties par classes d'exposition :

- La corrosion par carbonatation notée XC
- La corrosion par les chlorures autres que ceux de l'eau de mer notée XD
- La corrosion par les chlorures de l'eau de mer notée XS
- L'attaque par le gel-dégel avec ou sans agent de déverglaçage notée XF
- L'attaque chimique notée XA

D'après le livret sur les ouvrages durables en milieu rural (Syndicat National du Béton Prêt à l'Emploi et al., 2011), pour les ouvrages agricoles de type bâtiments d'élevage (stabulations, aires de circulation, salles de traite, poulaillers, porcheries), pour les ouvrages de stockage et de traitement (aires de stockage, fosses, cuves) ou pour les ouvrages de méthanisation, le béton fait face à une attaque d'ordre chimique. Les classes d'exposition lorsque le béton est soumis à une attaque chimique par les sols et les eaux souterraines naturels sont définies comme suit par la norme EN 206/CN (AFNOR, 2014b) :

- XA1 : environnement à faible agressivité chimique
- XA2 : environnement à agressivité chimique modérée
- XA3 : environnement à forte agressivité chimique

La norme EN 206/CN (AFNOR, 2014b) suggère de se reporter au fascicule de documentation FD P 18-011 (AFNOR, 2016b) pour les détails des valeurs limites. Ces valeurs limites pour les classes d'exposition correspondant aux attaques chimiques des solutions et des gaz sont reportées dans le tableau suivant (Tableau I - 13).

Tableau I - 13 : Valeurs limites pour les classes d'exposition pour les solutions et les gaz d'après le fascicule FD P 18-011 (AFNOR, 2016b)

Agents agressifs	Classe d'agressivité selon NF EN 206/CN (AFNOR, 2014b)		
	XA1	XA2	XA3
Agressivité des eaux en fonction de leur concentration en agents agressifs et de leur pH : eaux stagnantes ou à faible courant, climat tempéré, pression normale			
CO_2 agressif (mg/L)	≥ 15 et ≤ 20	> 40 et ≤ 100	> 100 jusqu'à saturation
SO_4^{2-} (mg/L)	≥ 200 et ≤ 600	> 600 et ≤ 3000	> 3000 et ≤ 6000
Mg^{2+} (mg/L)	≥ 300 et ≤ 1000	> 1000 et ≤ 3000	> 3000 jusqu'à saturation
NH_4^+ (mg/L)	≥ 15 et ≤ 30	> 30 et ≤ 60	> 60 et ≤ 100
pH	≤ 6,5 et ≥ 5,5	< 5,5 et ≥ 4,5	< 4,5 et ≥ 4,0
TAC (mé/L)	≤ 1,0 et ≥ 0,4	< 0,4 et ≥ 0,1	< 0,1
Agressivité des gaz en milieu humide >75 % en présence d'oxygène			
SO_2 (mg/m^3)	≥ 0,15 et ≤ 0,5	> 0,5 et ≤ 10	> 10 et ≤ 200
H_2S (mg/m^3)	> 0,1	≥ 0,1 et ≤ 10	> 10 et ≤ 200

Dans la norme EN 206/CN (AFNOR, 2014b), les environnements agressifs considérés sont les sols et eaux souterraines naturels, dont la température est comprise entre 5°C et 25°C, et où la vitesse d'écoulement de l'eau est suffisamment faible pour être assimilée à des conditions statiques. Le fascicule FD P 18-011 (AFNOR, 2016b) étend l'application des dispositions contenues dans le tableau aux eaux de surface, ainsi qu'aux eaux et sols pollués. Il complète également cette définition pour les eaux pures avec la valeur de TAC (Titre Alcalimétrique Complet, désigne l'alcalinité de l'eau) ainsi que pour les gaz en milieu humide. Le fascicule précise que dans des cas particuliers tels que des eaux à circulation rapide, des climats non-tempérés ou la présence d'autres espèces chimiques agressives, des études spécifiques peuvent être nécessaires. La norme EN 206/CN indique que la classification d'un milieu dans une classe d'exposition a lieu dès la présence d'une seule des caractéristiques dans les limites renseignées au tableau ci-dessus. Lorsqu'au moins deux caractéristiques agressives correspondent à une même classe, l'environnement doit être classé dans la classe immédiatement supérieure sauf si une étude spécifique (dont la nature n'est pas précisée) démontre que ce n'est pas nécessaire dans ce cas (AFNOR, 2014b, p. 206). Le document FD P 18-011 précise que lorsque plusieurs agents agressifs sont présents avec des concentrations conduisant à un classement XA3, la classe d'exposition reste XA3. Cependant, lorsqu'au moins un des agents agressifs présente une concentration dépassant la limite de la classe XA3, il convient de prévoir une protection externe type enduit ou revêtement, ou interne (imprégnation) (AFNOR, 2016b).

Si l'on compare les agents considérés comme agressifs pour le béton en milieu acide par la norme EN 206/CN (AFNOR, 2014b) et le fascicule FD P 18-011 (AFNOR, 2016b) aux agents agressifs identifiés dans le processus de digestion anaérobie, on remarque que la présence et la concentration d'acides gras volatils ainsi que la présence de microorganismes ne sont pas pris en compte (Bertron, 2014; Bertron et al., 2017; Voegel et al., 2016). Le fascicule FD P 18-011 fait toute fois mention des acides organiques dans le paragraphe 5.1.2 sur les solutions acides. Il indique que les acides organiques libres (acides acétique, lactique, butyrique, formique) contenus dans certaines eaux usées sont agressifs pour les constituants calciques du ciment. Le fascicule indique que ces acides sont généralement moins agressifs que les acides minéraux et qu'ils peuvent même former des couches protectrices pour les acides oxalique et tartrique notamment. Cependant, il est indiqué que les acides faibles peu dissociés peuvent être très agressifs vis-à-vis du béton malgré des pH peu inférieurs à 7. Dans le fascicule (AFNOR, 2016b), la présence de microorganismes (algues, bactéries) est seulement citée parmi les facteurs augmentant l'agressivité pour le béton dans un milieu chimiquement agressif. C'est aussi le cas de l'humidité relative (le degré d'agressivité, notamment pour les agents agressifs présents dans les gaz, augmente généralement avec l'humidité relative) ; de la température (une élévation de température augmente les vitesses de réaction) ; des cycles éventuels de température et d'humidité relative (variations journalières ou saisonnières) qui augmentent considérablement l'action des agents agressifs ; de la mobilité du milieu qui facilite le renouvellement des agents agressifs et des échanges et qui peut aussi induire un effet mécanique supplémentaire (courant, vague) ; de la concentration de l'agent agressif et de son aptitude à migrer dans le béton ; de la durée d'exposition ; de la pression (pour les gaz et liquides) ou encore de la viscosité (pour les huiles).

Associées à la classification d'exposition en fonction des actions dues à l'environnement, des exigences de formulation sont citées dans la norme EN 206/CN (AFNOR, 2014b). Ces exigences concernent :

- Les types et classes de constituants autorisés ;
- Le rapport eau sur liant équivalent (E_{eff}/Liant éq) maximal ;
- La teneur minimale en ciment ;

- La résistance minimale à la compression du béton (facultative) ;
- La teneur minimale en air du béton.

La norme fixe donc une obligation de résultat avec une obligation de résistance minimale à la compression, mais surtout une obligation de moyen par le contrôle de la formulation du béton.

Les exigences relatives aux valeurs limites pour la composition et les propriétés des bétons exposés à des environnements chimiques agressifs en France sont rassemblées dans le Tableau I - 14. La norme EN 206/CN (AFNOR, 2014b) précise que ces dispositions sont basées sur l'hypothèse d'une durée d'utilisation prévue au projet de la structure de 50 ans. De plus, seules les recommandations relatives à des environnements chimiques agressifs sont présentées ici mais il est précisé que dans le cas de classes d'exposition combinées, la plus stricte des exigences s'applique.

Tableau I - 14 : Recommandations relatives aux valeurs limites pour la composition et les propriétés du béton exposé à des environnements chimiques agressifs applicables en France d'après la norme EN 206/CN (AFNOR, 2014b)

	Classes d'exposition : Environnements chimiques agressifs		
	XA1	XA2	XA3
E_{eff}/Liant éq	0,55	0,50	0,45
Classe de résistance minimale	C30/37	C35/45	C40/55
Teneur minimale en ciment (kg/m^3)	300	320	360
Teneur en air minimale (%)	-	-	-

La norme EN 206/CN précise que les valeurs limites du rapport maximal E/C et de la teneur minimale en ciment s'appliquent dans tous les cas, tandis que les exigences relatives à la classe de résistance du béton peuvent être spécifiées en sus. De plus, les valeurs du tableau se réfèrent à l'utilisation de ciments courants conformes à la norme EN 197-1 (AFNOR, 2012) avec l'utilisation de granulats dont D_{max} est d'environ 20 mm.

La classe de résistance donne les performances mécaniques à la compression d'éprouvettes de béton selon l'EN 12390-3 (AFNOR, 2019).

Dans le cadre des environnements chimiques agressifs, la norme EN 206/CN préconise l'utilisation de ciments CEM I ou CEM II avec des additions de type cendres volantes, fumées de silice, métakaolin et laitier moulu. Cependant, pour ces classes d'exposition, la norme indique de se référer au fascicule FD P 18-011 pour le choix du ciment et des additions. Le guide français de prescription T47 édité par CIMbéton (2009) sur des ciments de construction durable dans le cas des bétons coulés en place reprend les recommandations du fascicule en les nuançant puisqu'il édite un tableau spécifique aux milieux acides. Le Tableau I - 15 regroupe ces recommandations.

Tableau I - 15 : Choix du ciment pour des milieux acides chimiquement agressifs d'après le guide français de prescription T47 édité par CIMbéton (2009) et en conformité avec le fascicule FD P 18-011 (AFNOR, 2016b), les normes NF EN 197-1 (AFNOR, 2012), NF P 15-317 (AFNOR, 2006b, p. 317), NF P 15-319 (AFNOR, 2014a) et NF EN 14647 (AFNOR, 2006c)

Classe d'exposition	Choix du ciment
XA1	- CEM II/B-S, CEM II/B-V, CEM II/B-P, CEM II/B-Q, CEM II/B-M (S-V), CEM III/A conformes à la norme NF EN 197-1 - Ciments conformes à la norme NF P 15-317 (PM) ou NF P 15-319 (ES) - CEM IV/A et B conformes à la norme NF EN 197-1
XA2	- CEM II/B-S, CEM II/B-V, CEM II/B-P, CEM II/B-Q, CEM II/B-M (S-V), CEM III/A conformes à la norme NF EN 197-1 - Ciments conformes à la norme NF P 15-319 (ES) - CEM IV/A et B conformes à la norme NF EN 197-1
XA3	- CEM III/A, B, C et CEM V/A et B conformes à la norme NF P 15-319 - Ciments d'aluminate de calcium conformes à la norme NF EN 14647 - CEM IV/B conformes à la norme NF EN 197-1

Une note du fascicule FD P 18-011 établit que l'utilisation de ciments sursulfatés conformes à la norme NF EN 15743+A (AFNOR, 2015) et les ciments d'aluminates de calcium conformes à la norme NF EN 14647 (AFNOR, 2006c) est possible pour toutes les classes d'environnements chimiques agressifs. Le guide français de prescription T47 édité par CIMbéton (2009) pour les milieux acides limite l'utilisation des ciments d'aluminate de calcium aux environnements de classe XA3 et ne mentionne pas l'utilisation de ciments sursulfatés.

Les recommandations du fascicule FD P 18-011 et du guide de prescription T47 concernent principalement les ciments Portland composés (CEM II), les ciments de haut-fourneau (CEM III), les ciments pouzzolaniques (CEM IV), les ciments aux laitiers et aux cendres (CEM V) mais aussi les CAC et les ciments sursulfatés. L'utilisation de ciment Portland ordinaire (CEM I) n'est pas conseillée (sauf s'ils sont PM ou ES). Les additions les plus recommandées sont les laitiers de haut-fourneau (S) et les cendres volantes (V).

Les normes ne donnant pas plus de détails quant à la classe d'exposition à considérer pour un type d'ouvrage, plusieurs textes donnent des recommandations pour les bétons en milieu agricole.

- Le fascicule 74 du 30 mai 2012 sur la construction des réservoirs en béton (Groupe de travail chargé de la révision du fascicule 74 du CCTG, 1998) recommande des parois de classe A (coefficient de perméabilité k inférieur à 10^{-10} m/s). Les liants doivent être choisis parmi les CEM III/C et les CAC type Fondu. Le dosage minimal en ciment doit être de 400 kg/m^3.
- Le fascicule B66 de CIMbéton (2007) préconise l'utilisation de bétons répondant aux critères de la classe d'exposition XA2 pour les ouvrages de stockage des effluents (type fosses à lisier). Il est précisé que pour des conditions particulières pouvant augmenter l'agressivité (agitation importante, acidification, effluents plus agressifs) une étude doit être effectuée et la classe d'exposition peut être portée à XA3.
- Le livret Ouvrages durables en milieu rural (Syndicat National du Béton Prêt à l'Emploi et al., 2011) et le livre vert du béton prêt à l'emploi en milieu rural (Syndicat National du Béton Prêt à l'Emploi et al.,

2010) préconisent l'utilisation de bétons répondant aux critères de la classe d'exposition XA3 pour les aires d'ensilage et fumières, ainsi que pour les projets de fosses et unités de méthanisation.

Tous les agents agressifs de la méthanisation ne sont pas pris en compte dans la norme EN 206/CN (AFNOR, 2014b) mais on peut tout de même considérer les valeurs de CO_2 et NH_4^+. Au regard de la bibliographie, les concentrations en NH_4^+ relevées justifient une classification XA3 pour les milieux de la méthanisation.

Malgré les recommandations et les concentrations élevées en NH_4^+, les cuves de digesteurs semblent dans la plupart des cas être construites avec des bétons répondant aux critères de la classe d'exposition XA2. C'est le cas pour les ouvrages de l'entreprise Cousté Solution, ou encore de l'installation de méthanisation du GAEC de Dardu qui utilise un béton Holcim C35/45 XA2 D32 S3 pour la totalité des ouvrages en béton. Un liner peut être appliqué à l'intérieur des cuves pour prévenir de la dégradation du béton, que ce soit en partie aérienne, en partie liquide, ou sur la totalité des parois.

CONCLUSION

La synthèse bibliographique visait à expliquer le contexte, à évaluer les connaissances techniques et scientifiques actuelles afin de positionner ces travaux de thèse concernant les interactions entre le milieu de la digestion anaérobie et les matériaux cimentaires constitutifs de la structure en béton.

La première partie de cette étude a décrit avec précision le bioprocédé de la méthanisation (ou digestion anaérobie), son application à l'échelle industrielle et sa place dans le contexte économique, politique, environnemental et sociétal actuel. La conception des digesteurs incluant la plupart du temps la **mise en place d'un liner protégeant le béton du ciel gazeux, seules les dégradations sur la partie liquide seront étudiées** dans le cadre de cette thèse. L'étude du milieu liquide a mis en avant la présence de métabolites potentiellement agressifs pour la matrice cimentaire (acides gras volatils, ammonium, CO_2 dissous…) et une grande variabilité de sa composition, avec des concentrations maximales en acides gras volatils pouvant varier de 3000 à 16000 $mg.L^{-1}$ et des concentrations en ions ammonium s'échelonnant entre quelques centaines de $mg.L^{-1}$ et plusieurs $g.L^{-1}$. La concentration en carbonates varie également entre 2 et 5 $g.L^{-1}$. De plus, les microorganismes responsables de la digestion anaérobie peuvent aussi avoir un impact sur les matrices cimentaires : ils s'organisent en biofilm sur les parois des digesteurs, permettant ainsi une meilleure efficacité du processus avec des productions de métabolites accrues localement, et régissent les conditions environnementales du procédé (pH, température, conditions anaérobies…).

La deuxième partie a listé de manière non exhaustive des matériaux cimentaires pouvant être considérés pour la construction de digesteurs industriels. Ces matériaux, décrivant une large palette de liants aux compositions chimiques et minéralogiques variées, ont été décrits de la composition de la poudre anhydre aux mécanismes d'hydratation, ainsi que leurs propriétés principales.

Les attaques par des solutions d'acides organiques aux pH acides, la lixiviation accélérée par l'ion ammonium, l'attaque par le CO_2 et la biodégradation des matériaux en milieux agricoles et de méthanisation ont été étudiées précisément en considérant des mécanismes physico-chimiques d'altération. Cependant, seules quelques immersions en milieux réels ont été étudiées, pour des substrats particuliers, qui **ne rendent pas compte de la grande variabilité de composition du milieu liquide de la méthanisation**. De plus, les **attaques par les métabolites seuls, en condition de méthanisation (pH neutre, concentration en ammonium de l'ordre de la centaine de grammes par litre, CO_2 dissous) ont été peu ou pas étudiées**. Enfin, on relève **un manque de connaissances sur l'effet et la prédominance des métabolites combinés en conditions abiotiques et contrôlées en laboratoire**, qui pourrait apporter une meilleure prédictibilité de l'agressivité des milieux en fonction de leur composition.

L'étude de la durabilité des matrices face aux agents agressifs du milieu liquide de la méthanisation a permis de dégager des formulations présentant des comportements favorables notamment avec l'utilisation de laitiers de haut fourneau, de métakaolin ou de ciment d'aluminate de calcium. Ces considérations permettront donc de guider le choix de matériaux étudiés pour cette thèse. De plus, **les essais en laboratoire semblent représenter de manière fidèle les dégradations rencontrées en milieu réel**. Ainsi, le travail expérimental se concentrera donc sur des essais en laboratoire, permettant un meilleur suivi et un meilleur contrôle des conditions.

Ainsi, le travail expérimental de cette thèse vise à explorer de manière fine les mécanismes d'interactions biogéochimiques entre les matériaux cimentaires, le biodéchet en digestion et les microorganismes, et ceci pour deux substrats différents en conditions contrôlées de laboratoire. Les objectifs sont notamment (i) de caractériser les effets de la présence des matériaux sur la digestion, afin d'évaluer la compatibilité

de leur utilisation pour la construction de digesteur et (ii) d'identifier les mécanismes de biodétérioration et l'influence de la composition du milieu sur les dégradations engendrées. Dans ce cadre, plusieurs liants (ciment Portland ordinaire, ciment au laitier, ciment d'aluminate de calcium, métakaolin alcali-activé, laitier alcali-activé) ont été exposés au milieu complet et analysés. Ces aspects seront respectivement traités dans les chapitres III et IV.

Dans le chapitre V, ce travail est complété par l'étude précise de l'action de chacun des agents agressifs et de son rôle au sein de la dégradation globale des matériaux. Enfin, une étude supplémentaire a été effectuée sur des poudres de pâte de ciment, ce qui a permis de s'affranchir des paramètres cinétiques (notamment la diffusion), et est le support d'une modélisation permettant l'évaluation de l'évolution chimique de la phase solide au cours de la dégradation et en fonction du métabolite étudié.

CHAPITRE II – MATERIAUX ET METHODES

INTRODUCTION

Les biodéchets en digestion anaérobie sont agressifs pour les structures en béton qui les contiennent (Giroudon et al., 2021; Koenig & Dehn, 2016; Voegel, 2017; Voegel et al., 2016; Voegel, Giroudon, et al., 2019). Leur composition est complexe et varie dans le temps, en fonction du substrat utilisé ou encore de la charge organique. Ils contiennent notamment des acides gras volatils, de l'ammonium et du CO_2 dissous en proportions variables, dans des concentrations pouvant dépasser le gramme par litre et la présence de microorganismes, s'organisant sous forme de biofilm, accentue l'intensité et la cinétique des dégradations (Magniont et al., 2011).

A ce jour, un très petit nombre d'études se sont intéressées à la biodétérioration des matrices cimentaires dans ces environnements. Si certaines phénoménologies d'altération ont été mises à jour, l'impact de la variabilité de la composition du milieu sur les matériaux, ainsi que l'influence de la présence des matériaux sur le bioprocédé, sont mal connus. Dans ces conditions, il est très difficile d'évaluer la durée de vie des structures. Peu de données sont disponibles sur le comportement de la gamme de matériaux cimentaires potentiellement intéressants dans ces environnements.

Ainsi, les objectifs de ce travail sont :

- *d'évaluer les interactions biogéochimiques entre les matrices cimentaires et le milieu liquide de la digestion anaérobie, sur le long terme et à l'échelle locale, dans des conditions représentatives du milieu réel. Pour des milieux de compositions variées, le travail visera notamment à caractériser l'influence du matériau sur la digestion (quantification des métabolites agressifs pour le béton et efficacité de la production de biogaz) ;*
- *d'identifier les cinétiques et mécanismes de dégradation des matériaux par les composés agressifs chimiques métabolisés lors de la digestion, et l'impact de chacun des métabolites dans la dégradation totale ;*
- *de fournir les données thermodynamique et cinétique de la dégradation qui seront le support d'une modélisation tendant à la prédiction des phénomènes.*

La stratégie a consisté à analyser l'attaque du milieu liquide de la méthanisation sur des matériaux cimentaires à base de différents liants en combinant les approches expérimentales et numériques, pour des milieux biologiques complets reproduisant les conditions réelles d'une part, et des milieux chimiques synthétiques contrôlés d'autre part.

Les interactions matériau – phase liquide – microorganismes ont été étudiées au travers d'expériences en laboratoire reproduisant le milieu réel de la méthanisation et mettant en œuvre des bioréacteurs instrumentés permettant le suivi du milieu liquide ainsi que la composition et la production de biogaz au cours du temps. Une large palette de matériaux cimentaires aux compositions chimiques et minéralogiques variées a été exposée à la digestion de deux substrats/biodéchets différents, pendant 5 cycles de digestion (soit environ 6 mois pour chaque expérience). Ainsi, les mécanismes de dégradation des matériaux par le milieu liquide de la méthanisation ont été évalués à moyen et à long terme.

Les mécanismes et cinétiques d'altération de la matrice cimentaire par les différents composants chimiques agressifs métabolisés ont été étudiés grâce à des essais d'immersion de pâtes de ciment Portland et MKAA dans des solutions mono- ou multi-composantes. Les modifications structurales,

chimiques et minéralogiques des pâtes ainsi que la composition chimique des solutions ont été analysées au cours du temps.

Enfin, le travail de modélisation s'est basé sur des essais d'immersion de poudre dans des solutions d'acide acétique et de nitrate d'ammonium et leur suivi au cours du temps (pH, composition de la solution, composition chimique et minéralogique de la poudre).

Dans ce chapitre, les différents liants utilisés dans cette étude (ciments ordinaires ou formulations innovantes), leur composition chimique et le mode de fabrication des éprouvettes sont détaillés. Le travail présenté ici se focalise sur les mécanismes d'altération du liant hydraté, ainsi, seules des pâtes (eau + liant) sont utilisées.

Les différents essais réalisés sont présentés, notamment en détaillant les protocoles et le matériel utilisés. Les procédures des essais réalisés pour l'évaluation des modifications structurales, chimiques et minéralogiques (microscope électronique à balayage, microsonde électronique, diffraction de rayons X, spectroscopie de résonance magnétique nucléaire, spectroscopie à infrarouge à transformée de Fourier, analyses thermodifférentielles et thermogravimétriques) ainsi que la mesure des compositions chimiques des milieux liquides et gazeux (chromatographie ionique et chromatographie gazeuse) sont présentées.

Enfin, les paramètres du modèle utilisé sont décrits (logiciel et bases de données utilisés).

1 MATERIAUX

Cette première partie présente les matériaux utilisés dans ce travail de thèse ainsi que leur méthode de fabrication et leurs caractéristiques.

1.1 Liste des liants utilisés et composition chimique

Des liants variés, présentant une large palette de compositions chimiques et minéralogiques, ont été utilisés au cours de la thèse : 3 ciments commerciaux ainsi que deux formulations innovantes à base de liants alternatifs. Les ciments utilisés sont les suivants :

- Un ciment CEM I 52,5 R (CEM I) (Lafarge, usine de Port La Nouvelle) qui est considéré comme le ciment référence de l'étude ;
- Un ciment au laitier : CEM III/B (CEM III) 42,5 N (Lafarge, usine de La Malle) contenant 71 % de laitier de haut fourneau ;
- Un ciment d'aluminates de calcium (CAC) Calcoat® RG (Kerneos), spécialement conçu pour une utilisation dans les réseaux d'assainissement, i.e. présentant une bonne résistance à l'attaque acide et à l'action des microorganismes.

D'après le guide français de prescription T47 édité par CIMbéton, l'utilisation des ciments CEM III, et CAC est recommandée pour les environnements agressifs de classe XA3 (forte agressivité chimique) (AFNOR, 2006b, 2006c, 2012, 2012, 2014a, 2016b; CIMbéton, 2009). De plus, le fascicule n°74 du CCTG marché public de travaux (Groupe de travail chargé de la révision du fascicule 74 du CCTG, 1998) recommande l'utilisation des bétons à base de CEM III/C et CAC pour les fosses à lisier. En revanche, la révision de ce fascicule (COPIL « Eau - Assainissement » & Groupe de travail « Réservoirs », 2019) ne fait plus mention des fosses à lisier.

En outre, une formulation de laitier alcali-activé au carbonate de sodium (notée AAS, pour alkali-activated slag, formule Ecocem) a été testée dans ce projet.

Une formulation de métakaolin alcali-activé (notée MKAA, pour metakaolin-based alkali-activated) décrite dans la thèse de Raphaëlle Pouhet (2015) a également été utilisée.

Le Tableau II - 1 présente la composition chimique en oxydes des différents liants disponibles (hors formulation AAS ECOCEM) d'après des dosages par spectrométrie ICP-OES (LMDC, Toulouse).

Tableau II - 1 : Compositions chimiques et surfaces spécifiques Blaine des liants utilisés (hors formulation AAS ECOCEM)

		CEM I	CEM III	CAC	Métakaolin
% massique	**SiO_2**	30,0	31,2	5,6	68,1
	CaO	48,8	47,0	38,3	1,4
	Al_2O_3	9,5	10,2	51,6	25,6
	Fe_2O_3	2,8	0,9	1,7	3,6
	K_2O	0,0	0,6	0,4	0,3
	Na_2O	0,5	0,5	0,1	0,0
	MgO	2,7	5,9	0,5	0,2
	Mn_2O_3	0,1	0,2	0,0	0,0
	TiO_2	0,5	0,5	2,2	1,2
	SO_3	2,9	2,6	0,0	0,0
	P_2O_5	0,2	0,1	0,1	0,0
p.a.f. (%)		1,9	0,2	0,2	2,6
Surface Blaine ($cm^2.g^{-1}$)	**Valeur mesurée**	4612 ± 56	4391 ± 42	3357 ± 9	-
	Valeur fiche technique	4514	4400	3000 - 3400	156500 (BET)[3]

p.a.f. = perte au feu

1.2 Formulation, fabrication et cure des matériaux

Le travail de thèse ayant pour objectif l'évaluation des interactions biogéochimiques matériaux – milieu liquide – microorganismes, et notamment l'étude du comportement des liants face à ce milieu complexe, le travail a été effectué sur des pâtes de ciment (mélange liant + eau).

En outre, des éprouvettes de mortier 4*4*16 cm ont été fabriquées pour toutes les formulations afin d'effectuer des caractérisations de résistance mécanique en compression et traction par flexion.

1.2.1 Formulation

Un rapport eau/liant (E/L) de 0,3 a été choisi pour le coulage des pâtes de ciment. Il a dû être légèrement modifié pour la formulation AAS. Ce faible rapport E/L a été choisi pour minimiser la porosité des matériaux et la pénétration des agents agressifs au sein du matériau.

Le MKAA a été formulé d'après la thèse de Raphaëlle Pouhet (2015) en utilisant du métakaolin Argicem® Argeco, du silicate de sodium liquide ($\frac{SiO_2}{Na_2O} = 1{,}7$) et de l'eau en respectant les coefficients suivants : $\frac{SiO_2}{Al_2O_3} = 3{,}6$; $\frac{Na_2O}{Al_2O_3} = 0{,}9$; $\frac{H_2O}{Na_2O} = 14{,}5$. Le métakaolin utilisé provient de la calcination flash d'un kaolin

[3] Le domaine de validité du perméabilimètre de Blaine se situe entre 1000 et 9000 $cm^2.g^{-1}$. Cet appareil n'est donc pas adapté à la mesure de la surface spécifique du métakaolin. La méthode BET, en revanche, est adaptée pour des surfaces spécifiques supérieures au $m^2.g^{-1}$ (Benezet, 1999).

avec une proportion relativement élevée d'impuretés comprenant du quartz (45 %), de la mullite (2 %), de la calcite (1 %), de l'anatase (1 %) et de la kaolinite (1 %) (Pouhet, 2015; San Nicolas et al., 2013), ainsi qu'une teneur importante d'oxyde de fer (3,6 % de Fe_2O_3).

1.2.2 Fabrication

Les pâtes de ciment ont été malaxées selon la norme française pour mortiers NF EN 196-1 (AFNOR, 2016c). Le liant en poudre et l'eau sont introduits dans le bol de malaxage puis le programme de malaxage automatique est lancé et suit les étapes suivantes :

- 60 secondes de malaxage vitesse lente (140 ± 5 rotations par minute)
- 30 secondes de malaxage rapide (285 ± 110 rotations par minute)
- 90 secondes d'arrêt : la pâte adhérente au fond du bol et à la paroi est raclée manuellement
- 60 secondes de malaxage rapide

La pâte est ensuite introduite dans les moules en 3 couches, chacune vibrée 30 secondes sur table vibrante afin de favoriser l'évacuation des bulles d'air. Après chaque phase de vibration, la surface de la pâte est piquée afin de favoriser l'interpénétration avec la couche de pâte ajoutée. A la fin du remplissage du moule, l'excès de pâte est arasé.

Des moules cylindriques ont été utilisés afin d'observer des dégradations radiales sur les éprouvettes et de limiter les effets d'angles.

Deux types de moules ont été utilisés :

- Des moules en PVC de 75 mm de hauteur et 25 mm de diamètre, préalablement huilés. Ils ont servi à fabriquer les éprouvettes pour les essais en bioréacteurs.
- Des moules à usage unique en plastique (piluliers) de 70 mm de hauteur et 35 mm de diamètre qui ont servi à la fabrication des éprouvettes pour l'exposition des matrices cimentaires aux solutions chimiques synthétiques.

Après le coulage, les moules en PVC sont recouverts d'un film plastique pour éviter le contact entre la pâte de ciment et l'air. Les éprouvettes sont ensuite démoulées à 24h (pour la plupart des formulations) et conservées ensachées dans une chambre de conservation à 20°C pour une cure endothermique. Les éprouvettes coulées dans les piluliers sont simplement fermées grâce à un couvercle et placées dans la chambre de conservation pour la cure sans être démoulées.

Pour les échantillons de CAC, un traitement thermique est appliqué juste après le coulage afin de permettre la conversion des hydrates métastables en hydrates stables C_3H_6. Le traitement thermique consiste à introduire les éprouvettes dans une enceinte climatique à 35 °C et 85 % RH (pour limiter le séchage de la pâte de ciment) juste après le coulage. La température de l'enceinte climatique est progressivement augmentée jusqu'à atteindre 70 °C au bout de 3 heures. La température est maintenue à 70 °C pendant 3 heures supplémentaires après lesquelles les éprouvettes sont retirées et placées en salle de conservation à 20 °C.

1.2.3 Cure

Les pâtes de ciment CEM I et CAC ont été conservées 28 jours dans les piluliers fermés pour permettre une cure endothermique. Afin de permettre le développement des résistances mécaniques du laitier, le temps de cure a été allongé à 90 jours pour les formulations CEM III et AAS alors que les échantillons de MKAA ont été curés pendant 7 jours seulement (conformément à la thèse de Raphaëlle Pouhet (2015)).

Au terme de leurs périodes de cure, les éprouvettes ont été démoulées et conservées dans des sachets plastiques fermés dans une chambre de conservation avec une température contrôlée de 20°C.

1.3 Caractéristiques mécaniques et physiques des matériaux

1.3.1 Résistances mécaniques sur mortiers normalisés

Des éprouvettes de mortier 4*4*16 ont été fabriquées pour effectuer des essais de résistance mécanique conformément à la norme NF EN 196-1 (AFNOR, 2016c). Les mesures de résistance ont été réalisées après 28 jours pour les formulations de CEM I, CEM III, CAC et MKAA, à 90 jours pour le CEM III (puisqu'une cure de 90 jours est conseillée pour les ciments au laitier) et à 65 jours pour les AAS d'après les consignes d'ECOCEM. Conformément à la norme, les essais ont été effectués en triplicat.

Le Tableau II - 2 résume la liste des mortiers testés, l'échéance et les résultats des essais en compression et en flexion. Nous pouvons remarquer que la résistance mesurée du mortier de CEM I à 28 jours sur la gâchée d'essai testée est inférieure à la résistance garantie du ciment (52,5 MPa). L'essai sur mortier normalisé n'a pas pu être renouvelé pour vérifier ce résultat, mais celui-ci ne présage pas d'une mauvaise qualité des matériaux à base de CEM I utilisés dans le cadre de cette étude.

Tableau II - 2 : Résistance en compression et en flexion des différents liants utilisés dans ces travaux de thèse

Echéance	Formulations	Compression (MPa)	Flexion (MPa)
28 jours	CEM I	45,5	6,8
	CEM III	48,3	8,1
	CAC	75,3	14,1
	MKAA	60,0	8,8
65 jours	AAS	71,4	10,2
90 jours	CEM III	68,3	8,7

1.3.2 Porosité

Le Tableau II - 3 présente les valeurs de porosité accessible à l'eau mesurée selon la norme NF P18-459 (AFNOR, 2010) appliquée à des pâtes de ciment, et la porosité accessible au mercure. Préalablement aux essais de porosité mercure, les échantillons ont été séchés par échange de solvant (Scrivener et al., 2016; Snellings et al., 2018) par immersion dans de l'isopropanol pendant 24 h (durée adaptée en fonction de la taille des échantillons). Les échantillons étaient ensuite placés 15 minutes dans une étuve à 40 °C pour faciliter le départ du solvant puis laissés en dessiccateur sous vide pendant au minimum 24 h avant les essais de porosité.

Tableau II - 3 : Porosités accessible à l'eau et accessible au mercure des différentes pâtes de ciment de l'étude

	Porosité H_2O (%)	Porosité Hg (%)
CEM I	32,0	19,8
CEM III	35,6	22,3
CAC	24,0	24,5
AAS	24,4*	21,4
MKAA	48,6	32,5

*échantillons séchés à 40 °C pour éviter la fissuration de l'échantillon lors du séchage à 105 °C

Le Tableau II - 3 permet de constater que les porosités des échantillons de pâtes de CEM I et CEM III sont comparables, avec une porosité tout de même plus élevée pour la pâte de CEM III (35,6 % porosité H_2O)

que pour la pâte de CEM I (32,0 % porosité H_2O). En comparaison avec ces deux matériaux, les pâtes de CAC ont une porosité significativement plus faible (24,0 % porosité H_2O) alors que les pâtes de MKAA ont une porosité significativement plus élevée (48,6 % porosité H_2O). Les pâtes d'AAS semblent posséder une porosité assez faible de 24,4 % (porosité H_2O) même si elles ont été séchées à 40 °C. Cette tendance est respectée pour les mesures de porosité au mercure sauf pour la pâte de CAC qui a une porosité (24,5 % porosité Hg) plus élevée que les pâtes de CEM I (19,8 % porosité Hg) et CEM III (22,3 % porosité Hg).

La Figure II - 1 présente les graphes de répartition porale des différents matériaux.

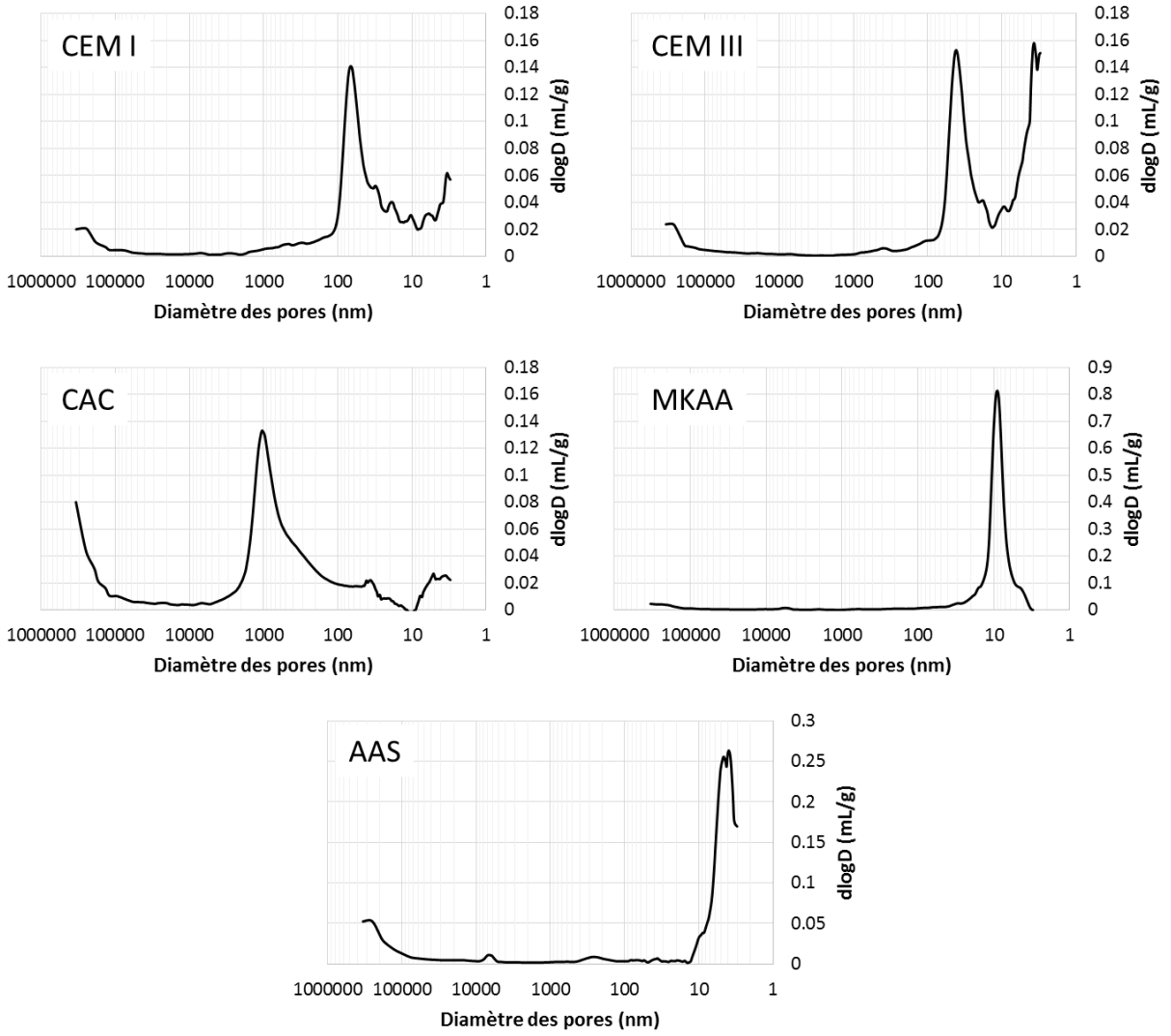


Figure II - 1 : Graphes de répartition porale des différentes pâtes de ciment utilisées dans l'étude : CEM I, CEM III, CAC, MKAA et AAS

Sur la Figure II - 1, on peut observer la répartition bimodale de la porosité pour les échantillons de CEM I et CEM III : des pores fins d'environ 3 nm de diamètres et des pores grossiers d'environ 60 nm (CEM I) et 40 nm (CEM III) de diamètre. Les échantillons de CAC possèdent une minorité de pores de diamètre inférieur à 10 nm, et une majorité de pores d'un diamètre d'environ 975 nm. On observe aussi des pores de très gros diamètre (>1000 000 nm). Cette répartition de la porosité est typique d'un ciment alumineux après conversion (Fryda et al., 2008). Conformément à l'observation de Pouhet (2015), le MKAA a une porosité élevée, avec répartition porale monomodale, centrée sur environ 9 nm. Il semblerait que la

répartition porale de l'AAS soit aussi majoritairement centrée sur de faibles diamètres avec deux pics (3 nm et 4,3 nm.

2 EXPOSITION DES MATRICES CIMENTAIRES AU MILIEU DE LA DIGESTION ANAEROBIE EN LABORATOIRE

Un dispositif expérimental en laboratoire, implanté au TBI, a été utilisé dans cette thèse pour étudier de manière approfondie et en continu les phénoménologies d'interactions biogéochimiques entre le milieu liquide de la digestion anaérobie et les matériaux.

La conception du dispositif expérimental utilisé s'est appuyée sur les dispositifs existants de Test de Potentiel Méthane ou BMP (Biochemical Methane Potential) (Holliger et al., 2016). Les BMP permettent de connaître le potentiel méthane d'un substrat, c'est-à-dire la quantité de méthane (CH_4) pouvant être produite par un substrat. Le test consiste à mettre en contact une petite quantité de déchets avec un inoculum issu d'une unité de méthanisation et de mesurer la production de biogaz par le suivi de l'augmentation de pression dans le réacteur et la composition du biogaz produit. Ce protocole reproduit ainsi la digestion anaérobie d'un déchet dans des bioréacteurs hermétiques. Dans cette thèse, le choix a été fait d'adapter des dispositifs de type BMP en introduisant des pâtes de ciment dans la phase liquide des bioréacteurs et ce afin de pouvoir multiplier les expériences tout en conservant pour chaque expérience un seul matériau exposé.

Des bioréacteurs pour BMP de volume utile 1 L ont été utilisés (Figure II - 2). Ces bioréacteurs sont fermés hermétiquement par un couvercle muni d'un système de prélèvement liquide et d'un système de mesure de pression et de prélèvement de gaz.

Figure II - 2 : Bioréacteurs utilisés pour les expériences

2.1 Matériaux

Des pâtes de ciment à base de CEM I, CEM III, CAC, MKAA et AAS ont été utilisées pour ces expériences, et insérées dans les bioréacteurs.

2.2 Déroulement des expériences

Deux expériences de longue durée (environ 250 jours) ont été effectuées à partir de deux substrats agricoles différents, susceptibles d'engendrer des conditions d'agressivité différentes :

- du fumier bovin
- de la brisure de maïs.

Les expériences ont été effectuées en doublon : deux bioréacteurs par matériau ainsi que deux bioréacteurs témoins sans matériau.

Afin d'apporter au milieu les microorganismes nécessaires à l'amorce de la digestion anaérobie, ces biodéchets ont été inoculés avec du digestat provenant d'une usine de méthanisation (CLER VERTS basée à Bélesta-en-Lauragais, Haute-Garonne, France). Suite à l'alimentation en substrat et en inoculum, les matériaux ont été introduits dans les bioréacteurs en partie basse (phase liquide) et de l'eau a été ajoutée afin d'atteindre un volume initial de 800 mL. A l'aide d'ajouts de volumes connus d'air et mesure de pression le volume de ciel gazeux est mesuré pour chaque bouteille. L'air de la phase gazeuse a ensuite été chassé par de l'azote puis les bioréacteurs ont été introduits dans une enceinte à 35 °C, sans agitation. Ce protocole permet l'étude des phénomènes à l'échelle locale, avec un rapport solide/liquide (rapport de la surface du cylindre sur le volume de liquide) élevé d'environ 85 $cm^2.L^{-1}$, bien supérieur au ratio sur site d'environ 4 $cm^2.L^{-1}$ (Voegel et al., 2015).

Le choix d'un rapport solide/liquide important est basé sur l'objectif d'étudier l'influence des matériaux sur la digestion anaérobie, autant du point de vue macro de la stœchiométrie et de la cinétique de production que des différentes activités microbiennes participant à la conversion de la matière organique.

Chaque expérience a été menée sur 5 cycles de digestion consécutifs (250 jours environ au total), chaque cycle étant considéré comme achevé lorsque la production cumulée de biogaz des bioréacteurs témoins atteignait un plateau.

A chaque nouveau cycle, tous les bioréacteurs ont été alimentés en substrat, complétés en eau (pour atteindre 800 mL à nouveau) et l'air a été chassé de la phase gaz par de l'azote.

La quantité de substrat a été augmentée à chaque nouveau cycle pour contrebalancer un appauvrissement du pouvoir méthanogène du substrat et pour assurer l'agressivité du milieu en accumulant des AGV et de la biomasse.

2.3 Suivi biochimique du processus de digestion

Afin d'appréhender les phénomènes d'interaction entre les matériaux cimentaires, le biodéchet en digestion et le biofilm, un suivi analytique complet des espèces d'intérêt de la phase liquide et de la phase gaz a été établi. De plus, les populations microbiennes en surface des matériaux et dans le liquide ont été analysées à l'issu de l'expérience de digestion de la brisure de maïs.

2.3.1 Analyses des phases liquide et gazeuse

Des échantillons de liquide et de gaz ont été prélevés régulièrement, et la pression dans les bioréacteurs a été mesurée. La fréquence des prélèvements a été adaptée à l'activité biologique par la mesure de la production de biogaz. Cette fréquence peut varier entre trois prélèvements par semaine en début de cycle et un prélèvement tous les dix jours en fin de cycle.

Après la mesure du pH, les échantillons liquides ont été centrifugés pendant 5 minutes à 4 °C (Eppendorf, centrifuge 5430R, RCF 7197). La partie surnageante a été filtrée à 0,2 µm et utilisée pour analyser le milieu liquide :

- les concentrations des espèces ioniques (PO_4^{3-}, Na^+, NH_4^+, K^+, Cl^-, Ca^{2+} et Mg^{2+}) (Dionex Thermofisher DX320) ont été analysées par Chromatographie Ionique (flux d'éluant 0,75 mL/min, éluants KOH et MSA, Dionex Thermofisher DX320) après avoir dilué les échantillons 10 fois ;
- les concentrations en AGV (acide acétique, acide propionique, acide isobutyrique, acide butyrique, acide isovalérique, acide valérique) ont été analysées. 1 mL de la solution surnageante a été mélangé à 0,5 mL d'étalon interne (solution d'acide 2-ethyl-2-butyric à 1 $g.L^{-1}$ dans de l'eau déminéralisée et contenant 5 % d'acide orthophosphorique H_3PO_4). Après homogénéisation, l'échantillon était placé à 5°C pendant au minimum 6 heures. Après cela, l'échantillon était centrifugé pendant 5 minutes (Eppendorf, Centrifuge 5415D) à 13200 rotations par minute. La partie surnageante a été analysée par Chromatographie Gazeuse (Gaz vecteur N_2, flux du gaz vecteur 25 mL/min, Colonne Chromatographique Varian : CP-WAX58 / FFAP, flux de la colonne : 8 mL/min, GC Varian SERIE 3900/430).

La composition du gaz (O_2/N_2, H_2, CH_4 et CO_2) a été analysée par chromatographie gazeuse (GC Trace 1300 Thermofisher). La composition du gaz ainsi que les données thermodynamiques et la loi de Henry permettent de déterminer le carbone inorganique total (TIC) dissous dans la phase liquide, ainsi que l'ammoniac gazeux.

Le Dionex Thermofisher DX320 (TBI) étant tombé en panne à la fin du troisième cycle de l'expérience avec la brisure de maïs, les analyses des quatrième et cinquième cycles ainsi que les analyses des bioréacteurs contenant l'AAS ont été effectuées au LMDC par ICP-OES (Optima 7000DV ICP/OES Perkin Elmer) (Si, Na, K, Ca, Al, Fe) et Chromatographie Ionique (Dionex Ion Chromatography System, ICS-300) (SO_4^{2-}, NO_3^-, NH_4^+).

2.3.2 Méthode de calcul du carbone inorganique total et de l'ammoniac gazeux grâce à la loi de Henry

La loi de Henry, formulée en 1803 par William Henry, énonce qu'à température constante et à l'équilibre, la quantité de gaz dissous dans un liquide est proportionnelle à la pression partielle qu'exerce ce gaz sur le liquide. Le facteur de proportionnalité est appelé la Constante de Henry (H_i) (Equation 1).

$$Py_i = H_i x_i \qquad \text{(Equation 1)}$$

Dans l'équation ci-dessus, P est la pression totale (Pa), y_i est la proportion du composé i dans la phase gaz (identique à la fraction molaire lorsqu'on est en phase gaz), H_i est la constante de Henry pour le composé i (Pa) et x_i est la fraction molaire du composé i dans la phase liquide.

Les constantes H_i sont calculées en prenant en considération une température de 35°C, la pression atmosphérique et le pH mesuré après chaque prélèvement (valeur de la constante de Henry d'après Batstone et al. (2002)).

2.3.2.1 Carbone inorganique total

La quantité de carbone inorganique total (TIC) correspond à la fraction molaire de la phase liquide x_{CO_2} divisée par la concentration molaire de l'eau 55,41 $mol.L^{-1}$ (Equation 2).

$[CO_{2\,aq}] = \frac{x_{CO_2}}{55{,}41}$ où $x_{CO_2} = \frac{P_{atm} y_{CO_2}}{H_{CO_2}}$ (Equation 2)

Grâce aux équilibres thermodynamiques (Réaction A et Réaction B), le TIC peut être calculé en calculant successivement les concentrations de $[HCO_3^-]$ et de $[CO_3^-]$.

$$H_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H_3O^+, K_{C_1} \quad \text{(Réaction A)}$$

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons CO_3^- + H_3O^+, K_{C_2} \quad \text{(Réaction B)}$$

où K_{C_1} et K_{C_2} sont les constantes d'équilibre thermodynamique, valeurs d'après Batstone et al. (2002) : K_{C_1} = 4,73E^{-7} et K_{C_2} = 5,60E^{-11} à 35°C.

2.3.2.2 Ammoniac gazeux

De la même manière, grâce aux données thermodynamiques de la Réaction C et des analyses de la concentration totale en ammonium dans la phase liquide, les concentrations de $[NH_4^+]$ et $[NH_3]_{aq}$ sont connues.

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+, K_N \quad \text{(Réaction C)}$$

où K_N est la constante d'équilibre thermodynamique, valeur d'après Batstone et al. (2002) : K_N = 6,16E^{-10} à 35°C.

La loi de Henry permet alors de calculer la quantité d'ammoniac gazeux (Equation 3) :

$y_{NH_3} = \frac{x_{NH_3} H_{NH_3}}{P_{atm}}$ où $x_{NH_3} = \frac{[NH_3]_{aq}}{55{,}41}$ (Equation 3)

2.3.3 Analyses des populations microbiennes par séquençage de l'ADN

Le séquençage permet de déterminer l'ordre (la séquence) des bases d'une zone ou de la totalité d'une molécule d'acide désoxyribonucléique (ADN). Cette technique apporte des connaissances sur le génome contenu dans les cellules notamment sur les séquences des gènes séquencés ainsi que sur celles des éventuelles molécules (protéines et acides nucléiques) synthétisées par la cellule à partir de cette molécule d'ADN.

Le séquençage ADN a été effectué sur des échantillons de biofilm et des échantillons liquides (Perez, 2021). Deux couches de biofilm ont été définies : la biomasse « faiblement adhérée », et la biomasse « fortement adhérée ». Cette séparation permet d'identifier, si elles existent, les différences entre les populations profondes présentes directement au contact des matériaux ou celles à l'extérieur du biofilm en contact avec le milieu liquide. Afin de décrocher la biomasse « faiblement adhérée », la pâte de ciment est immergée dans du tampon Phosphate (PBS, 0,1M, pH 7,4) pendant 15 minutes. La biomasse « fortement adhérée » est décrochée grâce à un traitement de sonication de 3 minutes dans du PBS. Les traitements ont été effectués successivement. 2 mL du milieu liquide des bioréacteurs ont aussi été échantillonnés.

L'extraction de l'ADN a été réalisée sur les trois types d'échantillons (biomasse liquide, biomasse « fortement adhérée » et biomasse « faiblement adhérée ») grâce au kit « DNeasy Powerbiofilm » de Qiagen, selon les instructions du fabricant. Le séquençage du gène codant pour l'ARN16S a été effectué à l'aide des amorces 515F et 806R ce qui permet d'analyser à la fois les bactéries et les archées. Le séquençage a été sous-traité et réalisé par RTlab (USA). Ces données ont été traitées grâce à une analyse statistique effectuée avec le logiciel R. Une carte d'abondance a été réalisée avec le package « Marray »

en utilisant la méthode de classification de Ward et le calcul de la distance selon la corrélation entre les scores d'abondance normalisée de chaque unité taxonomique opérationnelle (OTU pour Operational Taxonomic Unit). Des analyses en composantes principales (ACP) ont été réalisées avec les packages « Factominer » et « Factoextra ». Ces analyses permettent la transformation de variables liées entre elles en nouvelles variables décorrélées les unes des autres. Ce sont les composantes principales. Cette méthode permet la prise en compte de données hétérogènes dépendantes et de donner une intuition rapide des effets conjoints entre ces variables.

2.4 Caractérisation des modifications microstructurales, chimiques et minéralogiques des matériaux

2.4.1 Observations microscopiques et microanalyses chimiques du solide

2.4.1.1 Préparation des échantillons

Une fois les échantillons retirés du milieu agressif, ils ont été sciés perpendiculairement à leur axe avec une scie diamantée pour obtenir des tranches qui ont été utilisées pour les analyses. Ces tranches ont été redécoupées pour obtenir un quart de tranche. La section de ce quart est déposée face plane dans un moule de diamètre 25 mm (Presi) puis enrobée de résine époxy (Mecaprex Ma2+, Presi), une résine visqueuse qui ne comble pas la porosité de l'échantillon. Une fois durcis, les échantillons résinés ont été à nouveau sciés perpendiculairement à leur axe pour enlever la face qui était directement en contact avec le fond du moule. La face sciée est polie à sec sous air comprimé sur des disques de polissage en carbure de silicium (Presi) selon la méthode décrite par Bertron et al. (2009) (disques à polir de référence et taille de grain suivants : ESCIL, P800–22 µm, P1200–15 µm et P4000–5 µm). Les sections polies sont ensuite recouvertes d'une fine couche de carbone (Evaporateur carbone Edwards) afin de permettre la conduction des électrons. La procédure est schématisée sur la Figure II - 3.

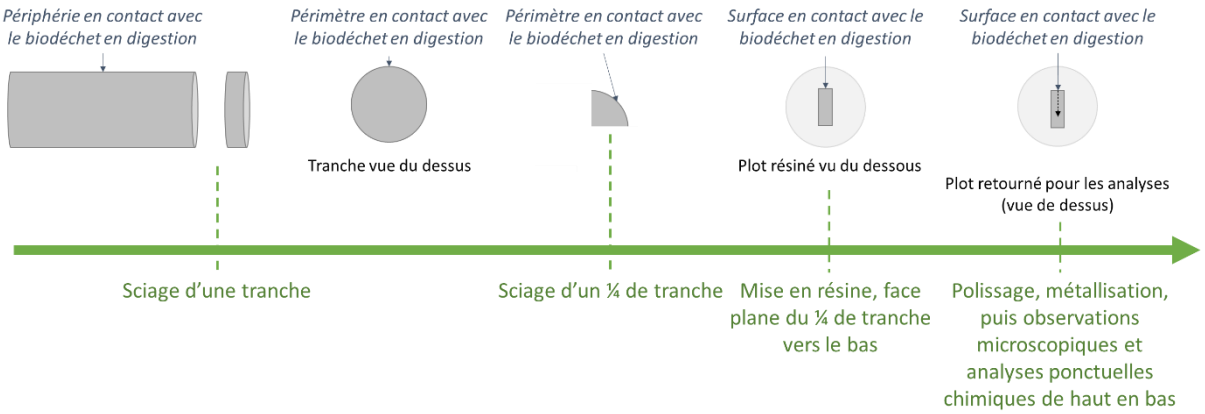


Figure II - 3 : Schéma de la préparation des échantillons pour les observations microscopiques et microanalyses chimiques du solide

2.4.1.2 Microanalyses du solide par microsonde électronique

La microsonde (EPMA pour Electron probe micro-analyzer) a la capacité d'effectuer des analyses élémentaires quantitatives ponctuelles (zone analysée de dimension d'environ 1 à 2 µm) principalement par spectroscopie dispersive en longueur d'onde (WDS). Dans cette étude, des séries d'analyses ponctuelles ont été effectuées, et permettent de suivre les modifications chimiques de la pâte hydratée en fonction de la profondeur.

L'appareil utilisé dans cette étude est une microsonde électronique Cameca SXFive du centre de microcaractérisation Raimond Castaing (UMS 3623) à Toulouse. Elle est munie de 5 spectromètres WDS et a un volume d'analyse de l'ordre de 5 μm^3. On utilise une tension d'accélération de 15 kV et un courant de 20 nA. Des étalonnages ont été réalisés avant chaque série d'analyses sur des témoins naturels synthétiques.

Les points analysés sont choisis un à un pour éviter les grains anhydres résiduels. Les profils chimiques sont obtenus en partant de la surface du matériau en contact avec le milieu agressif, vers le cœur sain de l'échantillon (Figure II - 3). Les éléments suivants sont analysés : Na, Mg, K, Ca, Si, Al, Fe, S, et P. La quantification des éléments est exprimée en pourcentage massique des oxydes associés. Pour les matériaux cimentaires la somme des oxydes est normalement autour de 75 %, la plus grande partie du complément à 100 % pouvant être attribuée à l'eau liée dans les phases hydratées de la matrice cimentaire. 1 ou 2 % peuvent être attribués au carbone sous forme de CO_2 ou de métaux lourds. Même si les points analysés sont placés avec attention, la somme des oxydes peut augmenter en certains points et dépasser 75 % où le volume analysé contient probablement des anhydres invisibles à la surface (Bertron, Escadeillas, et al., 2009). Les résultats des analyses chimiques faites à l'EPMA sont lissés sur 3 valeurs. Par soucis de lisibilité, les oxydes présentant de très faibles pourcentages (<2 %) et pour lesquels aucune variation significative n'est observée ne seront pas présentés sur les graphiques.

2.4.1.3 Observations au microscope électronique à balayage et analyses chimiques complémentaires

La microscopie électronique à balayage (MEB) utilise un rayon de haute énergie électronique pour générer une variété de signaux à la surface d'un échantillon solide. Le signal qui dérive des interactions électron-matière apporte de l'information sur l'échantillon notamment la morphologie (la texture), la densité, les structures cristallines et même la composition chimique en utilisant de la spectroscopie aux rayons X à dispersion d'énergie (EDS) (Swapp, 2020).

Les électrons accélérés dans un MEB transportent une grande quantité d'énergie cinétique, qui est dissipée en une variété de signaux produits par l'interaction électron-matière quand les électrons incidents décélèrent dans l'échantillon solide. Parmi ces signaux on retrouve les électrons secondaires (qui produisent les images MEB), les électrons rétrodiffusés (BSE) et les photons (rayons X caractéristiques utilisés pour l'analyse élémentaire et rayons X du continuum). Les électrons secondaires et rétrodiffusés sont généralement utilisés pour l'imagerie : les électrons secondaires sont plus adaptés pour observer la morphologie d'un échantillon et la topographie tandis que les électrons rétrodiffusés permettent d'illustrer des contrastes de composition et de densité pour des échantillons multiphasiques. Les rayons X caractéristiques des différents éléments sont convertis en spectres d'énergie grâce à un détecteur EDS. Un logiciel permet d'analyser les spectres d'énergie pour déterminer l'abondance des éléments à la surface de l'échantillon (Goodge, 2020; Swapp, 2020).

Au cours de la thèse, des observations microscopiques des échantillons cimentaires ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage (JEOL JSM-6380LV) avec une tension d'accélération de 15 kV en mode électrons rétrodiffusés (BSE pour back scattered electrons) (LMDC, Toulouse). Les images BSE sont caractérisées par une échelle de niveaux de gris, qui sont proportionnels au poids atomique moyen du volume analysé (et donc de la densité). Ainsi, le niveau de gris donne des informations sur les différentes phases, les éléments les plus lourds apparaissant clairs et les plus légers foncés. La présence d'une faible quantité de solide (i.e. une grande quantité de porosité) dans une zone analysée est caractérisée par un contraste plus foncé.

Ces observations ont été combinées avec des analyses EDS (détecteur Brucker XFlash 6L30 SD placé directement dans le MEB JEOL, volume d'analyse de 10 μm^3).

2.4.2 Analyses des changements minéralogiques par diffraction de rayons X (DRX)

La diffraction de rayons X est utilisée pour l'identification des phases cristallines d'un matériau. La technique est basée sur l'interférence constructive entre des rayons X monochromatiques et un échantillon cristallisé. Ces rayons X sont générés par un tube à rayons cathodiques, filtrés pour produire un rayonnement monochromatique et dirigés vers l'échantillon. L'interaction des rayons incidents avec l'échantillon produit une interférence constructive (et un rayon diffracté) lorsque les conditions satisfont la loi de Bragg ($n\lambda = 2d \sin\theta$). Cette loi relie la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique à l'angle de diffraction et à l'espacement du réseau cristallin. La conversion des pics de diffraction en espacement d permet d'identifier le minéral car chaque minéral possède un ensemble d'espacements d unique (Dutrow & Clark, 2020).

Les changements minéralogiques des matériaux ont été analysés au LMDC par DRX sur un appareil Brucker D8 Advance équipé d'une anticathode en cuivre, fonctionnant avec une tension de 40 kV et un courant de 40 nA.

Des analyses sur monolithes ont été menées : cette technique nécessitant une surface plane, on analyse les tranches provenant de l'extrémité moulée des cylindres. L'épaisseur de la tranche est mesurée, la surface de la tranche qui a été directement en contact avec le milieu agressif est analysée puis l'échantillon est poli, son épaisseur est mesurée, et l'échantillon est à nouveau analysé jusqu'à retrouver un diffractogramme correspondant à un échantillon sain. On peut ainsi retrouver les différentes minéralogies du matériau en fonction de la profondeur.

2.5 Synthèse du protocole expérimental

La synthèse du protocole expérimental décrit en détail dans les paragraphes précédents est présentée sur la Figure II - 4.

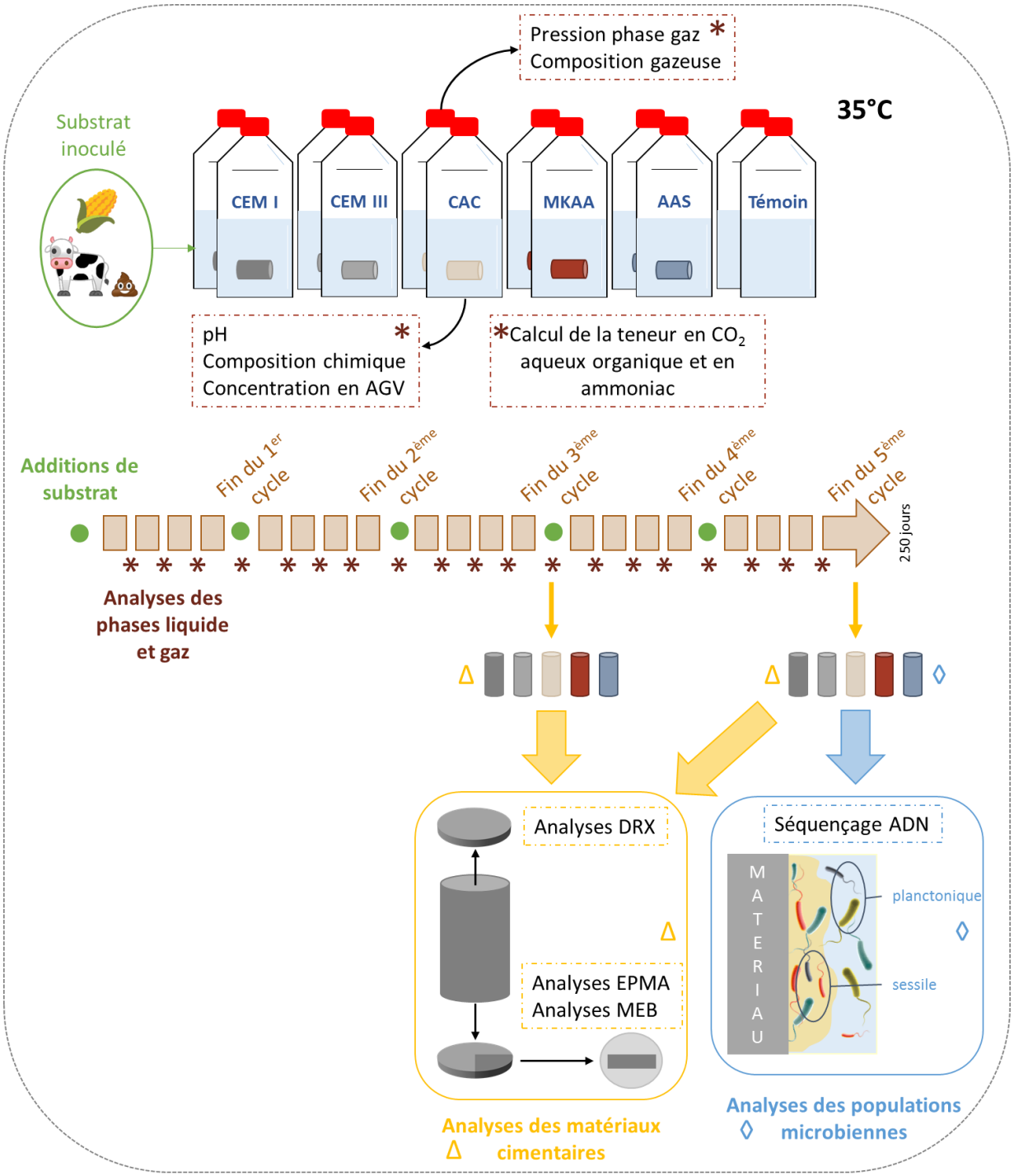


Figure II - 4 : Représentation schématique synthèse du protocole expérimental pour l'étude de l'interaction entre l'environnement de la digestion anaérobie et les matériaux cimentaires, adapté de Giroudon et al. (2021)

2.6 Essais supplémentaires pour l'analyse de l'interaction MKAA – NH_4^+

Durant cette expérience, un comportement particulier vis-à-vis de l'ion ammonium a été observé dans les bioréacteurs contenant les échantillons de MKAA. Ainsi, des expériences complémentaires permettant d'étudier les mécanismes d'interaction MKAA – NH_4^+ ont été mis en place.

2.6.1 Analyses thermodifférentielles et thermogravimétriques

L'appareil utilisé est un NETZSCH STA 449F3 du LMDC. Les essais ont été effectués sous air et sous argon, avec une rampe de chauffage de 10 °C/min et une échelle de température allant de 30 à 1050 °C.

2.6.2 Essais de spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) ^{27}Al, ^{29}Si et ^{1}H

Le métakaolin alcali-activé étant un matériau principalement amorphe, les techniques classiques d'exploration structurale des solides (telles que la DRX) sont peu adaptées à son étude. En effet, la DRX est utilisée pour identifier les phases cristallines d'un matériau, et cette technique atteint ses limites lorsqu'il s'agit d'étudier des phases peu ou mal cristallisées.

La résonance magnétique nucléaire a donc été utilisée ici dans le but de recenser les modifications du métakaolin alcali-activé suite à son immersion dans une solution de nitrate d'ammonium. La RMN de deux noyaux constitutifs de la matrice MKAA a été utilisée, à savoir l'aluminium (RMN ^{27}Al) et le silicium (RMN ^{29}Si), ainsi que la RMN du proton (RMN ^{1}H).

Les analyses RMN du solide ont été réalisées dans le Laboratoire de Chimie de Coordination (UPR 8241) à Toulouse. Les spectres ^{27}Al, ^{29}Si et ^{1}H ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre Bruker Avance 4000 III HD, équipé d'une sonde MAS (angle magique) avec un champ magnétique de 9,4 Teslas. Les échantillons ont été conditionnés dans des rotors de 4 mm en zirconium et mis en rotation à une vitesse de 8 ou 12 kHz à 295 K.

Les spectres ^{27}Al MAS ont été acquis en utilisant un petit angle de bascule $\alpha < \pi/12$ et un temps de relaxation de 1 seconde.

Les spectres ^{29}Si MAS ont été acquis avec la séquence de pulsation UDEFT (Uniform Driven Equilibrium Fourier Transform) (Duong et al., 2019) avec un temps de recyclage de 60 secondes.

Les spectres ^{1}H MAS ont été acquis avec la séquence de pulsation DEPTH et un temps de recyclage de 3 secondes.

L'ensemble des spectres RMN acquis ont été déconvolués en utilisant le logiciel Fytik.

2.6.3 Essais de spectroscopie à infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

L'analyses par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier permet d'obtenir un spectre montrant des vibrations moléculaires pour caractériser le type de liaisons chimiques mises en jeu dans l'échantillon étudié.

L'appareil utilisé est un Perkin-Elmer Spectrum du LMDC. Les analyses ont été effectuées par le dépôt d'une faible quantité de poudre directement sur la cellule de diamant après la mesure du « bruit de fond » de l'air. Le spectre obtenu est une accumulation de 12 mesures effectuées entre 4500 cm^{-1} et 600 cm^{-1}. Les mesures ont été faites deux fois.

3 EXPOSITION DES MATRICES CIMENTAIRES A DES SOLUTIONS SYNTHETIQUES AGRESSIVES

Le milieu liquide de la méthanisation est un milieu agressif complexe et multi-composant. Des essais ont été réalisés sur les composés chimiques afin d'apporter une connaissance approfondie de l'action de chacun des métabolites agressifs identifiés sur les pâtes de ciment, et de leur influence dans la détérioration globale des matériaux. Ainsi, des pâtes de ciment CEM I et MKAA ont été immergées dans des solutions agressives synthétiques simples et composées qui ont été renouvelées pour maintenir l'agressivité du milieu. La composition chimique des solutions a été analysée au cours du temps ainsi que les modifications structurales, chimiques et minéralogiques des matériaux.

3.1 Expériences sur monolithes

3.1.1 Matériaux

Ces essais ont été effectués sur des pâtes de CEM I et MKAA.

3.1.2 Préparation des solutions

Afin de comprendre l'impact de chaque métabolite agressif de la digestion anaérobie sur les matériaux de construction, des pâtes de ciment ont été immergées dans des solutions chimiques, chacune représentant l'attaque d'un ou plusieurs métabolites agressifs (Figure II - 5).

Trois solutions agressives simples ont été préparées : une solution d'acide acétique pour simuler l'attaque des AGV (notée solution AA), une solution de nitrate d'ammonium pour simuler l'attaque par le NH_4^+ (notée solution NA) et une solution de bicarbonate de sodium pour l'attaque par le CO_2 dissous (notée solution BS). Les mécanismes et cinétiques de dégradation étant équivalents pour tous les acides gras volatils métabolisés lors de la digestion anaérobie (Bertron, Duchesne, et al., 2005b; Bertron & Duchesne, 2013) et l'acide acétique étant l'acide majoritairement produit pour de nombreux déchets agricoles (Jeris & McCarty, 1965), il a donc été choisi pour simuler l'attaque par les acides organiques. La concentration en acide acétique a été fixée à 0,30 $mol.L^{-1}$, soit une valeur légèrement supérieure à la concentration de 0,28 $mol.L^{-1}$ utilisée par Bertron et al. (2005b) et étant la plus forte concentration d'acides trouvée dans les effluents agricoles. Les concentrations des solutions NA et BS ont été choisies en fonction des résultats des expériences en bioréacteurs afin de représenter fidèlement des conditions de digestion anaérobie. Ainsi :

- la solution AA est une solution d'acide acétique à 0,30 $mol.L^{-1}$
- la solution NA est une solution à 0,0444 $mol.L^{-1}$de NH_4NO_3 (ce qui équivaut à 800 $mg.L^{-1}$ de NH_4^+)
- la solution BS est une solution à 0,2429 $mol.L^{-1}$de $NaHCO_3$ (ce qui équivaut à une phase gaz composée à 50 % de CO_2 à pression atmosphérique)

Par la suite, d'autres solutions réalisées à partir de ces trois agents agressifs ont été préparées avec ces mêmes concentrations.

Même si le pH de la digestion anaérobie est neutre majoritairement entre 6,5 et 7,5 (Braun, 2007; Chandra et al., 2012; Liu et al., 2008), la quantité de solution tampon à ajouter pour atteindre un pH de 7,5 est importante, notamment pour la solution d'acide acétique. Il a donc été choisi de ne pas tamponner les solutions pour ne pas ajouter de composés chimiques supplémentaires pouvant interagir avec la pâte de ciment Portland.

Figure II - 5 : Bacs contenant les solutions à base d'acide acétique, de nitrate d'ammonium et de bicarbonate de sodium et les échantillons de pâtes de CEM I

3.1.3 Déroulement des expériences

Des éprouvettes cylindriques de pâtes de CEM I et MKAA ont été immergées dans des solutions agressives telles que décrites précédemment, avec un rapport solide/liquide de 1/17. Les bacs étaient conservés dans une pièce à 20°C. Le pH des solutions a été régulièrement mesuré après une agitation manuelle (tous les jours au début de l'expérience puis plusieurs fois par semaine par la suite). Dès que le pH d'une des solutions dépassait 8,6 (limite haute des conditions de digestion anaérobie), quelques millilitres de chaque solution étaient prélevés (après agitation manuelle) et toutes les solutions étaient renouvelées.

Les échantillons ont été sortis des solutions et pesés après 1, 2, 4 et 10 semaines et en fin d'expérience afin de suivre la perte de masse au cours du temps (Figure II - 6).

Des analyses des pâtes dégradées ont été effectuées après 4 et 10 semaines et en fin d'expérience.

Figure II - 6 : Echantillons sortis des solutions agressives au terme de l'expérience pour être pesés et analysés

3.1.4 Analyse du milieu liquide

La composition des échantillons liquides a été analysée au LMDC par ICP-OES (Optima 7000DV ICP/OES Perkin Elmer) (Si, Na, K, Ca, Al, Fe) et Chromatographie Ionique (Dionex Ion Chromatography System, ICS-300) (SO_4^{2-}, NO_3^-, NH_4^+).

3.1.5 Analyses des modifications structurales, chimiques et minéralogiques des échantillons solides

Les analyses du solide ont été effectuées conformément au descriptif détaillé du §2.4. Les pâtes étant plus dégradées et les compositions plus hétérogènes, les profils chimiques EPMA ont été lissés sur 5 points et non 3 points pour ces expériences (Bertron, Escadeillas, et al., 2009).

3.2 Expériences sur poudre

Des expériences de dégradation de poudre de pâtes de ciment par des solutions agressives ont été effectuées afin de s'affranchir au mieux des paramètres cinétiques de la dégradation, notamment la diffusion. Ces expériences sont le support d'un travail numérique de modélisation.

3.2.1 Matériaux

Cette étude a été effectuée sur de la pâte de CEM I finement broyée suivant le protocole suivant.

Un cylindre de pâte de CEM I (hauteur : 7,5 cm ; diamètre : 3,5 cm) a été cassé au marteau pour obtenir des morceaux de 2 à 3 cm. La totalité de ces morceaux est ensuite insérée dans un broyeur à mâchoire (Restch Type BB51 WC) avec un écartement de mâchoire de 0,5 cm (suffisant pour utiliser le broyeur à disques par la suite). Toute la pâte préalablement concassée est ensuite réduite en poudre en plusieurs fois grâce au broyeur à disques (Restch Type RS100) (réglage 1400, 15 secondes) jusqu'à ce que la totalité de la poudre passe au travers d'un tamis de 80 µm. Lorsque la quantité de poudre restante ne permet plus d'utiliser le broyeur à disque, un mortier en agate est utilisé. La poudre obtenue est conservée en dessiccateur sous vide jusqu'à l'utilisation. Les caractéristiques granulométriques de la pâte de CEM I broyée ont été obtenues par granulométrie laser (CILAS Particle Size Analyser 1090 – voie liquide, LMDC) et sont présentées sur la Figure II - 7.

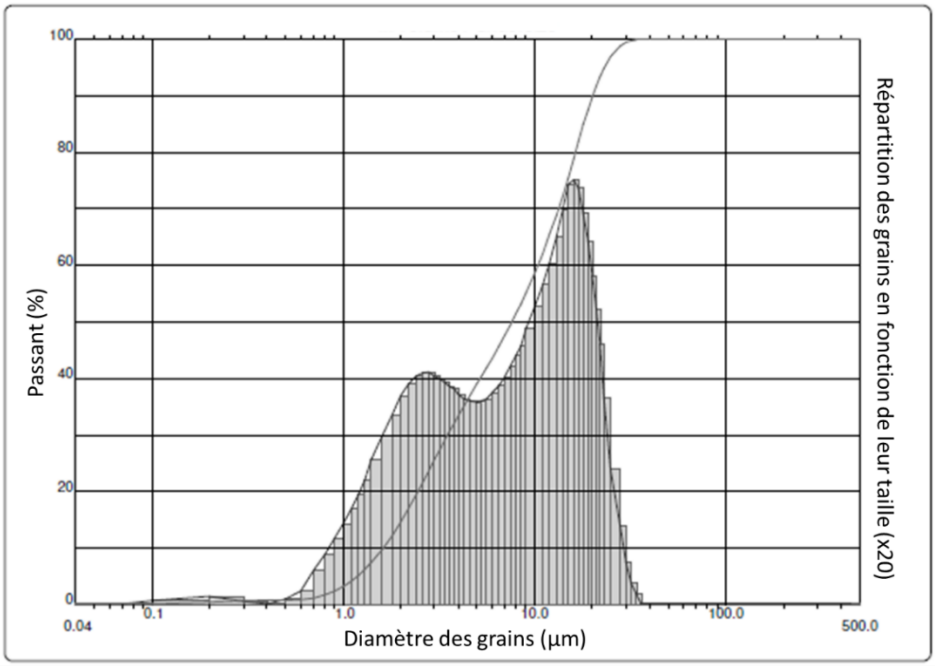


Figure II - 7 : Caractéristiques granulométriques (courbe granulométrique et répartition des grains en fonction de leur taille) de la pâte de CEM I après broyage à 80 µm

3.2.2 Préparation des solutions

Deux solutions agressives ont été utilisées dans cette étude :

- Une solution d'acide acétique
- Une solution de nitrate d'ammonium

Dans leur étude, Bertron et al. (2005b) immergent de la pâte de CEM I concassée (taille des particules < 2,36 mm) dans une solution agressive d'acide acétique (0,28 M) additionnée de 0,0563 M de soude pour tamponner le pH à environ 4. Afin d'être cohérent avec les travaux des auteurs et pour être capable de comparer les phénomènes par modélisation, la même solution d'acide acétique tamponnée a été utilisée pour ces essais.

La solution de nitrate d'ammonium a été préparée à 0,0444 mol.L^{-1} de NH_4NO_3, conformément à la solution utilisée et décrite au §3.1.

3.2.3 Déroulement de l'expérience

Les expériences se sont déroulées dans une pièce à 20 °C. Le dispositif expérimental est présenté sur la Figure II - 8. La poudre de CEM I a été ajoutée en 50 pas de 2 g dans 2 L de solution (acide acétique) ou 100 demi-pas de 1 g (nitrate d'ammonium). Ainsi, à la fin de l'expérience, un rapport liquide/solide de 20 a été atteint, comme dans l'étude de Bertron (2004). Le pH a été mesuré toutes les minutes et chaque nouvel ajout de poudre était effectué une fois le pH stable (équilibre chimique atteint).

Des prélèvements du liquide ont été effectués à certains pas de l'expérience et ont été analysés par ICP-OES (Optima 7000DV ICP/OES Perkin Elmer) (Ca, Al, Si, Mg, Fe) et Chromatographie Ionique (Dionex Ion Chromatography System, ICS-300) (SO_4^{2-}).

La fraction solide a été caractérisée pour plusieurs points de l'expérience, par DRX et RMN ^{27}Al, ^{29}Si.

Figure II - 8 : Dispositif expérimental pour l'étude de la dégradation de poudre de pâte de CEM I par une solution d'acide acétique

3.2.4 Description du modèle utilisé

L'évolution chimique de la phase solide exposée aux solutions agressives a été étudiée grâce à l'immersion de pâtes de ciment réduite en poudre dans des solutions agressives, et ceci afin de s'affranchir de la diffusion dans les mécanismes de dégradation. Ces résultats ont fait l'objet d'une modélisation ayant pour but (i) de reproduire le plus fidèlement possible les données expérimentales et (ii) d'apporter de nouvelles connaissances sur les phénomènes de dissolution/précipitation et sur l'évolution des phases minéralogiques de la pâte dégradée.

Le travail de modélisation a consisté à s'appuyer sur cette étude expérimentale pour établir une base de données thermodynamiques appliquée aux interactions entre les pâtes de ciment et l'acide acétique (Roosz et al., 2020, 2021).

3.2.4.1 Calculs d'équilibres thermodynamiques

Tous les calculs ont été effectués en utilisant le code PhreeqC version 3.0 (Parkhurst & Appelo, 1999), adapté à l'étude des espèces aqueuses et des phases minérales à 25 °C, pour des expériences de type batch en réacteur fermé (calcul d'équilibres). Les réactions d'équilibre ont été considérées, sans prendre en compte la cinétique des réactions ni les phénomènes de transport. Dans ce code, les équilibres minéral-solution sont calculés en considérant le modèle du coefficient d'activité Debye-Hückel étendu, et en utilisant la relation B-dot de Debye-Hückel (Helgeson, 1969). Les propriétés thermodynamiques utilisées dans ce travail proviennent de la base de données utilisée par De Windt et al. (2015) et s'appuyant sur la base de données *MINTEQ* 2.20 (Gustafsson, 2010) pour les acides organiques et les complexes aqueux, et la base de données *Thermoddem* (Blanc et al., 2012) pour les phases cimentaires. Un enrichissement avec des nouvelles phases de la base de données *Thermoddem* a aussi été effectué pour ce travail. La base de données nouvellement obtenue a été testée en traçant des diagrammes d'activités pour évaluer sa fiabilité.

3.2.4.2 Données thermodynamiques et procédures de modélisation

Les calculs d'équilibre ont été effectués en utilisant la composition initiale du solide (voir Tableau II - 1) et la composition de la solution. A chaque pas, les calculs ont été faits à l'équilibre chimique.

Ce modèle a été utilisé pour comparer trois bases de données. Ces bases de données découlent du travail de De Windt et al. (2015), incluant notamment les données sur les acides organiques et les complexes aqueux à partir de la base de données *MINTEQ* comme présenté dans De Windt et al. (2015). Les différences entre ces bases de données concernent seulement les phases cimentaires considérées comme le montre le Tableau II - 4. Les phases contenant du fer ont été négligées dans les calculs, les modèles n'étant pas assez contraints du fait du manque de méthodes analytiques permettant de caractériser finement les phases qui en sont porteuses.

Tableau II - 4 : Phases cimentaires sélectionnées pour les différents calculs. [A] sont les données utilisées dans De Windt et al. (2015), et [B] et [C] correspondent aux données utilisées dans ce travail en prenant en considération ou non le gel silico-alumineux. Toutes les phases sont extraites de la base de données Thermoddem*.*

Nom	**[A]**	**[B]**	**[C]**
C-S-H 0,8	X		
C-S-H 1,2	X		
C-S-H 1,6	X		
Ettringite	X	X	X
Gibbsite	X	X	X
Portlandite	X	X	X
$SiO_{2(amorphe)}$	X	X	X
Hydrotalcite		X	X
C_3AH_6		X	X
C-S-H 0,7 à 1,6		X	X
C-A-S-H 0,7 à 1,5		X	X
Gel silico-alumineux			X

CONCLUSION

Les objectifs de ce travail sont (i) d'analyser les mécanismes d'interactions biogéochimiques entre les matériaux cimentaires, le biodéchet en digestion et les microorganismes, à long terme et pour des milieux de compositions variées, et (ii) d'apporter une compréhension approfondie expérimentale et numérique des mécanismes d'altération des matériaux cimentaires afin de tendre vers la prédiction de la durabilité du béton dans ces environnements.

L'étude a été menée sur des pâtes constituées d'une palette de liants ordinaires et innovants (CEM I, CEM III/B, CAC, métakaolin alcali-activé, laitier alcali-activé) dont les propriétés de durabilité ont été mises en avant dans le chapitre I, et sont intéressantes dans ce milieu multi-composants.

La durabilité de ces matériaux a été, d'une part, étudiée en laboratoire dans des bioréacteurs représentatifs du milieu réel de la méthanisation et pour deux substrats différents. La mise en place de ces essais visait à la fois (i) le suivi du milieu (phase liquide et phase gaz) et (ii) l'identification pour plusieurs échéances et à l'échelle locale des modifications structurales, chimiques et minéralogiques des matériaux et ceci pour deux milieux de compositions différentes (fumier bovin ou brisure de maïs en digestion).

D'autre part, des essais d'immersion ont été réalisés dans des solutions agressives à base des agents chimiques agressifs métabolisés lors de la méthanisation : solution d'acide acétique, solution de nitrate d'ammonium et solution de bicarbonate de sodium. Des solutions composées ont aussi été utilisées afin de déterminer les effets combinés et les éventuelles prédominances des agents agressifs dans la dégradation globale.

Enfin, l'étude a été complétée par une expérience de dégradation d'une poudre de ciment CEM I dans des solutions d'acide acétique et nitrate d'ammonium afin d'apporter des données thermodynamiques et cinétiques, supports d'un travail de modélisation.

CHAPITRE III – CARACTERISATION DU PROCESSUS DE DIGESTION ANAEROBIE : INFLUENCE DES MATERIAUX SUR LE MILIEU

INTRODUCTION

A l'échelle industrielle, la digestion anaérobie de biodéchets est mise en œuvre dans des structures en béton. Cependant, le milieu liquide de la digestion anaérobie contient à chaque étape du processus de la digestion des espèces particulièrement agressives pour les matériaux cimentaires telles que les AGV, l'ammonium et le CO_2 dissous. En outre, les microorganismes produisant les métabolites colonisent la surface du béton sous forme de biofilm, ce qui semble amplifier les détériorations du matériau, en terme d'intensité et de cinétique (Magniont et al., 2011). Dans ce contexte, des matériaux susceptibles de présenter une meilleure résistance au milieu liquide de la digestion anaérobie sont testés dans la littérature (Koenig & Dehn, 2016; Voegel, Giroudon, et al., 2019) et font l'objet d'une étude approfondie ici. Cependant, l'influence des matériaux sur l'efficacité du processus de digestion, et notamment la production de méthane, n'a jamais été étudiée auparavant.

Les documents normatifs (NF EN 206/CN (AFNOR, 2014b), FD P 18-011 (AFNOR, 2016b)) classifient les environnements chimiquement agressifs pour le béton et proposent des recommandations quant à la composition et les propriétés du béton à utiliser. Cependant, ces documents ne semblent pas adaptés pour la classification des milieux de la méthanisation car plusieurs agents agressifs de ces milieux n'y sont pas pris en compte. De plus, ces milieux sont complexes et variables. Ainsi, la collecte de données sur les compositions des biodéchets au cours de la digestion et l'évaluation de leur attaque sur les matériaux sont nécessaires afin de permettre une mise à jour pertinente de ces documents.

Les objectifs de ce chapitre sont :

- *de caractériser l'influence du matériau sur le processus de digestion anaérobie et son efficacité réactionnelle notamment en termes de production de méthane, en considérant les phénomènes locaux au plus proche de la paroi en béton ;*
- *de caractériser la composition chimique des biodéchets en digestion afin d'identifier la temporalité des productions et les concentrations des espèces agressives pour les matériaux cimentaires*
- *de corréler les phénomènes biochimiques identifiés avec la nature des populations microbiennes développées.*

Ainsi, dans ce chapitre, le processus de digestion anaérobie a été reproduit en laboratoire grâce à des expériences d'environ 250 jours. Des pâtes de ciment ont été exposées à la digestion anaérobie de déchets agricoles dans des bioréacteurs BMP avec un rapport solide/liquide élevé (environ 85 $cm^2.L^{-1}$ alors que le rapport dans un digesteur industriel standard est d'environ 4 $cm^2.L^{-1}$) afin de reproduire les conditions chimiques locales au voisinage des murs en béton du digesteur. Les phases liquide et gazeuse ont été analysées au cours du temps (pH, AGV, ions en solution, pression, composition de la phase gaz). Deux expériences ont été menées, pour deux substrats présentant des pouvoirs méthanogènes très différents :

- *Le fumier bovin, substrat prédigéré par les animaux d'élevage, qui a un faible pouvoir méthanogène et qui est donc susceptible de produire peu de méthane et donc peu de biomasse et de métabolites agressifs ;*
- *La brisure de maïs, substrat à fort potentiel méthanogène et rapidement biodégradable, susceptible de produire une quantité de méthane significativement plus importante que le fumier grâce à plus de biomasse et avec des concentrations en acide plus élevées.*

Lors de ces expériences, des pâtes de ciments commerciaux (CEM I, CEM III/B et CAC) et un géopolymère métakaolin alcali-activé ont été introduits dans le milieu liquide. La deuxième expérience a permis de tester en supplément un laitier alcali-activé aux carbonates, matériau innovant développé pendant la durée du projet. En plus d'apporter de nouvelles connaissances quant à l'influence des matériaux sur un substrat en digestion différent, la mise en place d'une deuxième expérience visait également à l'analyse des populations microbiennes une fois le protocole mis en place et validé. Ces deux expériences seront le support de l'évaluation des mécanismes de biodégradation des pâtes de ciment en conditions réelles dans le chapitre IV.

1 MATERIAUX ET METHODES

1.1 Matériaux

Les pâtes de ciment choisies pour ces expériences ainsi que les notations associées sont fournies dans le Tableau III - 1. Le matériau AAS n'a été testé que lors de la deuxième expérience, avec la brisure de maïs. Le protocole de fabrication des éprouvettes de matériaux est détaillé dans le chapitre II. Les expériences ont été faites en duplicats. Pour chaque campagne, deux expériences témoins sans matériau ont été menées, afin de caractériser la digestion anaérobie de l'un et l'autre substrat, aussi bien en termes de potentiel méthane que de cinétique de production de biogaz (méthane et CO_2), qu'en termes de production d'acide gras volatils, et d'ammonium (stœchiométrie et cinétique).

Tableau III - 1 : Notations des matériaux et des bioréacteurs qui les contiennent

Matériaux / Bioréacteurs	CEM I		CEM III		CAC		MKAA		Témoins		AAS	
Notations des bioréacteurs	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12

1.2 Alimentation en substrat et inoculum

Deux substrats ont été utilisés dans cette thèse : du fumier bovin et de la brisure de maïs. Ce sont tous deux des substrats d'origine agricole utilisés pour la méthanisation industrielle. Ils ont été choisis pour leurs différences, la brisure de maïs ayant un potentiel méthane bien plus élevé que le fumier bovin (environ 10 fois plus important d'après la fiche technique « La méthanisation agricole » publiée par la Chambre d'Agriculture (2010)). En outre, au-delà du potentiel méthane, les cinétiques de production seront différentes, avec potentiellement une surexpression de la production d'acides gras volatils intermédiaires (vecteurs en partie des détériorations observées) pour la brisure de maïs, qui est facilement hydrolysable.

Le fumier bovin provient du Domaine de Lamothe, ferme expérimentale de l'Ecole d'Ingénieurs de Purpan (Haute-Garonne, France) et la brisure de maïs provient d'une exploitation agricole de Barcelonne-du-Gers (Gers, France). L'inoculum, source de microorganismes servant à amorcer le processus de digestion, est du digestat provenant de l'usine de méthanisation CLER VERTS basée à Bélesta-en-Lauragais (Haute-Garonne, France).

Pour commencer, les bioréacteurs ont été alimentés avec du substrat et de l'inoculum (digestat) puis complétés avec de l'eau pour atteindre un volume de liquide total de 800 mL. Les pâtes de ciment de 75 mm de hauteur et 25 mm de diamètre ont entièrement été introduites dans la phase liquide des bioréacteurs immédiatement après l'inoculation du substrat, avec un échantillon de pâte de ciment par bioréacteur. L'oxygène présent en phase gaz a été chassé pendant 3 minutes avec du diazote avant que les bioréacteurs ne soient refermés puis mis à l'étuve à 35 °C. Chaque campagne d'essais a comporté 5

cycles consécutifs, chaque cycle étant considéré comme fini quand la production de biogaz des bioréacteurs témoins était complète (plateau de production de méthane atteint en cumul). A chaque nouveau cycle, tous les bioréacteurs ont été alimentés en substrat, complétés avec de l'eau jusqu'à un volume de 800 mL et l'air a été chassé pendant 3 minutes par du diazote. Les bioréacteurs ont été maintenus à une température de 35 °C dans une étuve, sans agitation magnétique et ont été manuellement agités à chaque sortie de l'étuve. Les quantités de substrat et d'inoculum ajoutées au cours des expériences sont rassemblées dans le Tableau III - 2.

Tableau III - 2 : Quantités de substrat et d'inoculum ajoutées au cours des campagnes d'essais en laboratoire

		Début 1er cycle	**Début 2ème cycle**	**Début 3ème cycle**	**Début 4ème cycle**	**Début 5ème cycle**
Expérience fumier bovin	**Inoculum**	100 mL	-			
	Substrat	6 g	6 g	8 g	10 g	13 g
Expérience brisure de maïs	**Inoculum**	80 mL	-			
	Substrat	3 g	3 g	4 g	5 g	5 g

Le premier substrat utilisé a été le fumier bovin. Lors de cette expérience, la quantité de substrat a été augmentée à chaque nouveau cycle car un appauvrissement du pouvoir méthanogène du fumier a été remarqué alors même qu'il était conservé à 4 °C. Il était donc nécessaire d'augmenter la quantité de substrat pour conserver l'agressivité du milieu lors de l'expérience.

De la même manière, la quantité de brisure de maïs ajoutée a été augmentée au cours du temps pour : (i) être comparable avec l'expérience utilisant du fumier bovin et (ii) assurer l'agressivité du milieu en accumulant des AGV, et de la biomasse. A partir de 5 g de brisure de maïs ajoutée, la production de biogaz était tellement rapide et importante que la pression maximale supportable par les bioréacteurs a été atteinte. C'est pour cette raison que les quantités de brisure de maïs n'ont pas été augmentées entre le 4ème et le 5ème cycle.

1.3 Echantillonnage et analyses de la phase liquide et de la phase gaz

Régulièrement, la pression de la phase gaz a été mesurée et 5 mL de liquide ont été prélevés pour analyses. Le pH était mesuré et les échantillons étaient ensuite centrifugés pendant 5 minutes à 4 °C (Eppendorf, centrifuge 5430R, RCF 7197). La partie surnageante a été utilisée pour analyser le milieu liquide : concentration des espèces ioniques (PO_4^{3-}, Na^+, NH_4^+, K^+, Cl^-, Ca^{2+} et Mg^{2+}) par chromatographie ionique haute performance (HPIC) (Dionex Thermofisher DX320) et concentrations en AGV (acides acétique, propionique, isobutyrique, butyrique, isovalérique et valérique) (GC Varian SERIE 3900/430). L'appareil d'HPIC Dionex Thermofisher DX320 (TBI) étant tombé en panne à la fin du troisième cycle de l'expérience avec la brisure de maïs, les analyses des quatrième et cinquième cycles ainsi que les analyses des bioréacteurs contenant l'AAS ont été effectuées au LMDC par ICP-OES (Optima 7000DV ICP/OES Perkin Elmer) (Si, Na, K, Ca, Al, Mg) et chromatographie ionique (Dionex Ion Chromatography System, ICS-300) (SO_4^{2-}, NO_3^-, NH_4^+).

Dès que la pression de gaz mesurée était supérieure à 0,250 bar, du gaz était prélevé et sa composition (O_2/N_2, H_2, CH_4 et CO_2 ainsi que H_2S pour l'expérience avec la brisure de maïs) était analysée par chromatographie gazeuse (GC Trace 1300 Thermofisher). Par la suite, pour éviter une montée en pression

trop importante, le bioréacteur était dégazé pour redescendre le système à la pression atmosphérique et ainsi par une prochaine mesure de pression quantifier le gaz produit et par la composition quantifier la production de méthane, d'H_2 (si présent), de CO_2 et d'H_2S (si présent).

La fréquence des prélèvements a été adaptée en fonction de l'activité biologique et de la production de biogaz. Elle peut passer de trois prélèvements par semaine en début de cycle à un prélèvement tous les dix jours en fin de cycle.

2 SUBSTRAT FUMIER BOVIN

2.1 Echéances

Chaque cycle était considéré comme fini lorsque la production de biogaz des bioréacteurs témoins était complète, sauf pour le dernier cycle où la fin de la production de biogaz de tous les bioréacteurs a été attendue (voir les durées dans le Tableau III - 3). On peut noter que lors du 4ème cycle, une fois que la production de biogaz était complète, les bioréacteurs sont restés pendant 6 semaines à température ambiante. Cela était dû à la fermeture estivale du laboratoire et à l'extinction/mise en veille des appareils.

Tableau III - 3 : Durée des cycles et température des bioréacteurs – fumier bovin

	1er cycle	2ème cycle	3ème cycle	4ème cycle		5ème cycle
Température	35°C	35°C	35°C	35°C	Ambiante	35°C
Durée (semaines)	7	6,5	5	4	6	8

2.2 Production et composition du biogaz, pH et composition en AGV

2.2.1 Résultats

La Figure III - 1 donne la production totale de CH_4 par gramme de fumier bovin introduit pour chaque type de bioréacteur et la production cumulée totale à la fin de l'expérience. Les moyennes des deux bioréacteurs doublons ainsi que les écart-types sont présentés.

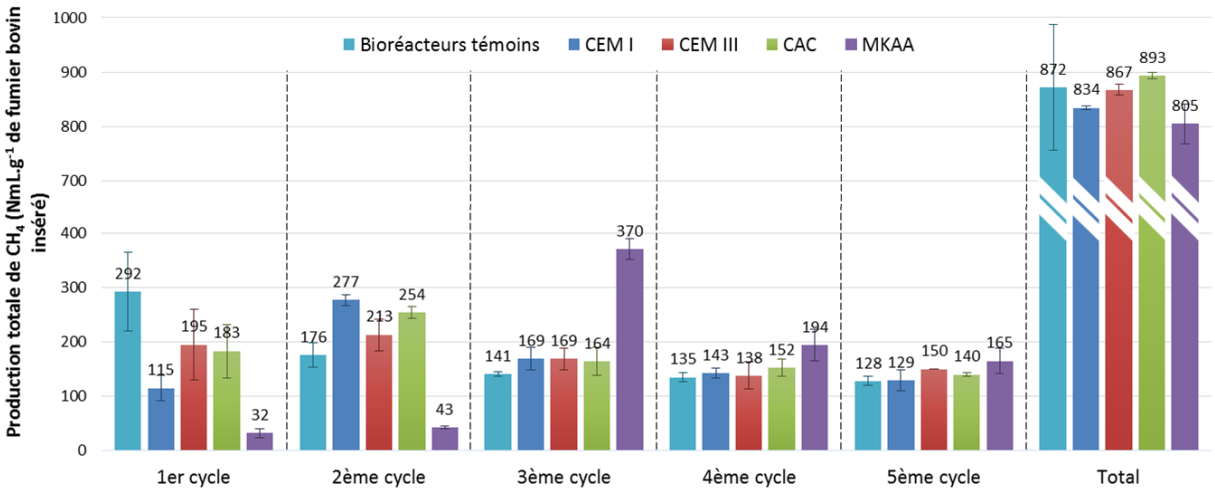


Figure III - 1 : Production totale de CH_4 ($NmL.g^{-1}$ de fumier bovin) à la fin de chaque cycle et production cumulée totale à la fin de l'expérience (Total)

Dans les bioréacteurs témoins, la production de CH_4 a atteint entre 292 et 128 NmL de CH_4 par gramme de fumier bovin par cycle. La diminution de la production de méthane avec l'avancée des cycles marque

la diminution du potentiel méthanogène du substrat dans le temps, sûrement dû à l'évolution du fumier bovin pendant le stockage (4 °C).

Dans les bioréacteurs contenant le CEM I, le CEM III et le CAC (qui seront appelés par la suite « matériaux cimentaires »), la production de méthane pendant le 1er cycle (respectivement 115, 195 et 183 NmL de CH_4 par gramme de fumier) était significativement plus faible que dans les bioréacteurs témoins (292 NmL of CH_4/g de fumier bovin). Pendant le deuxième cycle, les bioréacteurs contenant les matériaux cimentaires ont eu une production de biogaz (respectivement 277, 213 et 254 NmL de CH_4 par gramme de fumier) supérieure à celle des bioréacteurs témoins (176 NmL de CH_4/g de fumier bovin). Par la suite, la production de méthane dans les bioréacteurs contenant des matériaux cimentaires était équivalente à celle des bioréacteurs témoins.

La production de biogaz dans les bioréacteurs contenant le MKAA a été fortement retardée en comparaison avec les autres bioréacteurs. Durant le premier cycle, environ 10 fois moins de méthane a été produit dans les bioréacteurs contenant du MKAA (32 NmL de CH_4 par gramme de fumier bovin) que dans les bioréacteurs témoins. La production dans ces bioréacteurs est restée très faible au deuxième cycle avec seulement 43 NmL de CH_4 par gramme de fumier bovin. Le troisième cycle est marqué par la production très importante de méthane de ces bioréacteurs (370 NmL de CH_4 par gramme de fumier bovin). Pendant les quatrième et cinquième cycles, la production de méthane de ces bioréacteurs est restée légèrement supérieure à celle des témoins.

A la fin de l'expérience, le cumul de méthane produit (Total) était équivalent pour tous les bioréacteurs (-3,7 %, -0,8 %, +2,4 %, -7,8 % respectivement pour les bioréacteurs contenant le CEM I, CEM III, CAC et MKAA en comparaison aux témoins).

Le Tableau III - 4 présente la composition de la phase gaz (N_2, CH_4, CO_2) pour chaque type de bioréacteur et à la fin de chaque cycle. Les valeurs moyennes des deux bioréacteurs duplicats sont présentées, avec les écarts types.

Tableau III - 4 : Composition de la phase gaz (N_2, CH_4, CO_2) à la fin de chaque cycle (% volumique)

	%	Fin du 1er cycle	Fin du 2ème cycle	Fin du 3ème cycle	Fin du 4ème cycle	Fin du 5ème cycle
Témoins	**N_2**	24,5 ± 3,2	32,5 ± 3,8	31,7 ± 1,1	33,9 ± 1,4	27,9 ± 1,8
	CH_4	54,5 ± 1,7	42,5 ± 1,5	42,8 ± 0,4	44,7 ± 0,4	46,8 ± 1,5
	CO_2	22,6 ± 1,6	23,0 ± 2,4	24,0 ± 0,8	19,4 ± 1,2	25,3 ± 0,1
CEM I	**N_2**	64,2 ± 7,1	33,7 ± 1,1	34,5 ± 5,0	31,4 ± 2,1	23,8 ± 2,6
	CH_4	34,8 ± 6,4	48,8 ± 1,2	43,9 ± 3,1	44,0 ± 2,7	48,4 ± 1,0
	CO_2	2,6 ± 0,8	15,1 ± 2,4	20,1 ± 1,3	21,2 ± 1,8	27,6 ± 2,0
CEM III	**N_2**	49,2 ± 13 ,3	34,2 ± 6,4	32,6 ± 4,8	35,8 ± 5,7	24,7 ± 1,6
	CH_4	45,3 ± 8,7	46,9 ± 5,8	45,4 ± 2,6	44,8 ± 3,4	49,6 ± 0,3
	CO_2	7,1 ± 4,5	17,3 ± 0,7	20,2 ± 1,9	17,6 ± 1,8	25,1 ± 1,7
CAC	**N_2**	52,9 ± 7,8	34,2 ± 3,3	33,4 ± 8,5	36,8 ± 5,6	27,3 ± 2,5
	CH_4	42,4 ± 2,2	47,6 ± 3,0	44,2 ± 5,6	44,1 ± 3,5	46,5 ± 0,8
	CO_2	6,4 ± 6,0	15,9 ± 0,0	20,5 ± 2,3	17,1 ± 1,9	25,5 ± 0,7
MKAA	**N_2**	87,5 ± 2,9	81,4 ± 1,1	16,6 ± 1,2	26,7 ± 4,7	21,6 ± 4,5
	CH_4	12,3 ± 3,2	15,1 ± 0,9	62,7 ± 1,3	52,9 ± 1,2	49,9 ± 3,4
	CO_2	0,1 ± 0,0	0,6 ± 0,0	15,5 ± 2,7	17,2 ± 3,4	28,0 ± 0,4

Le Tableau III - 4 montre que la composition de la phase gaz des bioréacteurs témoins varie peu au cours de l'expérience, avec environ deux fois plus de CH_4 que de CO_2, ce qui se rapproche des proportions d'un digesteur industriel (55 à 65 % de méthane et 30 à 40 % de CO_2 (Rasi, 2009)). Au contraire, dans les bioréacteurs contenant des matériaux, on observe une proportion plus importante de N_2 au début de l'expérience car la production de biogaz n'est pas assez importante pour chasser le gaz initialement présent en phase gaz. A chaque cycle, plus le temps passe, plus la quantité de biogaz produit augmente et plus la proportion de N_2 diminue. De plus, pour les bioréacteurs contenant des matériaux, la proportion CO_2/CH_4 varie selon le matériau et dans le temps. Alors que ce ratio est presque constant dans les bioréacteurs témoins, il est très faible dans les bioréacteurs contenant des matériaux pendant le premier cycle. Il augmente ensuite (plus lentement pour les bioréacteurs contenant du MKAA) et tend à atteindre ½ par la suite.

La Figure III - 2 présente l'évolution du pH de la phase liquide des bioréacteurs au cours des cinq cycles de digestion anaérobie.

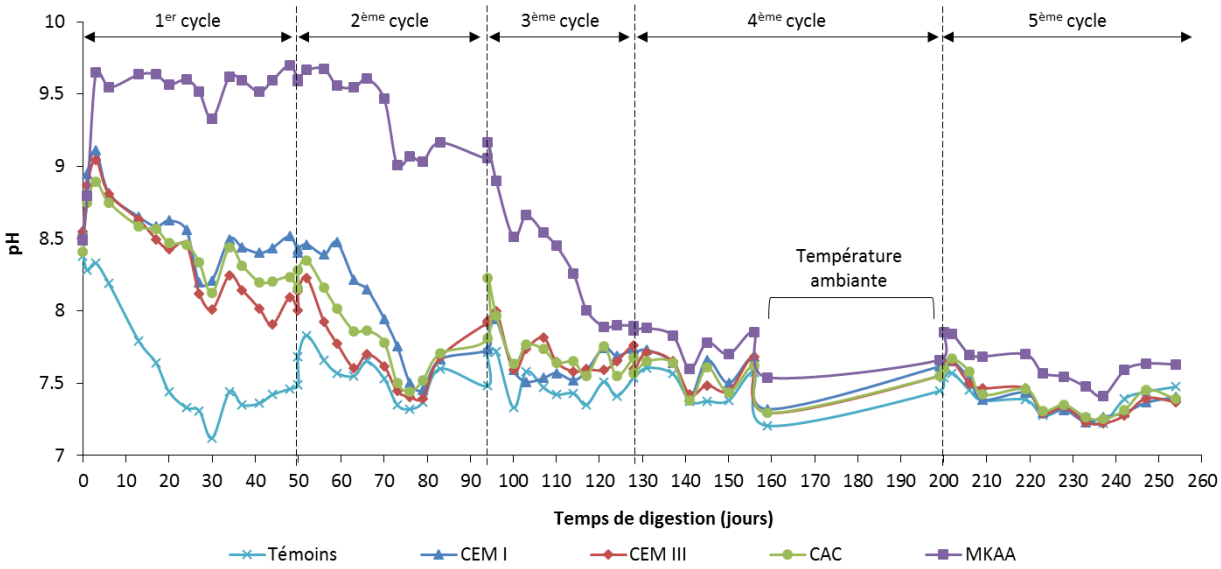


Figure III - 2 : Evolution du pH dans les bioréacteurs pendant les cinq cycles de digestion anaérobie – fumier bovin

Au début du premier cycle de digestion (jour 0), le pH était identique dans tous les bioréacteurs (pH = 8,5 ± 0,1). Les mesures suivantes ont montré des comportements très différents en fonction des bioréacteurs. Les bioréacteurs témoins ont d'abord subi une diminution du pH durant le 30 premiers jours. A partir du deuxième cycle, le pH se stabilise entre 7,3 et 7,8 pour le reste de l'expérience, plage de pH adaptée à la digestion anaérobie.

Dans les bioréacteurs contenant les matériaux cimentaires, le pH a d'abord augmenté les premiers jours, atteignant un maximum d'environ 9 le jour 3. Par la suite, le pH a diminué jusqu'au jour 76 ou il a atteint des valeurs proches de celles rencontrées dans les bioréacteurs témoins. C'est d'ailleurs pendant le second cycle que la production de biogaz s'intensifie dans ces bioréacteurs, et tend à rattraper celle des témoins.

Un comportement singulier a été observé pour les bioréacteurs contenant le MKAA. Comme pour les bioréacteurs contenant les matériaux cimentaires, le pH a commencé par augmenter les premiers jours, mais il a atteint une valeur très élevée de 9,6. De plus, ce pH est resté élevé pendant tout le premier cycle, et n'a commencé à diminuer qu'à partir du milieu du deuxième cycle, le jour 70. Pendant le

troisième cycle, une diminution rapide du pH est observée dans les bioréacteurs contenant du MKAA, et le pH atteint des valeurs proches de celles des témoins à la fin du troisième cycle. La chute du pH est intervenue en même temps que le début de production de biogaz de ces bioréacteurs.

Durant les quatrième et cinquième cycles, le pH est resté stable dans tous les bioréacteurs. Les valeurs de pH étaient similaires pour tous, même si le pH dans les bioréacteurs contenant le MKAA est resté plus élevé d'environ 0,3.

La Figure III - 3 présente les concentrations totales en acides dans la phase liquide des bioréacteurs au cours de l'expérience. Comme dans plusieurs autres études (Koenig & Dehn, 2016; Voegel et al., 2016; Voegel, Giroudon, et al., 2019), l'acide acétique était largement prédominant devant les autres acides typiquement produits lors de la digestion anaérobie (acides propionique, butyrique, isobutyrique, isovalérique (Jeris & McCarty, 1965)). La décision a donc été prise de présenter, pour chaque type de matériau, la concentration totale en acides et non pas chaque acide séparément.

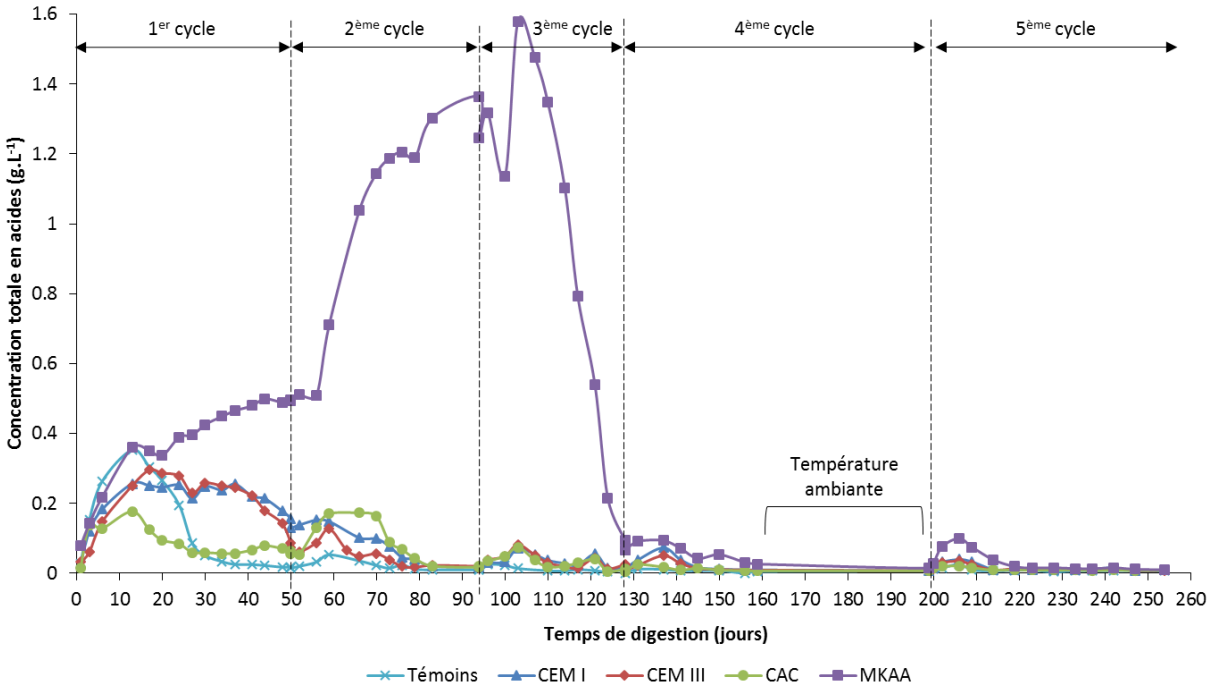


Figure III - 3 : Evolution de la concentration totale en acides dans les bioréacteurs durant les cinq cycles de digestion anaérobie – fumier bovin

Dans tous les bioréacteurs, une augmentation significative de la concentration en AGV a été observée pendant les deux premières semaines. Par la suite, on peut observer deux comportements différents en fonction des bioréacteurs.

Pour les bioréacteurs témoins et les bioréacteurs contenant des matériaux cimentaires, la production d'AGV a atteint un maximum durant la deuxième semaine, avec des concentrations de 0,35 $g.L^{-1}$, 0,26 $g.L^{-1}$, 0,29 $g.L^{-1}$ et 0,18 $g.L^{-1}$ pour les bioréacteurs témoins et contenant le CEM I, CEM III et CAC respectivement. Cette augmentation initiale correspond à l'étape de l'acidogénèse et a été suivie par la lente consommation des AGV, ce qui signifie que la digestion du fumier bovin a continué au cours du cycle.

Même si les bioréacteurs témoins et les bioréacteurs contenant des matériaux cimentaires partagent le même comportement global vis-à-vis de la concentration en AGV, on peut noter que les matériaux ont

tout de même une influence (i) sur la quantité d'AGV produits, les bioréacteurs contenant du CAC ont produit 0,17 $g.L^{-1}$ moins d'AGV que les bioréacteurs témoins, et (ii) sur la cinétique de production : la diminution de la concentration en acides était plus lente pour les bioréacteurs contenant des matériaux et des AGV restaient en solution à la fin du premier cycle, soulignant une consommation des AGV moins efficace. Cela a engendré une nouvelle augmentation de la concentration totale en acides au début du deuxième cycle. Par la suite, les AGV ont été bien consommés par la biomasse et leur concentration n'a que très peu augmenté au début des cycles suivants.

Durant les 17 premiers jours, l'évolution de la concentration en AGV dans les bioréacteurs contenant du MKAA a suivi la même tendance que dans les autres bioréacteurs. Par la suite, la concentration en AGV a suivi une autre évolution : à la place de décroître, elle a continué à augmenter durant le premier cycle et l'accumulation d'AGV s'est même amplifiée lors du début du deuxième cycle. La concentration en AGV dans le milieu a atteint 1,58 $g.L^{-1}$ au jour 103 et a soudainement chuté jusqu'à atteindre une valeur de 0,09 $g.L^{-1}$ à la fin du troisième cycle (jour 128). Ce phénomène peut être corrélé avec la diminution du pH.

Durant les quatrième et cinquième cycles, tous les bioréacteurs présentaient des concentrations en AGV faibles avec une production de méthane exprimant tout le potentiel du substrat, traduisant la production et la bonne consommation des AGV au cours de la digestion anaérobie.

2.2.2 Discussion

La corrélation des données de production de biogaz, de pH et de concentration en AGV pour chaque type de bioréacteur a permis d'investiguer l'effet de chaque matériau sur le processus de digestion anaérobie : la présence des matériaux a eu une influence sur la digestion, mais celle-ci est limitée dans le temps.

Dans les bioréacteurs témoins, une acidification du milieu liquide jusqu'à un pH de 7,12 a été observée lors du premier cycle, correspondant à la production des AGV (étape de l'acidogénèse), et une concentration maximale de 0,35 $g.L^{-1}$ d'AGV a été atteinte. Par la suite, les AGV ont été consommés de manière efficace et ne se sont plus accumulés dans le milieu : après le treizième jour, la concentration totale en acides a diminué et du biogaz a été produit, ce qui signifie que toutes les étapes de la digestion ont été effectuées. La digestion du substrat a continué de manière efficace lors des cycles suivants, et le pH est resté constant avec des valeurs entre 7,3 et 7,8.

A cause de la libération des ions OH^- par la matrice cimentaire, les bioréacteurs contenant les matériaux cimentaires (CEM I, CEM III, CAC) ont subi une augmentation du pH les trois premiers jours. Par la suite, le pH a diminué alors que la concentration en AGV a augmenté sur une période de 10 jours. L'augmentation de la concentration en AGV dans ces bioréacteurs a été moins importante et plus lente que dans les témoins (avec des concentrations en AGV maximales de 0,26 $g.L^{-1}$, 0,29 $g.L^{-1}$ et 0,18 $g.L^{-1}$ respectivement pour les bioréacteurs contenant le CEM I, CEM III et le CAC). A partir du jour 13, la diminution de la concentration totale en acides traduit la lente consommation des AGV par les archées méthanogènes. Le manque d'efficacité dans la production et la consommation des AGV dans ces bioréacteurs est associé à une plus faible production de biogaz pendant le premier cycle. Durant le deuxième cycle, les bioréacteurs contenant les matériaux cimentaires atteignent un pH d'environ 7,5, qui est similaire à celui des témoins, et qui est adapté à la digestion anaérobie – et particulièrement aux archées méthanogènes dont le pH optimal est entre 6,5 et 8,2 (Kothari et al., 2014). Pendant ce cycle, les bioréacteurs contenant les matériaux cimentaires ont produit du biogaz en plus grande quantité que les témoins, et cela à cause du fumier bovin non digéré qui restait dans les bioréacteurs à l'issue du premier cycle. A partir du troisième cycle, ces bioréacteurs se sont comportés de la même manière que les témoins et la présence des matériaux n'a plus eu d'influence sur l'efficacité du processus de digestion.

Dans l'étude de Voegel et al. (2016), des pâtes de CEM I (E/C = 0,4) ont été immergées dans un biodéchet synthétique, représentatif des déchets organiques ménagers, inoculé grâce à une boue activée pour un cycle de digestion anaérobie. La digestion de ce substrat plus fermentescible a montré des signaux similaires en termes de production d'AGV ou de pH et a induit des concentrations maximales en AGV bien supérieures à celles mesurées dans la présente étude : environ 2,90 $g.L^{-1}$ dans les bioréacteurs témoins avec une concentration légèrement plus faible de 2,85 $g.L^{-1}$ dans les bioréacteurs contenant la pâte de CEM I. Ces fortes concentrations peuvent s'expliquer par (i) le plus fort potentiel méthanogène du déchet utilisé par Voegel et al. qui engendre donc une plus forte concentration en acides et (ii) un inoculum moins adapté à la digestion anaérobie (notamment un manque d'archées méthanogènes) qui favorise donc l'accumulation des AGV dans le milieu en début de digestion. On peut aussi noter que les valeurs de pH entre 7 et 8 trouvées dans les études de Voegel et al. (2016; 2019) étaient similaires aux valeurs de cette étude, alors qu'un pH légèrement inférieur, d'environ 7 a été observé en phase liquide d'un fermenteur de laboratoire dans l'étude de Koenig et Dehn (2016).

Dans les bioréacteurs contenant le MKAA, le pH était très élevé entre 9 et 9,5 durant les deux premiers cycles. Cela peut être expliqué par la libération d'alcalins en quantités importantes qui s'est produite pendant le premier cycle (environ 2 $g.L^{-1}$ de Na^+). Ces valeurs de pH étaient bien plus élevées que celles tolérées par les archées méthanogènes (pH optimal de 7 (Huber et al., 1982; Yang & Okos, 1987)). Ce sont les microorganismes les plus fragiles du processus de digestion anaérobie et ils sont très sensibles aux variations de pH (Delfosse, 2010). Le pH non adapté a donc mené à des productions de biogaz très faibles. En même temps, l'accumulation d'AGV dans le milieu a montré que les pH élevés n'ont pas empêché les premières étapes du processus de digestion (hydrolyse, acidogénèse) alors que le pH optimal de ces bactéries est entre 5,5 et 6,5 (Hagos et al., 2017; J. Kim et al., 2003; M. Kim et al., 2003; Yu & Fang, 2002b). Durant le troisième cycle, le pH a diminué, probablement à cause de l'accumulation d'AGV dans le milieu puisque la plupart des alcalins avaient déjà été libérés lors des deux premiers cycles. Cette diminution du pH a permis l'activité des méthanogènes, et donc la rapide consommation des AGV, ce qui a engendré une production de biogaz très importante. La très grande quantité de biogaz produite pendant le troisième cycle (bien supérieure à la production des témoins) a indiqué que le potentiel méthanogène du substrat n'avait pas été exprimé pendant les cycles précédents à cause du retard dans les réactions de la digestion anaérobie, bloquées au niveau de la production d'AGV.

Dans tous les bioréacteurs contenant des matériaux, une fois que des conditions adaptées à la digestion anaérobie se sont établies, le processus est resté efficace dans le temps pour le reste de l'expérience. De plus, on peut noter que malgré le retard de production de biogaz dans ces bioréacteurs, leur production finale totale était équivalente à celle des témoins, ce qui signifie que la présence des matériaux a tout de même permis d'exprimer le potentiel méthanogène de la totalité du substrat introduit. Le MKAA a un effet retardateur sur la production de biogaz uniquement sur le court terme, ce qui est probablement dû à la perte rapide de la charge alcaline des géopolymères, faiblement liée, et principalement présente dans le liquide poral (Khan et al., 2020).

2.3 Composition de la phase liquide

2.3.1 Résultats

2.3.1.1 Concentrations en ions Na^+, K^+, PO_4^{3-}, Mg^{2+} et Ca^{2+}

Le Tableau III - 5 présente la concentration en solution des ions Na^+, K^+, PO_4^{3-}, Mg^{2+} et Ca^{2+} ($mg.L^{-1}$) au début de chaque cycle. Les valeurs présentées sont les moyennes des deux bioréacteurs duplicats, ainsi que les écarts types associés.

Tableau III - 5 : Concentration en ions Na^+, K^+, PO_4^{3-}, Mg^{2+} et Ca^{2+} ($mg.L^{-1}$) dans la phase liquide des bioréacteurs au début de chaque cycle – fumier bovin

	mg.L^{-1}	Début du 1er cycle	Début du 2ème cycle	Début du 3ème cycle	Début du 4ème cycle	Début du 5ème cycle
[Na^+]	**Témoins**	117,5 ± 13,4	167,0 ± 1,7	125,6 ± 0,9	149,8 ± 120,8	121,3 ± 0,9
	CEM I	130,5 ± 13 ,4	195,5 ± 9,8	155,6 ± 2,2	154,4 ± 3,4	138,4 ± 2,7
	CEM III	123,5 ± 0,7	197,6 ± 0,4	145,9 ± 1,6	140,4 ± 1,9	142,6 ± 1,2
	CAC	97,5 ± 4,9	178,1 ± 5,1	100,5 ± 43,1	130,6 ± 10,9	133,0 ± 9,7
	MKAA	636,0 ± 77,4	2222,2 ± 80,6	1749,3 ± 61,2	1908,1 ± 2,2	2007,9 ± 13,1
[K^+]	**Témoins**	231,0 ± 19,8	379,1 ± 11,6	292,3 ± 9,9	390,7 ± 18,8	469,5 ± 33,7
	CEM I	324,5 ± 30,4	655,6 ± 162,8	534,6 ± 16,0	681,5 ± 13,0	703,5 ± 7,3
	CEM III	247,0 ± 1,4	436,4 ± 2,6	338,8 ± 3,0	425,1 ± 1,3	518,1 ± 6,5
	CAC	221,5 ± 19,1	511,0 ± 0,7	529,4 ± 0,5	467,9 ± 21,2	603,4 ± 7,2
	MKAA	168,0 ± 18,4	100,0 ± 0,1	68,5 ± 0,8	119,3 ± 13,7	166,2 ± 24,2
[PO_4^{3-}]	**Témoins**	26,7 ± 9,0	6,2 ± 0,3	15,2 ± 0,5	11,7 ± 8,5	14,3 ± 6,6
	CEM I	25,1 ± 3,7	4,6 ± 0,9	13,9 ± 0,8	14,3 ± 2,6	16,6 ± 2,0
	CEM III	22,5 ± 2,1	3,6 ± 1,1	11,9 ± 1,0	8,2 ± 5,7	16,7 ± 1,9
	CAC	22,8 ± 2,6	4,5 ± 0,4	17,7 ± 4,7	6,3 ± 0,7	23,7 ± 1,1
	MKAA	21,0 ± 3,5	4,2 ± 2,7	21,6 ± 2,0	24,6 ± 1,0	26,7 ± 1,9
[Mg^{2+}]	**Témoins**	2,2 ± 0,6	56,3 ± 3,5	32,6 ± 1,4	38,6 ± 4,2	38,3 ± 5,9
	CEM I	2,9 ± 1,3	56,7 ± 2,4	50,1 ± 7,8	55,6 ± 6,1	58,4 ± 3,5
	CEM III	2,8 ± 0,6	67,2 ± 2,5	65,3 ± 2,0	68,9 ± 4,8	65,7 ± 1,7
	CAC	2,8 ± 0,0	56,8 ± 2,4	44,5 ± 0,9	51,1 ± 5,4	56,6 ± 0,6
	MKAA	27,4 ± 2,9	45,3 ± 3,6	19,3 ± 1,6	19,9 ± 1,5	30,7 ± 2,6
[Ca^{2+}]	**Témoins**	32,7 ± 2,4	266,3 ± 7,6	82,5 ± 5,7	157,6 ± 70,3	218,5 ± 10,2
	CEM I	40,8 ± 1,4	203,6 ± 1,1	83,5 ± 10,0	145,7 ± 12,3	233,3 ± 18,6
	CEM III	43,0 ± 1,1	246,5 ± 47,6	91,0 ± 8,9	117,0 ± 31,0	286,1 ± 0,0
	CAC	39,5 ± 2,9	208,1 ± 32,8	92,5 ± 2,8	99,1 ± 10,3	243,6 ± 3,7
	MKAA	37,0 ± 1,7	101,7 ± 1,0	9,4 ± 0,1	131,9 ± 0,3	114,1 ± 6,6

Dans les bioréacteurs contenant les matériaux cimentaires et dans les témoins, la concentration en sodium est restée entre 100 et 200 $mg.L^{-1}$ au cours de l'expérience. A cause de son activation au sodium, le MKAA a relargué beaucoup plus de Na^+ : sa concentration dans la phase liquide a augmenté jusqu'au jour 60, et s'est ensuite stabilisée à environ 2000 $mg.L^{-1}$.

L'évolution de la concentration en potassium a suivi la même tendance dans les bioréacteurs témoins et dans ceux contenant les matériaux cimentaires : une première augmentation jusqu'au jour 35, et des petites variations par la suite. Dans les bioréacteurs témoins, la concentration en potassium est restée entre 300 et 400 $mg.L^{-1}$ au cours de l'expérience. Les bioréacteurs contenant des matériaux cimentaires ont montré des concentrations en potassium plus élevées : la concentration dans le bioréacteur contenant le CEM I varie entre 300 $mg.L^{-1}$ et 700 $mg.L^{-1}$, dans le bioréacteur contenant le CEM III la concentration varie entre 200 $mg.L^{-1}$ et 500 $mg.L^{-1}$ et la concentration en potassium varie entre 200 $mg.L^{-1}$ et 600 $mg.L^{-1}$ dans le bioréacteur contenant le CAC. De plus, la concentration en potassium

dans les bioréacteurs contenant le MKAA était plus faible que dans les témoins tout au long de l'expérience : la lixiviation du Na^+ a pu permettre un échange entre les ions Na^+ et les ions K^+ au sein du matériau (O'Connor et al., 2010).

L'évolution des concentrations en phosphate est similaire pour les bioréacteurs contenant les matériaux cimentaires que pour les témoins : une première diminution de 24 ± 2 $mg.L^{-1}$ à 5 ± 1 $mg.L^{-1}$ puis les concentrations varient entre 6 et 25 $mg.L^{-1}$. Dans les bioréacteurs contenant le MKAA, la concentration en phosphate était identique à celles des autres bioréacteurs pendant les deux premiers cycles mais elle est restée légèrement plus élevée que dans les autres bioréacteurs à partir du troisième cycle.

Le magnésium en solution provient de l'inoculum ou de la lixiviation des matériaux. Dans les bioréacteurs témoins et dans les bioréacteurs contenant les matériaux cimentaires, la concentration en magnésium était initialement d'environ 3 $mg.L^{-1}$ et a atteint 59 ± 5 $mg.L^{-1}$ au début du deuxième cycle. La concentration en magnésium est ensuite restée stable à environ 36 $mg.L^{-1}$, 55 $mg.L^{-1}$, 67 $mg.L^{-1}$ et 51 $mg.L^{-1}$ respectivement pour les témoins, les bioréacteurs contenant le CEM I, le CEM III et le CAC. La concentration initiale en magnésium (jour 1) dans les bioréacteurs contenant le MKAA était plus élevée que dans les autres (27.4 ± 2.9 $mg.L^{-1}$) mais l'augmentation qui a suivie a été moins importante que dans les autres bioréacteurs. La concentration en magnésium est restée entre 20 $mg.L^{-1}$ et 30 $mg.L^{-1}$ pour la suite de l'expérience.

Les gammes de concentration de calcium sont similaires dans les bioréacteurs contenant des matériaux cimentaires et les bioréacteurs témoins (entre 100 et 300 $mg.L^{-1}$). Seuls les bioréacteurs contenant du MKAA présentent un comportement différent avec des concentrations de calcium en solution plus faibles, de l'ordre de 100 $mg.L^{-1}$.

2.3.1.2 Concentration en ammonium

La Figure III - 4 présente la concentration en ammonium dans la phase liquide des bioréacteurs au cours des différents cycles.

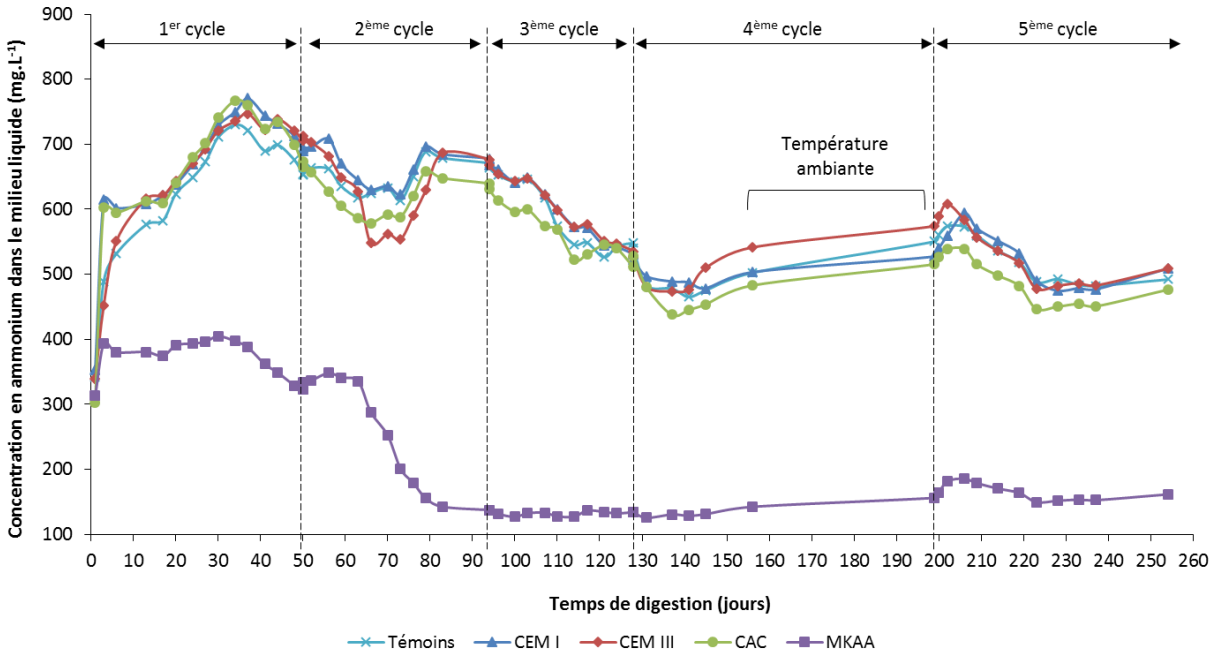


Figure III - 4 : Concentration en ammonium dans le milieu au cours de la digestion dans les différents bioréacteurs – fumier bovin

Lors de la digestion anaérobie, l'ammonium peut être produit par la dégradation de quelques protéines ou de l'urée (Kayhanian, 1999), en fonction du substrat ou de l'inoculum. Dans le cas de cette étude, on peut observer que seul le premier ajout de substrat et d'inoculum a induit une augmentation dans la concentration en ammonium, alors que les ajouts de substrat au début de chacun des cycles suivant n'ont pas provoqué d'augmentation. L'ammonium du milieu provient donc de l'inoculum et non du substrat. Une fois de plus, on peut noter le comportement particulier du bioréacteur contenant le MKAA.

Dans le bioréacteur contenant les matériaux cimentaires et dans le bioréacteur témoin, la concentration en ammonium a atteint environ 750 $mg.L^{-1}$ après 30 jours de digestion. Après cette augmentation initiale, les concentrations en ammonium ont diminué progressivement au cours de l'expérience.

La concentration en ammonium était bien plus faible dans les bioréacteurs contenant le MKAA (environ 400 $mg.L^{-1}$) lors du premier cycle et cette concentration a chuté au cours du deuxième cycle. La concentration en ammonium est restée d'environ 130 $mg.L^{-1}$ durant le reste de l'expérience.

2.3.1.3 Teneur en carbone inorganique

La composition de la phase gaz et les données thermodynamiques ont permis grâce à la loi de Henry de calculer la teneur en carbone inorganique total (formes H_2CO_3, HCO_3^- et CO_3^{2-}) dans la phase liquide à certains moments de l'expérience. Le Tableau III - 6 présente la teneur en carbone inorganique total calculée à la fin de chaque cycle. La plupart des valeurs sont comprises entre 1000 et 2000 $mg.L^{-1}$. Les teneurs en carbone inorganique total sont restées relativement élevées dans tous les bioréacteurs au cours de l'expérience puisque les teneurs minimales calculées sont de 660, 400, 510, 750 et 470 $mg.L^{-1}$ respectivement pour le CEM I, CEM III, CAC, MKAA et les bioréacteurs témoins.

Tableau III - 6 : Teneur en carbone inorganique total de la fraction liquide de bioréacteurs à la fin de chaque cycle – fumier bovin

	Teneur en carbone inorganique total ($mg.L^{-1}$)				
	Fin du 1er cycle	Fin du 2ème cycle	Fin du 3ème cycle	Fin du 4ème cycle	Fin du 5ème cycle
Témoins	1142 ± 58	1467 ± 184	1351 ± 2,1	891,5± 13	1255 ± 278
CEM I	998 ± 50	1133 ± 130	1755 ± 298	1033 ± 269	1161 ± 0,6
CEM III	1018 ± 80	1327 ± 8,8	1874 ± 468	1019 ± 146	983,7 ± 36
CAC	1098 ± 207	1290 ± 62	1554 ± 191	988,3 ± 138	1050 ± 186
MKAA	968,6 ± 42	1519 ± 290	1916 ± 184	1248 ± 91	1930 ± 267

2.3.2 Discussion

2.3.2.1 Concentration en ammonium

Alors que les matériaux cimentaires ne semblent pas influencer la concentration en ammonium dans le milieu, les bioréacteurs contenant le MKAA présentent des concentrations en ammonium très différentes.

- Bioréacteurs témoins et ceux contenant les matériaux cimentaires (CEM I, CEM III, CAC)

La concentration en ammonium dans les bioréacteurs témoins et ceux contenant les matériaux cimentaires augmente jusqu'à atteindre environ 750 $mg.L^{-1}$ le 35ème jour. Des concentrations similaires ont été trouvées dans l'étude de Voegel et al. (2016) (800 $mg.L^{-1}$), où la présence de la pâte de CEM I n'a pas influencé la concentration en ammonium non plus. On pourrait s'attendre à ce que chaque addition de fumier bovin engendre une augmentation du potentiel d'azote hydrosoluble mais la concentration en

ammonium a en fait décru au cours de l'expérience, ce qui signifie que cet ion était principalement apporté par l'ajout initial d'inoculum. Seul l'ajout de substrat au 5ème cycle a engendré une légère augmentation de la concentration en ammonium dans le milieu. Dans l'étude de Voegel et al. (2019), la concentration en ammonium n'a pas augmenté avec l'ajout de substrat non plus, puisque les concentrations mesurées étaient de 988 $mg.L^{-1}$ au cours du premier cycle et 940 $mg.L^{-1}$ au cours du deuxième cycle.

La diminution de la concentration en ammonium en phase liquide au cours du temps pourrait être associée à plusieurs phénomènes : la consommation d'azote pour la croissance des bactéries (Angelidaki & Sanders, 2004), le passage de l'ammonium en phase gaz sous forme d'ammoniac (Bonmatí & Flotats, 2003), et/ou la formation de précipités contenant de l'ammonium (tel que la struvite) (Lee et al., 2004; Uludag-Demirer et al., 2008).

Grâce à la demande chimique en oxygène (DCO) liée à la production du CH_4 et aux rendements de production de biomasse proposés par le modèle ADM1 (Anaerobic Digestion Model n°1) (Batstone et al., 2002), la quantité de biomasse produite par cycle a pu être estimée. La croissance de cette biomasse a nécessité 61 mg d'azote au cours de l'expérience, ce qui est insuffisant pour justifier la différence de 253 mg d'azote perdu entre les concentrations maximales (jour 37) et les concentrations en fin d'expérience.

D'après l'équilibre thermodynamique (Réaction 4) associé à la loi de Henry à 35 °C et à pression atmosphérique, la quantité d'ammoniac volatil passant en phase gaz n'a pas excédé 0,15 mg pour la totalité de l'expérience dans ces bioréacteurs.

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+ : pKa = 9.25 \qquad \text{(Réaction 4)}$$

De plus, des calculs thermodynamiques utilisant le code géochimique PHREEQC et considérant la température, le pH et les concentrations en solution (N pour l'ammonium, P pour le phosphate, K, Mg, Cl, Ca, Na, carbone inorganique – voir Tableau III - 5) ont été effectués pour évaluer si la précipitation de struvite (phosphate double d'ammonium et de magnésium hexahydraté de formule chimique $NH_4MgPO_4.6H_2O$) était possible durant l'expérience. La base de données MINTEQ a été utilisée ainsi que la valeur de la solubilité de la struvite à 35 °C ; $pK_{sp\ struvite}$= -13.20 (Bhuiyan et al., 2007). La Figure III - 5 présente la variation de l'indice de saturation de la struvite pour les bioréacteurs contenant le CEM I et le MKAA. Un indice positif traduit des conditions de précipitation de la struvite alors qu'un indice négatif traduit des conditions de dissolution (si la struvite est déjà présente). Les concentrations en ammonium étant similaires pour les bioréacteurs contenant le CEM I, CEM III, CAC et les bioréacteurs témoins, seul l'indice de saturation des bioréacteurs contenant le CEM I a été étudié. Dans ces bioréacteurs, la précipitation de struvite a été possible sur pratiquement toute la durée de l'expérience, avec des indices plus élevés durant le premier cycle et des valeurs se rapprochant de zéro à la fin de l'expérience. La diminution de la concentration en ammonium au cours de l'expérience dans ces matériaux peut donc être expliquée par la précipitation de struvite.

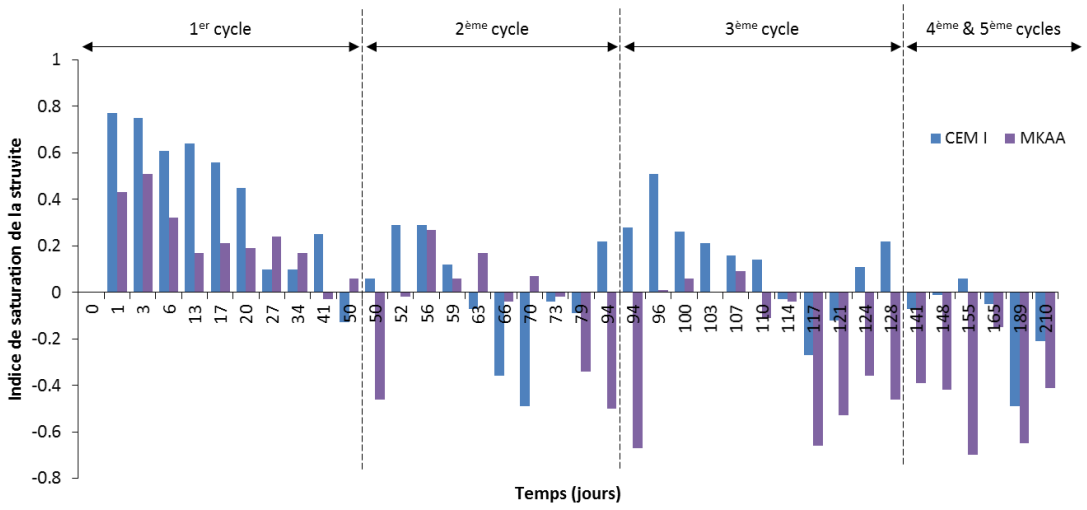


Figure III - 5 : Variation dans le temps de l'indice de saturation de la struvite dans la phase liquide des bioréacteurs contenant le CEM I et le MKAA – fumier bovin

- Bioréacteurs contenant le MKAA

En comparaison avec les autres bioréacteurs, les bioréacteurs contenant le MKAA ont atteint des concentrations en ammonium plus faibles, d'environ 400 mg.L^{-1} au trentième jour. A ce stade, le pH était d'environ 9,5. D'après le pKa du couple acide/base NH_4^+/NH_3 de 0,25 (Réaction 4), à ce pH, l'ammonium est donc présent à la fois sous les formes ammonium et ammoniac. L'ammoniac volatil a donc pu passer en phase gaz, ce qui engendre une concentration en ammonium en solution plus faible. Cependant, cette hypothèse implique qu'une chute de pH entraine une augmentation de la concentration en ammonium en solution, alors qu'en réalité, la concentration en ammonium a chuté avec la diminution du pH au cours du deuxième cycle. De plus, la prise en compte de l'équilibre thermodynamique (Réaction 4), associé à la loi de Henry à 35 °C et à pression atmosphérique a permis le calcul de la quantité d'ammoniac passée en phase gaz : cette quantité est très faible et n'excède pas 0,5 mg de NH_3 au cours de l'expérience, ce qui n'explique pas la plus faible concentration en ammonium trouvée dans les bioréacteurs contenant le MKAA.

L'indice de saturation de la struvite dans ces bioréacteurs (Figure III - 5) était positif pendant le premier cycle, mais plus faible que dans les autres bioréacteurs, alors que les concentrations en ammonium dans le milieu liquide étaient bien plus faibles dans les bioréacteurs contenant le MKAA. De plus, alors que l'acidification du milieu (à partir du jour 66) a engendré des indices de saturation négatifs ou nuls, la concentration en ammonium a diminué. Ainsi, même si les conditions thermodynamiques de précipitation de la struvite étaient réunies au début de l'expérience, la variation de la concentration en ammonium dans les bioréacteurs contenant du MKAA reste inexpliquée, et est probablement liée à une combinaison de phénomènes.

D'après la littérature, les zéolites naturelles (aluminosilicates hydratés) ont été utilisées avec succès en traitement de l'eau pour retirer l'ammonium (Blanchard et al., 1984; Luukkonen et al., 2016). Les propriétés d'échange ionique du matériau sont attribuées à un mécanisme d'échange entre le cation d'équilibrage de charge (Na^+ ou K^+) par un autre cation (tel que K^+, Ag^+, NH_4^+ ou Pb^{2+}) (O'Connor et al., 2010). En tant que zéolites synthétiques, les géopolymères alcali-activés à base de métakaolin ont été étudiés pour de la capture d'ammonium par Luukkonen et al. (2016). Dans cette étude, la capacité maximale de capture d'ammonium du géopolymère était de 46 % supérieure à celle de la zéolite

naturelle. Le processus d'adsorption serait influencé par le pH : pour des pH supérieurs à 9,25, l'ion NH_4^+ passe sous la forme NH_3 (Réaction 4) ce qui n'est pas favorable à l'adsorption. De plus, la capacité d'adsorption de l'ammonium semble présenter un optimum pour un pH=7 (Marañón et al., 2006).

D'après les résultats de la littérature, il est donc possible que l'ammonium ait été adsorbé en surface du MKAA grâce à un mécanisme d'échange entre un ou des cations de la pâte saine et le cation NH_4^+. Les analyses de la phase liquide montrent de très fortes concentrations en Na^+ (environ 2000 $mg.L^{-1}$), cet élément ayant été fortement libéré par la matrice MKAA. La chute de la concentration en ammonium pendant le deuxième cycle pourrait être expliquée par la diminution du pH (due à l'accumulation d'AGV dans le milieu) qui a mené à des conditions d'adsorption plus favorables. Ainsi, même si la concentration en ammonium est plus faible dans les bioréacteurs contenant du MKAA, la production de l'ammonium par la biomasse de la digestion anaérobie est probablement identique pour tous les bioréacteurs, la différence ayant été adsorbée en surface du MKAA.

➔ **Etude spécifique des interactions physico-chimiques entre ammonium et MKAA**

Afin de confirmer ou infirmer l'hypothèse de l'adsorption du NH_4^+ par le MKAA, un essai additionnel a été mis en place pour étudier l'interaction entre le matériau et le cation NH_4^+. La conception de l'essai a été adaptée des protocoles expérimentaux de Lin et al. (2013) et Luukkonen et al. (2016).

Cette expérience avait pour but (i) d'investiguer le phénomène d'échange entre le MKAA et l'ion NH_4^+ pour des valeurs de pH différentes et (ii) de comprendre comment le cation ammonium interagit avec le matériau. Pour cela, de la pâte de MKAA réduite en poudre a été immergée dans une solution de nitrate d'ammonium, et la concentration en ammonium a été mesurée pour plusieurs valeurs de pH. De plus, la poudre de MKAA restante après l'expérience a été analysée.

Une solution de nitrate d'ammonium de concentration 800 $mg.L^{-1}$ (0,0444 $mol.L^{-1}$, d'après les concentrations trouvées dans les bioréacteurs témoins) a été préparée avec de l'eau déminéralisée et un échantillon cylindrique de pâte de MKAA (70 mm de haut et 35 mm de diamètre) a été broyé à 80 µm. 500 mL de solution ont été introduits dans un réacteur en verre avec agitation magnétique, thermostaté à 35 °C. La valeur du pH a été mesurée en continu et enregistrée toutes les 15 secondes. Après une trentaine de minutes (le temps pour la solution de nitrate d'ammonium d'atteindre 35 °C), 10 g de poudre de MKAA ont été introduits dans le réacteur.

Après 3 heures, 1 mL d'acide HNO_3 concentré (69 %) a été ajouté pour faire diminuer le pH. Des échantillons de liquide ont été prélevés à différentes échéances de l'expérience et ont été analysés par chromatographie ionique. L'expérience a été réalisée en doublon (réacteurs 1 et 2). Le montage expérimental est présenté sur la Figure III - 6. L'évolution du pH et la distribution des prélèvements dans le temps (P1 à P5) sont présentées sur la Figure III - 7 (a).

Afin d'atteindre un autre pH final, une expérience supplémentaire a été effectuée avec l'addition de 350 µL d'acide HNO_3 seulement. L'évolution du pH et la distribution des prélèvements liquides S1 et S2 dans le temps sont présentées sur la figure Figure III - 7 (b).

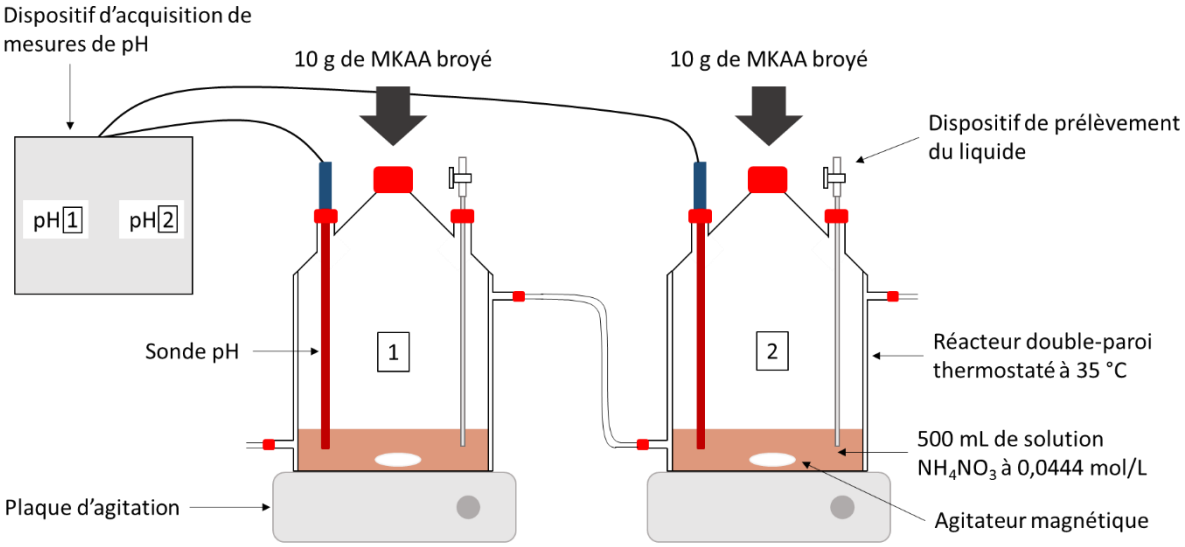


Figure III - 6 : Montage expérimental pour l'évaluation de l'interaction entre le MKAA et le cation NH_4^+

A la fin de l'expérience principale, la solution a été centrifugée pour collecter la poudre de MKAA. Cette poudre a ensuite été immergée pendant 15 minutes dans de l'isopropanol pour un séchage par échange de solvant (Scrivener et al., 2016; Snellings et al., 2018). Après une nouvelle centrifugation, la poudre a été récupérée et placée dans un dessiccateur sous vide pendant 1 heure pour faciliter le départ du solvant et terminer le séchage. Cette poudre, ainsi qu'une poudre de MKAA témoin ont été analysées de plusieurs façons : analyses thermogravimétrique (ATG) ; résonance magnétique nucléaire (RMN) ^{27}Al, ^{29}Si et ^{1}H et spectrométrie à infrarouge (FTIR).

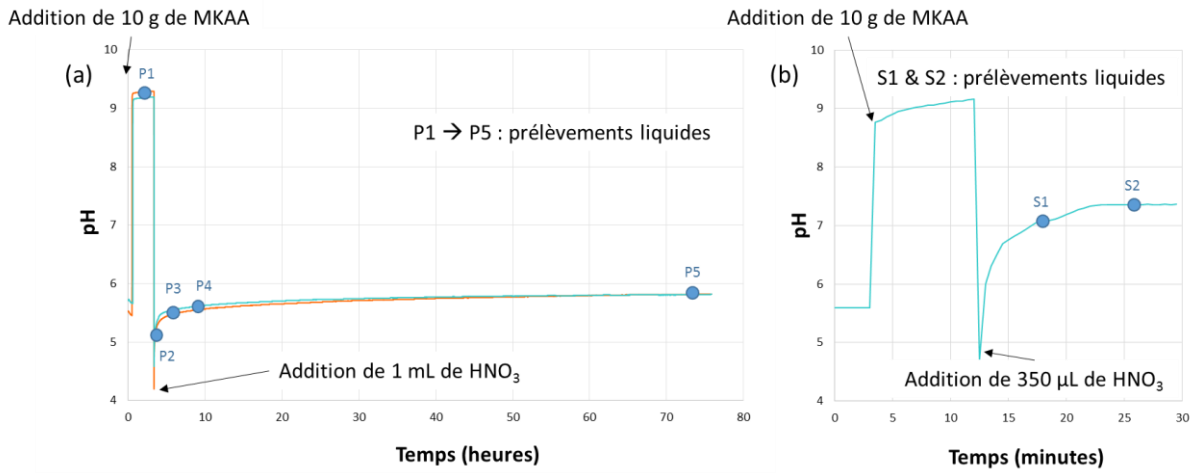


Figure III - 7 : Evolution du pH en fonction du temps et distribution dans le temps des prélèvements liquides : (a) dans les deux réacteurs doublons pour un ajout de 1 mL de HNO_3 et (b) dans la solution de l'expérience supplémentaire pour un ajout de 350 µl de HNO_3

La courbe de tendance des concentrations en ammonium des prélèvements liquides (réacteur 1 et expérience supplémentaire) en fonction du pH et les données expérimentales sont présentées dans la Figure III - 8. Ces analyses suggèrent un phénomène d'adsorption/absorption de l'ammonium par le MKAA puisque les concentrations mesurées sont différentes de la concentration initiale en solution (800 $mg.L^{-1}$). Le taux d'adsorption/absorption ($= 100 \times \left(1 - \frac{concentration\ mesurée}{concentration\ initiale}\right)$) est reporté sur la Figure III - 8 (% massique). Quand la poudre de MKAA a été ajoutée, le pH a augmenté jusqu'à 9,29 et la concentration en ammonium est passée de 800 $mg.L^{-1}$ à 437,9 $mg.L^{-1}$. La diminution du pH de 9,29 à 7,06,

i.e. dans l'expérience où 350 µL de HNO_3 ont été ajoutés, a engendré une diminution de la concentration en ammonium jusqu'à 351,1 $mg.L^{-1}$. Ensuite, la diminution du pH jusqu'aux valeurs de 5,29 et 5,49 a été associée à l'augmentation de la concentration en ammonium, qui est tout de même restée bien inférieure à 800 $mg.L^{-1}$. On observe un optimum d'adsorption/absorption pour un pH d'environ 7 (Figure III - 8), ce qui est cohérent avec l'étude de Marañón et al. (2006).

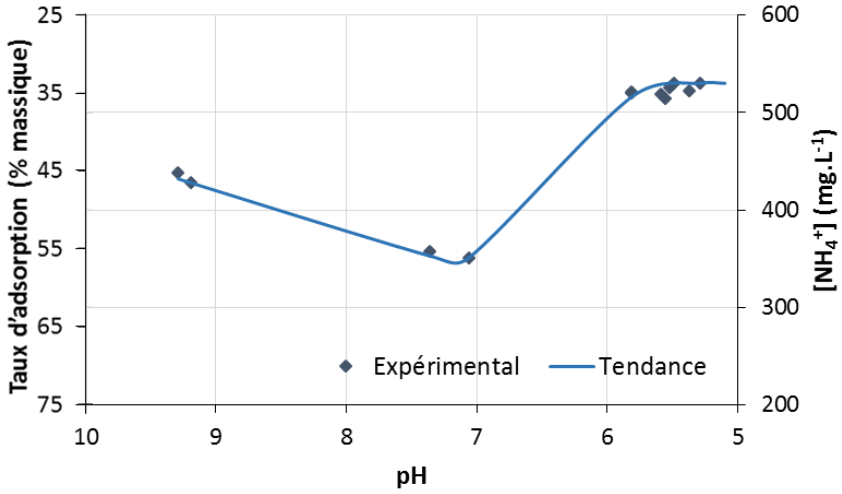


Figure III - 8 : Courbe tendance et données expérimentales des concentrations en ammonium des prélèvements liquides en fonction du pH, en $mg.L^{-1}$, et taux d'adsorption/absorption associé (% massique)

La Figure III - 9 présente l'analyse thermogravimétrie différentielle (DTG) de la poudre MKAA témoin ainsi que de la poudre de l'expérience (appelée poudre MKAA - NH_4^+). Il apparaît que malgré le séchage par échange de solvant, la poudre MKAA - NH_4^+ contenait plus d'eau que la poudre témoin (pic intense à 143 °C). Les analyses DTG diffèrent ensuite légèrement avec un pic large et peu intense centré sur 318 °C sur la poudre MKAA - NH_4^+, ce pic peut être corrélé avec la décomposition thermique de l'ammonium identifiée à 327 °C et 330 °C sur différentes argiles par Gautier et al. (2010) et Yariv (1985) respectivement. Des carbonates de calcium ont été identifiés par un large pic centré sur 670 °C (Wianglor et al., 2017) pour la poudre témoin.

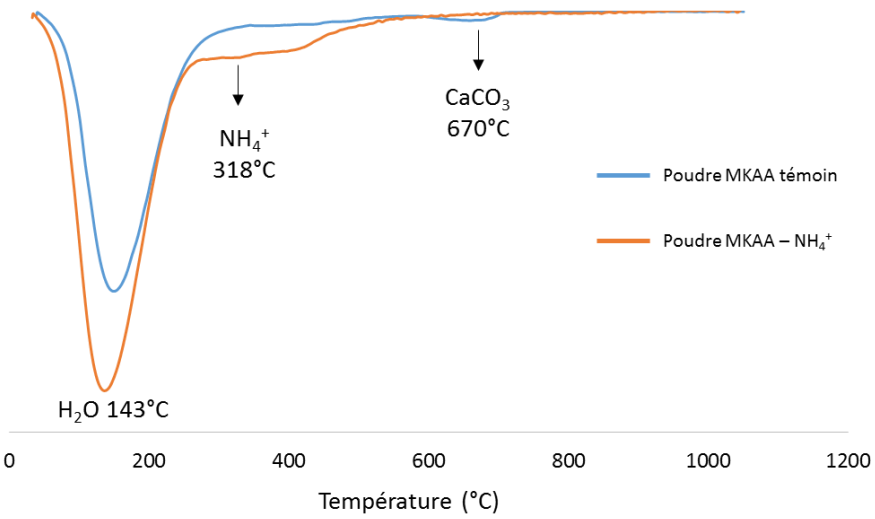


Figure III - 9 : Analyse thermogravimétrie différentielle de la poudre MKAA témoin et de la poudre de l'expérience (poudre MKAA – NH_4^+) ; les pics principaux sont identifiés

La Figure III - 10 présente l'analyse FTIR de la poudre MKAA témoin et de la poudre MKAA – NH_4^+. On y voit pour les deux poudres les pics associés à l'eau (3500 et 1640 cm^{-1}) (Ahmed et al., 2018; Aredes et al., 2015; H. Wang et al., 2005), aux silicates (992 cm^{-1}) (O'Connor et al., 2010) et aux carbonates (867 cm^{-1}). On observe également des pics centrés sur les longueurs d'onde 3190 cm^{-1} et 1400 cm^{-1} sur la courbe de la poudre MKAA – NH_4^+. D'après la littérature, ces pics correspondent au cation ammonium (Mookherjee et al., 2005).

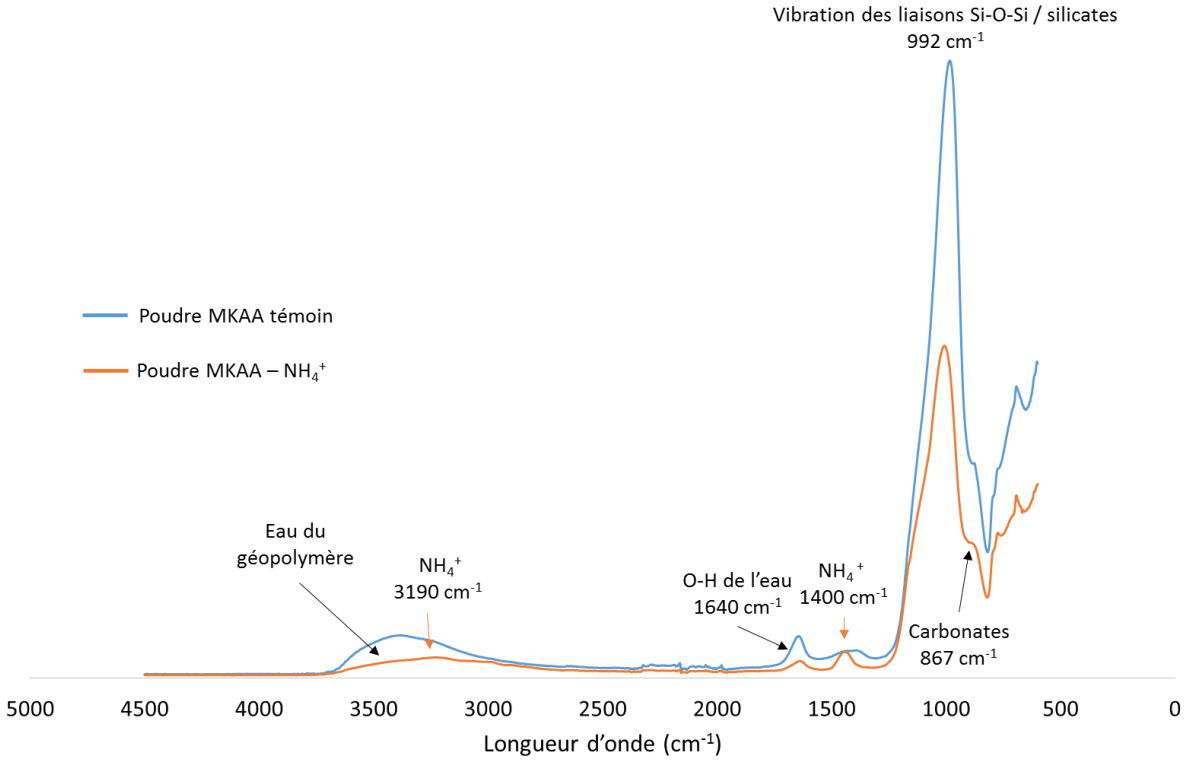


Figure III - 10 : Analyse FTIR de la poudre MKAA témoin et de la poudre de l'expérience (poudre MKAA – NH_4^+) ; les pics principaux sont identifiés

La Figure III - 11 présente les analyses RMN de la poudre MKAA témoin et la poudre MKAA – NH_4^+. Les analyses RMN ^{27}Al et ^{29}Si ne mettent pas en avant de différence significative entre la poudre MKAA témoin et la poudre MKAA – NH_4^+. Sur le spectre RMN ^{27}Al (Figure III - 11 (a)), on retrouve les pics caractéristiques de la kaolinite, centrés sur 0 ppm dans la littérature (Rocha & Klinowski, 1990) ainsi que le pic correspondant à l'aluminium tétracoordonné, habituellement centré sur 57 ppm (Rocha & Klinowski, 1990). Le spectre RMN ^{29}Si (Figure III - 11 (b)) montre un pic correspondant à la kaolinite (environnement Q3) (91,5 ppm dans la littérature) et un pic correspondant à la kaolinite chauffée, ou métakaolin (environnement Q4) (-107,7 ppm dans la littérature) (Rocha & Klinowski, 1990).

L'analyse RMN ^{1}H (Figure III - 11 (c)) permet de distinguer des différences entre les deux poudres. Pour les deux échantillons, on observe un pic intense et fin centré sur 0,94 ppm, qui correspond au groupe SiOH habituellement entre 1 et 2,2 ppm dans la littérature (Hunger, 1996; O'Connor et al., 2010). Tous les pics entre 3,5 et 4,9 ppm sont associés à l'eau, et plus précisément dans le cas des zéolites hydratées, aux molécules d'eau physisorbées (Hunger, 1996; O'Connor et al., 2010). Enfin, un pic a été détecté à 6,82 ppm pour la poudre MKAA – NH_4^+ uniquement et correspond au cation ammonium, dont le signal apparaît entre 6,5 et 7 ppm d'après la littérature (Jacobs et al., 1993; O'Connor et al., 2010).

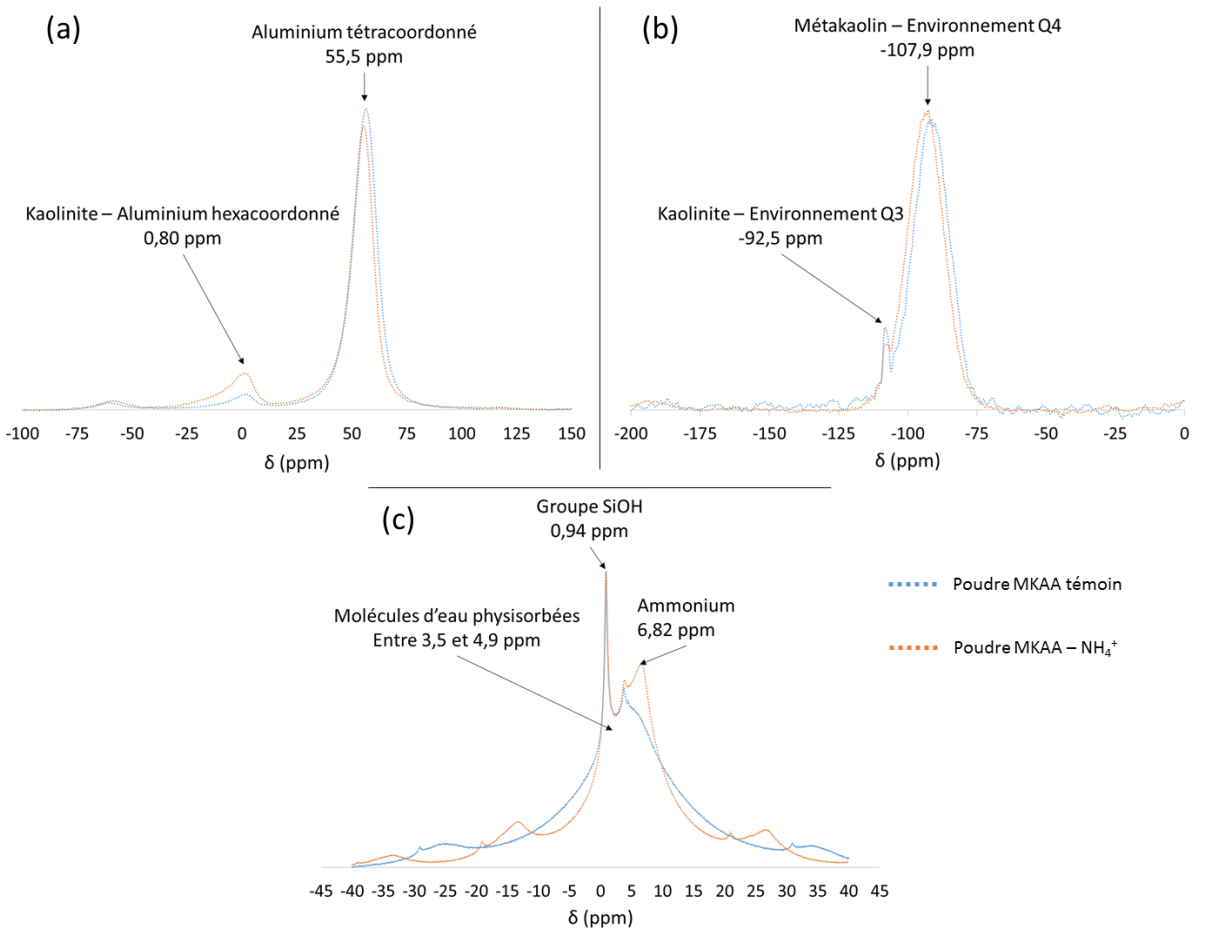


Figure III - 11 : Analyses RMN de la poudre MKAA témoin et de la poudre de l'expérience (poudre MKAA – NH_4^+) : (a) ^{27}Al, (b) ^{29}Si et (c) ^{1}H ; les pics principaux sont identifiés

A la lumière de ces résultats, on peut conclure que des phénomènes d'interaction existent bien entre le MKAA et l'ammonium. Plus précisément, les analyses de la solution ont montré que l'efficacité de ce phénomène est dépendante du pH, avec un transfert plus important pour un pH proche de 7. De plus, les analyses du solide ont confirmé la présence de l'ion ammonium dans le MKAA, mais cela sans modifier la structure Si-Al du géopolymère. Ainsi, la nature de l'échange est probablement de l'adsorption.

Dans cette expérience, 10 g de matériau en poudre ont été insérés dans 500 mL de solution de nitrate d'ammonium. Or, la surface réactive de 10 g de poudre (diamètre moyen des particules de 10 µm) est environ 375 fois plus élevée que la surface extérieure du cylindre au contact du milieu liquide (même si en considérant la surface extérieure du cylindre, la surface d'échange est sous-estimée puisque le réseau poreux ouvert n'est pas pris en compte). En outre, les concentrations en ammonium dans le milieu liquide de la digestion sont plus faibles (environ 130 $mg.L^{-1}$) que la concentration minimale obtenue lors de l'expérience supplémentaire abiotique MKAA – NH_4^+ (350 $mg.L^{-1}$), pour une surface d'échange plus faible, et une quantité de liquide plus importante (et donc une quantité d'ions ammonium plus importante). Ainsi, les plus faibles concentrations en ammonium dans les bioréacteurs contenant le MKAA résultent peut-être de la combinaison du phénomène d'adsorption et d'un effet biologique. Cette seconde hypothèse sera discutée en fin de chapitre, à la lumière des résultats d'analyses de populations.

2.3.2.2 Teneur en carbone inorganique

Les valeurs de teneur en carbone inorganique calculées, entre 1000 et 2000 $mg.L^{-1}$ (soit entre 16 et 33 $mmol.L^{-1}$), sont bien plus élevées que les valeurs trouvées par Voegel et al. (2016; 2019) (environ 2,3

mmol.L^{-1} soit 140 mg.L^{-1}), mais sont cohérentes avec les concentrations entre 2000 et 3000 mg.L^{-1} trouvées dans des digesteurs industriels en fonctionnement (McCarty, 1964). L'écart entre les deux études peut être expliqué par l'utilisation d'un inoculum (boue activée) contenant initialement moins de bicarbonates. De plus, le substrat fumier peut contenir plus de carbonates et bicarbonates (sous forme de carbonates de calcium par exemple) par rapport à un biodéchet reproduit.

Le titre alcalimétrique complet (TAC) est une grandeur utilisée pour mesurer le taux d'hydroxydes, de carbonates et de bicarbonates d'une eau ($TAC = [OH^-] + [{CO_3}^{2-}] + [HCO_3^-]$ en degré français °f ou en milliéquivalent mé.L^{-1}). Cette valeur permet de conclure quant à la dureté de l'eau grâce au diagramme de Tillmans présenté sur la Figure I - 24.

Le calcul du TAC donne des valeurs élevées entre 400 °f (80 mé.L^{-1}) et 800 °f (160 mé.L^{-1}) pour des concentrations entre 960 et 2000 mg.L^{-1}. La teneur minimale calculée de carbone inorganique dissous (400 mg.L^{-1}) équivaut à un TAC de 159 °f (32 mé.L^{-1}). Ainsi, dans nos conditions expérimentales, l'eau est dite incrustante et mène à la précipitation de carbonates de calcium.

2.4 Conclusion intermédiaire – fumier bovin

Dans cette étude, 4 types de matériaux cimentaires ont été exposés à 5 cycles consécutifs de digestion anaérobie de fumier bovin en conditions de laboratoire, au cours d'une expérience de 8 mois.

La présence des matériaux alcalins a perturbé l'efficacité du processus de digestion anaérobie à l'échelle locale en ralentissant la production et la consommation des AGV et en diminuant la production de biogaz. Alors que les matériaux cimentaires (CEM I, CEM III et CAC) ont influencé le processus de digestion anaérobie uniquement pendant le premier cycle, le matériau alcali-activé (MKAA) a libéré une quantité importante d'alcalins au début de l'immersion, provoquant un pH plus élevé, l'accumulation des AGV et pratiquement aucune production de biogaz pendant les deux premiers cycles. Après 5 cycles, les productions finales de biogaz étaient équivalentes dans tous les bioréacteurs et le processus de digestion anaérobie fonctionnait en conditions normales, et de manière efficace. De plus, il apparaît que le MKAA possède des propriétés intéressantes d'adsorption de l'ammonium dans les conditions de digestion anaérobie, réduisant de manière significative la concentration d'ammonium en solution alors qu'une quantité trop importante de ce cation (concentration variable) peut mener à une intoxication et à l'arrêt de la production de biogaz. Il est cependant nécessaire d'approfondir la connaissance sur les propriétés de ce matériau en termes de capacités d'adsorption, phénomènes de désorptions, et influence du milieu biologique sur la concentration en ammonium. Ce dernier aspect sera discuté au paragraphe 3.3.3 de ce chapitre.

3 SUBSTRAT BRISURE DE MAÏS

Lors de cette seconde expérience, un substrat différent a été utilisé dans le but de faire varier les conditions biochimiques du milieu liquide. En effet, la brisure de maïs est utilisée au sein d'un programme de recherche de TBI (CRITT-GPTE) comme un activateur de la digestion anaérobie (ajout à un autre déchet agricole pour lisser la courbe de production du méthane, c'est-à-dire augmenter ponctuellement la production en différé par rapport à un substrat hydrolysé moins rapidement par exemple). La brisure de maïs, déchet agricole non digéré, s'hydrolyse rapidement et peut conduire (en fonction de la quantité utilisée) à des conditions plus agressives pour les matériaux cimentaires par rapport au fumier bovin. La sur-agressivité potentielle du milieu serait liée à une accumulation transitoire d'AGV importante suivie d'une production de biomasse plus importante. En outre, afin de soumettre les matériaux à un

environnement d'agressivité contrasté par rapport à la digestion du fumier bovin et maintenir l'agressivité du milieu, les quantités de substrat ont été augmentées au cours de l'expérience. Ainsi, la quantité de biomasse du milieu n'est pas suffisante pour la surcharge de matière organique à digérer et les AGV s'accumulent dans le milieu, au contact des matériaux. Cela mène aussi à terme à l'augmentation de la quantité de biomasse (voir §1.2).

3.1 Echéances

Lors de cette expérience et avec ce substrat, la cinétique de production de biogaz était similaire dans tous les bioréacteurs. Les cycles étaient donc considérés comme achevés lorsque la production de biogaz atteignait un plateau dans tous les bioréacteurs (voir les durées dans le Tableau III - 7). Les bioréacteurs (témoins et contenant les pâtes de CEM I, CEM III, CAC et MKAA) sont restés pendant 5,5 semaines à température ambiante à la fin du 3ème cycle lors de la fermeture estivale du laboratoire (extinction/mise en veille des appareils).

Tableau III - 7 : Durée des cycles et température des bioréacteurs – brisure de maïs, contenant les pâtes de CEM I, CEM III, CAC et MKAA

	1er cycle	**2ème cycle**	**3ème cycle**		**4ème cycle**	**5ème cycle**
Température	35°C	35°C	35°C	Ambiante	35°C	35°C
Durée (semaines)	10	4,5	5	5,5	5	5

Cette expérience (substrat brisure de maïs) a aussi été effectuée en différé avec des pâtes d'AAS. Les échéances des bioréacteurs contenant les pâtes d'AAS sont donc légèrement différentes comme le présente le Tableau III - 8. Les bioréacteurs sont restés à température ambiante lors de la fermeture hivernale du laboratoire à la fin du deuxième cycle, mais aussi pendant une longue période en fin d'expérience à cause de l'épidémie de COVID-19. Il faut noter qu'à partir du début du quatrième cycle, seul un bioréacteur était encore en fonctionnement (l'autre bioréacteur ayant explosé à cause d'une trop forte pression).

Tableau III - 8 : Durée des cycles et température des bioréacteurs – brisure de maïs, contenant les pâtes d'AAS

	1er cycle	**2ème cycle**		**3ème cycle**	**4ème cycle**	**5ème cycle**	
Température	35°C	35°C	Ambiante	35°C	35°C	35°C	Ambiante
Durée (semaines)	10	5	2,5	4	4	2	16

3.2 Résultats

3.2.1 Production de biogaz, pH et composition en AGV

La Figure III - 12 donne la production totale de CH_4 par gramme de maïs introduit pour chaque type de bioréacteur et la production cumulée totale à la fin de l'expérience. Les moyennes des deux bioréacteurs doublons ainsi que les écart-types sont présentés.

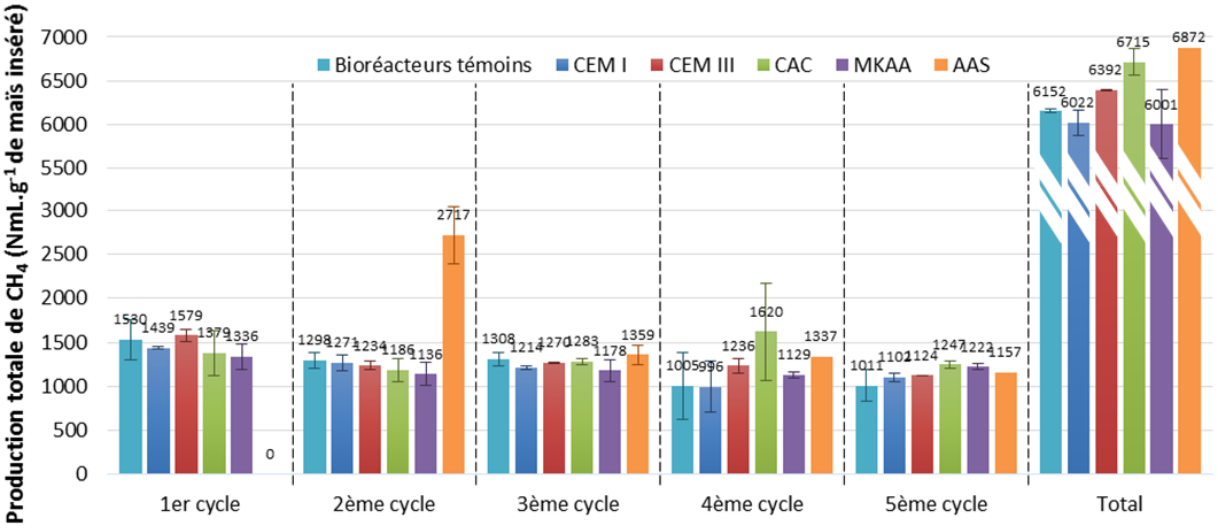


Figure III - 12 : Production totale de CH_4 (NmL.g^{-1} de brisure de maïs) à la fin de chaque cycle et production cumulée totale à la fin de l'expérience (Total)

Hormis pour les bioréacteurs contenant les pâtes d'AAS pendant les deux premiers cycles, on peut constater que les productions de méthane étaient similaires dans tous les bioréacteurs et tout au long de l'expérience. Pour les bioréacteurs témoins et contenant les matériaux CEM I, CEM III, CAC et MKAA, les productions de méthane étaient de 1453 ±101, 1225 ± 65, 1251 ± 53, 1197 ± 256 et 1141 ± 96 NmL de CH_4 par gramme de brisure de maïs inséré respectivement pour les cycles 1 à 5, soit environ 6 fois plus élevé que lors de l'expérience avec le fumier bovin.

Malgré l'augmentation de la quantité de substrat à chaque cycle, on observe une légère diminution de la quantité de méthane produite au cours des cycles, à l'instar des observations réalisées sur le fumier bovin. En effet, l'expérience ayant duré longtemps, le substrat (matière organique) varie au cours du temps durant son stockage, même s'il est normalement plus stable que le fumier bovin : la brisure de maïs ne contient pas initialement de microorganismes impliqués dans la digestion anaérobie, au contraire du fumier bovin.

Le même inoculum que pour les autres bioréacteurs a été utilisé pour l'inoculation des bioréacteurs contenant l'AAS, cependant, la digestion anaérobie n'a pas été amorcée lors du premier cycle et aucun biogaz n'a été produit. Une nouvelle inoculation a donc été nécessaire pour amorcer la digestion au début du deuxième cycle.

Les modifications de l'inoculum lors de sa conservation à long terme étant probablement la cause de la faible activité biologique des bioréacteurs AAS (plus assez de microorganismes pour amorcer la digestion), 80 mL de liquide du bioréacteur « témoin 9 » (sans pâte de ciment) ont été injectés pour ré-inoculer ces bioréacteurs. La forte production de méthane des bioréacteurs AAS lors du deuxième cycle (2717 ± 319 NmL de CH_4 par gramme de maïs inséré) témoigne du bon fonctionnement du processus de digestion anaérobie à partir de ce cycle : la quantité de méthane produit lors du second cycle correspond bien à la digestion du substrat des deux cycles, la première quantité de matière n'ayant pas été digérée lors du premier cycle. Dès le troisième cycle, les bioréacteurs AAS ont produit une quantité de méthane similaire à celles des autres bioréacteurs.

Le cumul de méthane produit (Total) était équivalent pour tous les bioréacteurs à la fin de l'expérience (respectivement -2,1 %, +3,9 %, +9,1 % ; -2,5 % et +11,7 % pour les bioréacteurs contenant les pâtes de CEM I, CEM III, CAC, MKAA et AAS par rapport aux bioréacteurs témoins). On note une différence un peu

plus importante (>10 %) pour les bioréacteurs contenant l'AAS mais cet écart ne peut pas être considéré comme significatif puisque ces bioréacteurs n'ont pas connu exactement les mêmes conditions que les autres.

La Figure III - 13 présente l'évolution du pH de la phase liquide des bioréacteurs témoins et contenant les pâtes de CEM I, CEM III, CAC et MKAA au cours des cinq cycles de digestion anaérobie.

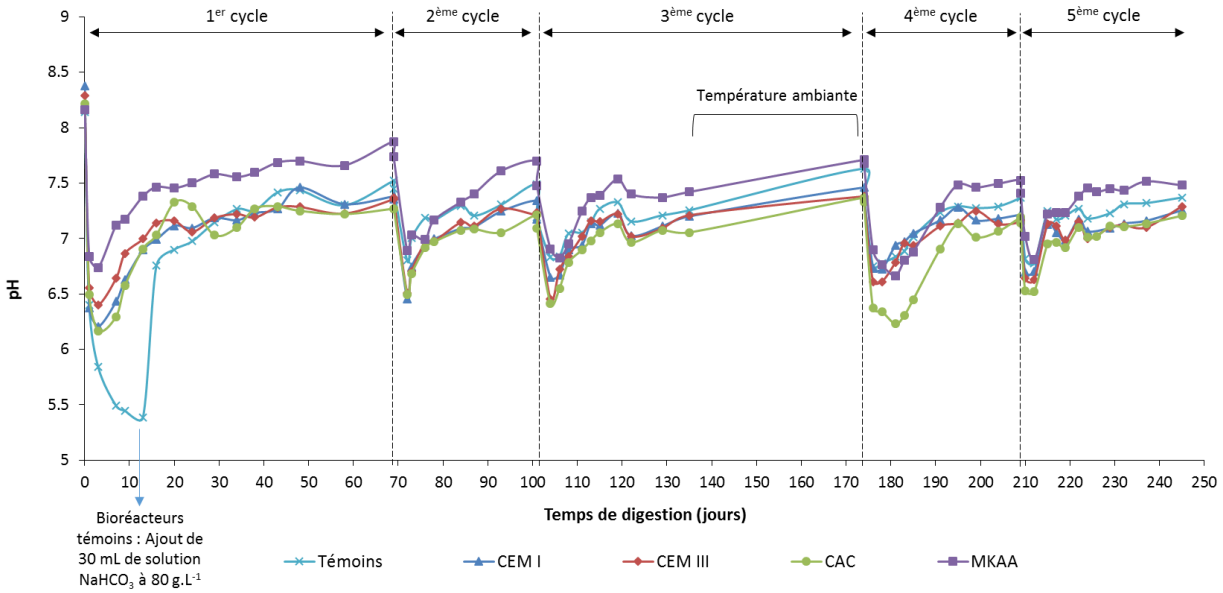


Figure III - 13 : Evolution du pH dans les bioréacteurs témoins et contenant les pâtes de CEM I, CEM III, CAC et MKAA pendant les cinq cycles de digestion anaérobie – brisure de maïs

Au début de l'expérience (jour 0), le pH était identique dans tous les bioréacteurs (8,2 ± 0,1). Au contraire de l'expérience avec le fumier bovin, le pH a déjà fortement diminué après une journée et a atteint 5,8, 6,2, 6,4, 6,2 et 6,7 respectivement dans les bioréacteurs témoins et ceux contenant les pâtes de CEM I, CEM III, CAC et MKAA.

Alors que le pH continuait de diminuer dans les bioréacteurs témoins, les bioréacteurs contenant des matériaux ont vu leur pH remonter à partir du 3ème jour. Ceci est probablement lié à l'alcalinité des matériaux qui a mené à l'augmentation importante du pH dans le cas de la digestion du fumier bovin, et qui a contrebalancé une forte production d'acides ici. Après 13 jours, le pH des bioréacteurs témoins continuait de baisser jusqu'à atteindre une valeur du pH de 5,4. Afin d'éviter l'acidose dans ces bioréacteurs, 30 mL de solution de $NaHCO_3$ (80 $g.L^{-1}$) ont été injectés dans chacun des bioréacteurs témoins pour augmenter le pH et permettre des conditions favorables au processus de digestion.

Par la suite, les variations du pH ont été typiques d'une digestion en fed-batch : un pH compris entre 7 et 7,5 en régime permanent (adapté à la digestion anaérobie) et une diminution du pH à chaque nouvel ajout de substrat du fait de la production d'AGV (cf Figure III - 14). On peut déduire qu'à partir du cycle 2, la biomasse s'est adaptée dans les bioréacteurs témoins, permettant que le pH remonte naturellement après l'ajout du substrat.

La Figure III - 14 présente la concentration totale en acides gras volatils des bioréacteurs témoins et contenant les pâtes de CEM I, CEM III, CAC et MKAA au cours de l'expérience.

Conformément aux mesures de pH, on observe une forte production d'AGV au début du premier cycle, les concentrations atteignant 1,8 ± 0,1 $g.L^{-1}$ dans tous les bioréacteurs au jour 3, soit environ 6 fois plus que pour le fumier bovin. Alors que les AGV sont consommés dans les bioréacteurs contenant des matériaux, la concentration en AGV continue d'augmenter dans les bioréacteurs témoins jusqu'à atteindre 3,3 $g.L^{-1}$ au jour 13. L'ajout de la solution de $NaHCO_3$ a ensuite permis l'augmentation du pH et la consommation des AGV, dont la concentration a ensuite diminué.

On observe par la suite l'augmentation de la concentration en AGV à chaque début de cycle. Plus précisément, lorsque la quantité de substrat n'augmentait pas par rapport au cycle précédent (2ème cycle et 5ème cycle), les concentrations en AGV étaient plus faibles puisque la biomasse s'était déjà adaptée et la consommation des AGV était donc efficace et rapide. Au contraire, pour les cycles 3 et 4, la quantité de substrat a été augmentée et on observe une augmentation plus importante de la concentration en acides.

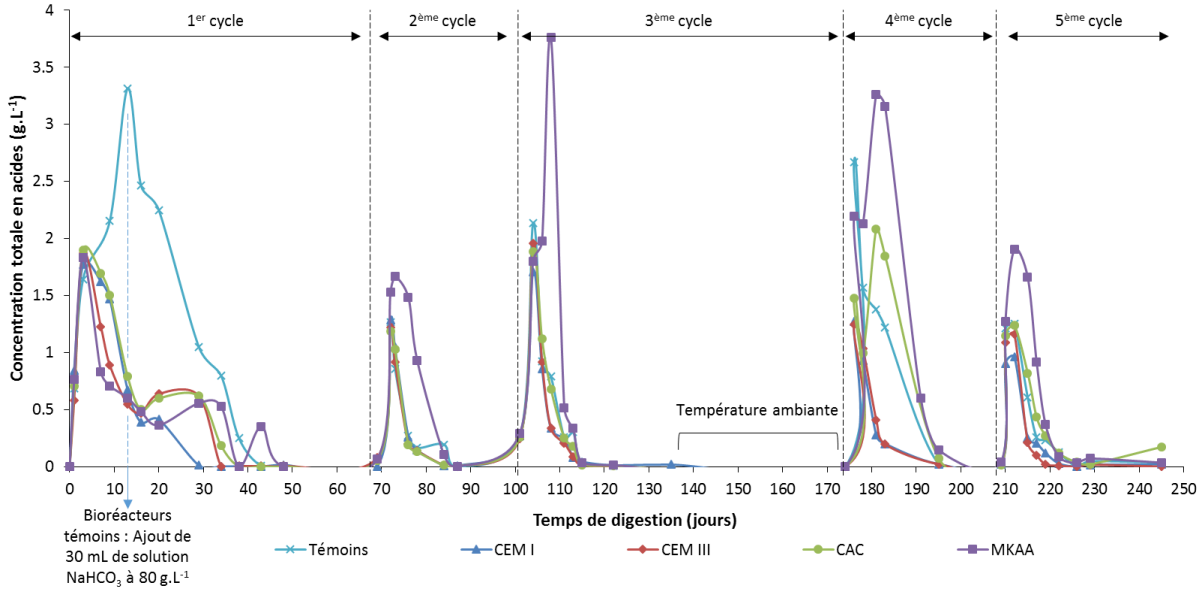


Figure III - 14 : Evolution de la concentration totale en acides dans les bioréacteurs témoins et contenant les pâtes de CEM I, CEM III, CAC et MKAA durant les cinq cycles de digestion anaérobie – brisure de maïs

Pendant le premier cycle, le pH des bioréacteurs contenant le MKAA était légèrement plus élevé (environ +0,5) que dans les autres bioréacteurs contenant des matériaux cimentaires, mais cela n'a pas eu d'influence sur les concentrations en AGV, similaires dans tous ces bioréacteurs. Avec l'augmentation de la charge en substrat, la présence du MKAA a induit une concentration en AGV plus élevée et une consommation plus lente de ces acides, alors que l'écart de pH entre les bioréacteurs MKAA et les autres n'a pas changé. Ces observations pourraient refléter une plus faible efficacité de l'étape de la méthanogénèse en présence de MKAA. Tous les AGV sont cependant consommés à la fin de chaque cycle et dans tous les bioréacteurs.

La Figure III - 15 présente l'évolution du pH et de la concentration totale en acides des bioréacteurs contenant les pâtes d'AAS au cours des cinq cycles de digestion anaérobie.

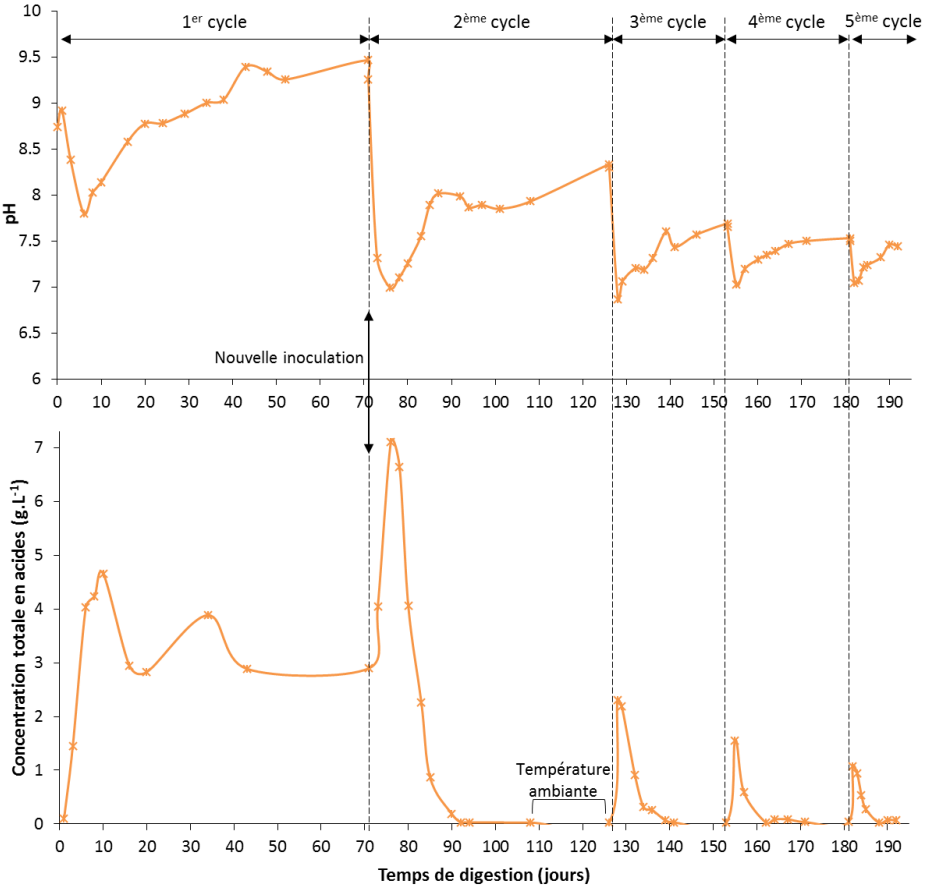


Figure III - 15 : Evolution du pH et de la concentration totale en acides dans les bioréacteurs contenant les pâtes d'AAS pendant les cinq cycles de digestion anaérobie – brisure de maïs

Lors du premier cycle, on observe que des AGV ont été produits jusqu'à une concentration élevée de 4,7 $g.L^{-1}$ le 10ème jour. Cette production d'acide a entrainé la chute du pH jusqu'au jour 6. Cependant, la biomasse en présence n'a pas permis la consommation de ces AGV, puisqu'aucun biogaz n'a été produit au cours de ce cycle (Figure III - 12). La digestion du substrat s'est donc arrêtée après l'étape d'acidogénèse, et le pH est ensuite remonté tout au long du premier cycle, probablement du fait de la lixiviation des alcalins du matériau. L'inoculation au début du deuxième cycle a permis de renforcer la biomasse déjà présente et la production soudaine d'AGV qui en a suivi (7,1 $g.L^{-1}$ le 71ème jour, accumulation des AGV provenant des ajouts de substrat au début des premier et deuxième cycles) était corrélée avec la chute du pH qui a atteint 6,99 le 76ème jour. Le pH est resté légèrement élevé lors du deuxième cycle (pH d'environ 8 en régime permanent) tout en permettant une production importante de biogaz. Par la suite, les variations du pH étaient similaires à celles des autres bioréacteurs avec un pH compris entre 7 et 7,5 en régime permanent. Les concentrations maximales observées à chaque début de cycle tendent à diminuer dans le temps. Cela peut être expliqué par (i) la diminution du pouvoir méthanogène du substrat au cours du temps puisqu'il y a une légère diminution de la quantité de méthane produit (Figure III - 12) ou par (ii) l'adaptation des microorganismes de la digestion qui consomment de manière plus efficace les AGV, qui s'accumulent moins.

3.2.2 Composition de la phase liquide

3.2.2.1 Concentrations en ions Na^+, K^+, PO_4^{3-}, Mg^{2+} et Ca^{2+}

Le Tableau III - 9 présente la concentration des ions Na^+, K^+, PO_4^{3-}, Mg^{2+} et Ca^{2+} ($mg.L^{-1}$) mesurée dans les différents bioréacteurs au début de chaque cycle.

Tableau III - 9 : Concentration en ions Na^+, K^+, PO_4^{3-} Mg^{2+} et Ca^{2+} ($mg.L^{-1}$) dans la phase liquide des bioréacteurs au début de chaque cycle – brisure de maïs – les cases grisées correspondent à un appareil d'analyse différent

	mg.L^{-1}	Début du 1er cycle	Début du 2ème cycle	Début du 3ème cycle	Début du 4ème cycle	Début du 5ème cycle
[Na^+]	**Témoins**	64,7 ± 2,7	1122,6 ± 427	818,4 ± 4,8	763,1 ± 3,3	721,3 ± 13,2
	CEM I	74,0 ± 5,7	90,2 ± 8,7	90,5 ± 0,6	93,2 ± 2,1	86,1 ± 5,7
	CEM III	77,4 ± 6,3	86,9 ± 4,0	85,9 ± 0,9	87,1 ± 4,6	79,5 ± 0,8
	CAC	73,2 ± 2,8	89,4 ± 3,6	93,2 ± 2,2	89,6 ± 3,7	78,6 ± 2,2
	MKAA	100,1 ± 4,4	1431,1 ± 26,7	1533,4 ± 1,8	1554,7 ± 26,3	1519,3 ± 3,1
	AAS	150,5 ± 0,5	1155,1 ± 25,7	1257,3 ± 30,2	1595,4	1314,8
[K^+]	**Témoins**	207,9 ± 8,1	129,8 ± 130	240,6 ± 15,9	228,8 ± 13,9	238,7 ± 11,1
	CEM I	264,4 ± 29,2	452,5 ± 17,4	457,8 ± 7,9	492,9 ± 11,2	456,3 ± 18,1
	CEM III	275,5 ± 18,9	262,8 ± 13,3	275,0 ± 2,2	278,1 ± 4,5	265,5 ± 4,7
	CAC	246,5 ± 4,4	364,8 ± 13,8	383,9 ± 13,3	368,2 ± 9,9	348,8 ± 2,6
	MKAA	228,2 ± 3,7	40,3 ± 0,7	48,5 ± 0,9	55,7 ± 3,2	48,4 ± 2,0
	AAS	194,9 ± 12,1	217,3 ± 1,5	229,2 ± 6,5	314,4	259,0
[PO_4^{3-}]	**Témoins**	15,2 ± 0,3	27,9 ± 12,3	41,6 ± 0,2	37,0 ± 8,2	53,7 ± 4,8
	CEM I	15,5 ± 0,8	5,6 ± 0,1	8,4 ± 2,8	9,7 ± 1,6	0 ± 24
	CEM III	13,3 ± 1,4	5,9 ± 1,8	10,7 ± 1,2	7,2 ± 1,7	0 ± 6,8
	CAC	14,9 ± 0,6	16,7 ± 2,6	25,1 ± 3,6	31,9 ± 11,5	37,0 ± 7,1
	MKAA	15,5 ± 22,4	18,7 ± 20,5	14,5 ± 1,6	35,0 ± 1,3	25,8 ± 2,4
	AAS	21,1 ± 1,1	0,1 ± 0	24,6 ± 0,3	59,2	
[Mg^{2+}]	**Témoins**	61,9 ± 1,7	50,4 ± 34,5	82,4 ± 3,8	29,6 ± 1,6	29,5 ± 3,7
	CEM I	62,2 ± 0,2	68,3 ± 4,0	74,3 ± 3,9	52,3 ± 0,6	53,3 ± 6,3
	CEM III	60,8 ± 4,5	90,3 ± 2,4	99,0 ± 0,3	72,3 ± 0	73,1 ± 3,0
	CAC	64,0 ± 1,3	67,8 ± 1,2	75,2 ± 2,8	45,6 ± 4,5	49,2 ± 0,5
	MKAA	64,8 ± 0,1	25,7 ± 0,6	29,7 ± 1,8	4,5 ± 0	5,1 ± 0
	AAS	13,6 ± 0,4	22,2 ± 8,4	42,3 ± 1,2	67,0	56,1
[Ca^{2+}]	**Témoins**	126,2 ± 0,5	154,7 ± 116,1	279,7 ± 66,9	73,9 ± 4,2	72,3 ± 1,8
	CEM I	121,1 ± 2,8	340,4 ± 5,3	417,8 ± 17,0	199,9 ± 69,8	234,1 ± 93,6
	CEM III	145,2 ± 21,1	413,7 ± 16,0	466,1 ± 34,1	182,7 ± 3,8	104,9 ± 162,7
	CAC	121,8 ± 1,3	289,9 ± 9,1	327,4 ± 9,1	144,5 ± 3,8	186,0 ± 49,9
	MKAA	123,7 ± 1,7	63,6 ± 9,3	77,6 ± 8,8	6,4 ± 0,5	10,5 ± 0,3
	AAS	14,4 ± 0,4	57,5 ± 40,6	26,1 ± 8,6	24,0	15,8

L'appareil d'HPIC (TBI) étant tombé en panne à la fin du troisième cycle de l'expérience, les analyses des quatrième et cinquième cycles ainsi que les analyses des bioréacteurs contenant l'AAS ont été effectuées au LMDC par ICP-OES (Si, Na, K, Ca, Al, Mg) et chromatographie ionique (SO_4^{2-}, NO_3^-, NH_4^+). Les cases correspondantes ont été grisées dans le tableau. Alors que les concentrations en Na^+, K^+ et PO_4^{3-} restent cohérentes du début à la fin de l'expérience, on observe des concentrations plus faibles pour le Mg^{2+} et le Ca^{2+} pour les mesures au LMDC, ces différences semblent être dues à la différence d'appareils d'analyses.

Dans les bioréacteurs témoins, la concentration en sodium a fortement augmenté entre le début du premier cycle et le début du deuxième cycle du fait de l'ajout de la solution de $NaHCO_3$ le treizième jour. Par la suite, la concentration en sodium a légèrement diminué au cours de l'expérience passant de 1122,6 à 721,3 $mg.L^{-1}$. Cette diminution est un effet de dilution lié à l'ajout d'eau au début de chaque cycle afin de rétablir un volume initial de 800 mL et permettre les prélèvements liquides destinés au suivi analytique des expériences. Dans les bioréacteurs contenant les matériaux CEM I, CEM III et CAC, les concentrations en sodium étaient équivalentes, et comprises entre 70 et 90 $mg.L^{-1}$. Les matériaux MKAA et AAS (respectivement activés avec du silicate de sodium et du carbonate de sodium) ont relargué une quantité plus importante de sodium puisqu'on retrouve environ 1500 et 1200 $mg.L^{-1}$ de Na^+ en solution respectivement pour le MKAA et l'AAS.

La concentration en potassium a peu évolué dans les bioréacteurs témoins et dans les bioréacteurs contenant les pâtes d'AAS (concentrations légèrement supérieures aux bioréacteurs témoins). Dans les bioréacteurs contenant les matériaux cimentaires CEM I, CEM III et CAC, elle a augmenté pendant 70 jours jusqu'à atteindre des paliers d'environ 460 $mg.L^{-1}$, 260 $mg.L^{-1}$ et 360 $mg.L^{-1}$ respectivement pour les bioréacteurs CEM I, CEM III et CAC. La concentration en potassium était également plus faible dans les bioréacteurs contenant le MKAA, i.e. de l'ordre de 50 $mg.L^{-1}$. Cela pourrait traduire un échange entre les ions Na^+ et les ions K^+ au sein du matériau (O'Connor et al., 2010).

La concentration en phosphates a varié au cours du temps dans les différents bioréacteurs (de 0 à 37 $mg.L^{-1}$) avec des valeurs qui restent plus élevées dans les bioréacteurs témoins (53,7 $mg.L^{-1}$ en fin d'expérience). On remarque de très faibles valeurs de phosphates au début de deuxième cycle pour les bioréacteurs contenant de l'AAS. Cela pourrait être dû à la précipitation de phases riches en phosphore ou à la fixation du phosphate par le matériau. Des calculs thermodynamiques utilisant le code géochimique PHREEQC ont été effectués pour évaluer si la précipitation de struvite était possible durant l'expérience. Au début du deuxième cycle, l'indice de saturation de la struvite est nul : il n'y a ni précipitation ni dissolution. La diminution de la teneur en phosphate est donc plus probablement liée à la précipitation d'autres phases riches en phosphates, tels que les phosphates de calcium.

Les concentrations en magnésium étaient similaires dans les bioréacteurs contenant le CEM I et le CAC (environ 60 $mg.L^{-1}$) et on observe des concentrations légèrement plus élevées (entre 70 et 100 $mg.L^{-1}$) pour les bioréacteurs contenant du CEM III (matériaux qui contiennent initialement plus de magnésium, voir Tableau II - 1). Les concentrations en Mg^{2+} étaient plus faibles dans les bioréacteurs témoins (environ 30 $mg.L^{-1}$ en fin d'expérience) et dans les bioréacteurs contenant du MKAA (environ 5 $mg.L^{-1}$ en fin d'expérience). On observe des concentrations en magnésium légèrement plus faibles pour l'AAS pendant les trois premiers cycles. Cela pourrait être dû à la différence d'appareil de mesure, à la différence d'inoculation ou à une plus forte réactivité du matériau vis-à-vis du magnésium. Malgré les dilutions, le magnésium s'accumule dans le milieu dans ces réacteurs, traduisant la lixiviation du magnésium du matériau vers le milieu liquide.

Au début de l'expérience (jour 0), les concentrations en calcium étaient similaires dans tous les bioréacteurs, puis ont varié au cours des cycles. En comparaison avec les bioréacteurs témoins, les concentrations en calcium étaient plus élevées dans les bioréacteurs contenant les matériaux cimentaires CEM I, CEM III et CAC alors que les concentrations en calcium étaient plus faibles dans les bioréacteurs contenant le MKAA et l'AAS, ce qui est cohérent avec la composition initiale de ces matériaux (voir Tableau II - 1). On note cependant que les concentrations faibles mesurées dans les bioréacteurs contenant l'AAS sont liées à l'appareil de mesure. En effet, lors du premier cycle, les échantillons liquides AAS ont été analysés à la fois au LMDC et au TBI, et les valeurs mesurées au TBI étaient plutôt de l'ordre

de 100 mg.L^{-1}, soit une concentration du même ordre que celle mesurée dans les témoins. Cette différence n'est donc pas significative.

3.2.2.2 Concentration en ammonium

La Figure III - 16 présente la concentration en ammonium dans la phase liquide des bioréacteurs au cours des différents cycles.

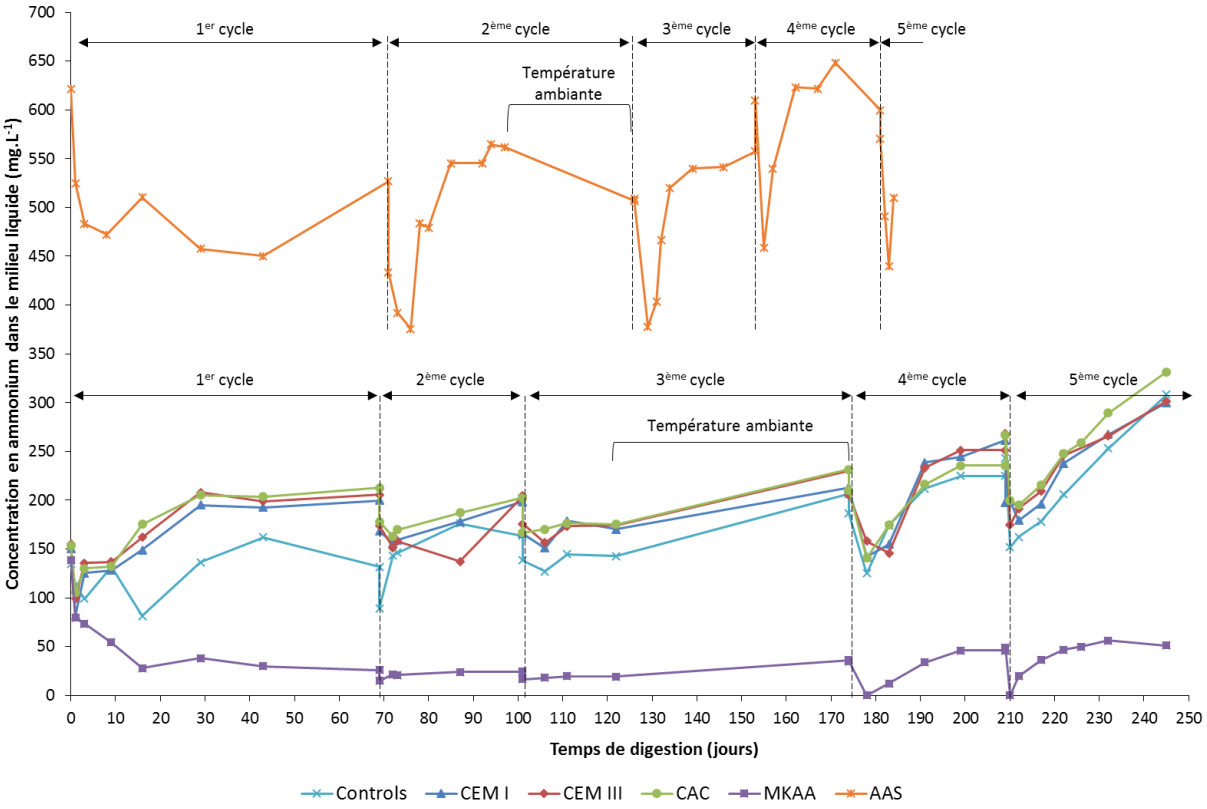


Figure III - 16 : Concentration en ammonium dans le milieu au cours de la digestion dans les bioréacteurs témoins et ceux contenant les pâtes de CEM I, CEM III, CAC, MKAA et AAS – brisure de maïs

Au cours de cette expérience, on observe que la présence des matériaux CEM I, CEM III et CAC n'a pas influencé de manière significative la concentration en ammonium dans le milieu en comparaison des réacteurs sans matériau. A chaque début de cycle l'ajout de l'eau entraine la diminution de la concentration en ammonium par effet de dilution mais l'ajout de substrat engendre l'augmentation progressive de cette concentration dans les bioréacteurs. Cette augmentation est plus significative lors des cycles 4 et 5, probablement car la charge en substrat a été augmentée et est passée de 4 à 5 g. Les concentrations en ammonium dans les bioréacteurs contenant les matériaux cimentaires et les bioréacteurs témoins sont de l'ordre de 150 à 300 mg.L^{-1} au cours de cette expérience, ce qui est bien plus faible que les valeurs mesurées lors de l'expérience avec le fumier bovin (environ 750 mg.L^{-1} à la fin du premier cycle). De plus, chaque ajout de substrat a engendré une augmentation plus significative de la concentration en ammonium lors de la digestion de la brisure de maïs.

Comme lors de l'expérience avec le fumier bovin, la concentration en ammonium dans les bioréacteurs contenant le MKAA est bien moins élevée (environ 20 mg.L^{-1}) que dans les autres bioréacteurs. En revanche, la concentration en ammonium est plus élevée dans les bioréacteurs contenant l'AAS, le point initial étant à environ 620 mg.L^{-1}. Les concentrations en ammonium supérieures mesurées dans les bioréacteurs contenant les pâtes d'AAS peuvent être liées à leur inoculation. En effet, l'inoculum n'a pas

permis le démarrage de la digestion anaérobie dans ces bioréacteurs (voir Figure III - 15), et il est donc probable qu'il ait évolué avant son utilisation, notamment en termes de lyse cellulaire, de pH, (etc.) ce qui pourrait avoir mené au relargage de l'ammonium dans l'inoculum avant le début de l'expérience. Par la suite, on observe une baisse initiale de la concentration très importante et un comportement similaire à celui du MKAA, mais avec un seuil d'équilibre différent. En effet, la précipitation d'espèces porteuses d'ammonium ne permet pas d'expliquer ces variations puisqu'une acidification du milieu engendrerait une augmentation de la concentration en ammonium, ce qui est contraire aux observations du début d'expérience. Ce comportement se rapproche donc du comportement du MKAA vis-à-vis de l'ammonium. En outre, on remarque une très grande sensibilité de la concentration en ammonium vis-à-vis du pH dans ces bioréacteurs puisque l'évolution du pH est directement reliée à l'évolution de la concentration en ammonium. Les mesures ont été interrompues du fait de la fermeture du laboratoire pour cause de confinement en mars 2020 (COVID-19).

3.2.2.3 Teneur en carbone inorganique total

La teneur en carbone inorganique total (formes H_2CO_3, HCO_3^- et CO_3^{2-}) dans la phase gaz a été calculée à certaines échéances de l'expérience. Le Tableau III - 10 présente la teneur en carbone inorganique total calculée au début et à la fin de chaque cycle. En début d'expérience, les valeurs étaient relativement faibles, comprises entre 100 et 800 $mg.L^{-1}$ environ, avec des valeurs légèrement plus élevées pour les bioréacteurs contenant le MKAA et l'AAS.

Tableau III - 10 : Teneur en carbone inorganique total de la fraction liquide de bioréacteurs au début et à la fin de chaque cycle – brisure de maïs

		Teneur en carbone inorganique total ($mg.L^{-1}$)				
		1er cycle	2ème cycle	3ème cycle	4ème cycle	5ème cycle
Témoins	Début	163,8 ± 32	435,9 ± 11,3	525,2 ± 20	584,5 ± 247	524,9 ± 7,1
	Fin	1434 ± 423	1741 ± 8,9	1018 ± 114	1151 ± 153	1286 ± 0,9
CEM I	Début	180,1 ± 0,0	264,9 ± 28	375,2 ± 17	508,4± 137	373,2 ± 27
	Fin	814,1 ± 130	1102 ± 95	1164 ± 232	873,4 ± 16	1135 ± 273
CEM III	Début	191,9 ± 1,4	274,9 ± 0,2	297,0 ± 15	362,5 ± 18	336,4 ± 66
	Fin	833,4 ± 31	864,4 ± 27	992,4 ± 34	785,3 ± 54	1239 ± 130
CAC	Début	181,8 ± 5,3	267,4 ± 10	274,2 ± 9,6	257,3 ± 11	294,6 ± 4,3
	Fin	715,5 ± 20	971,7 ± 154	889,4 ± 65	820,5 ± 10	940,9 ± 37
MKAA	Début	312,5 ± 47	498,4 ± 20	657,8 ± 71	646,3 ± 17	703,0 ± 174
	Fin	1782 ± 241	2156 ± 93	1760 ± 12	1428 ± 64	1627 ± 35
AAS	Début	-	156,5 ± 35	643,2 ± 38	824,6	1052,2
	Fin	-	2091 ± 161	2169 ± 110	1675	1858
Témoins	Début	163,8 ± 32	435,9 ± 11,3	525,2 ± 20	584,5 ± 247	524,9 ± 7,1
	Fin	1434 ± 423	1741 ± 8,9	1018 ± 114	1151 ± 153	1286 ± 0,9

En fin d'expérience, pour les bioréacteurs contenant le CEM I, CEM III, CAC et les bioréacteurs témoins, les valeurs sont comprises entre 600 et 1400 $mg.L^{-1}$. Pour les bioréacteurs contenant les pâtes de MKAA et d'AAS, les valeurs sont plus élevées, entre 1400 et 2200 $mg.L^{-1}$. Aucune valeur n'a pu être calculée pour le premier cycle des bioréacteurs contenant l'AAS puisqu'aucun biogaz n'a été produit, et donc par conséquent analysé. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que les valeurs mesurées lors de l'expérience avec le fumier bovin qui s'échelonnaient entre 1000 et 2000 $mg.L^{-1}$.

Dans cette expérience, le pH des bioréacteurs augmentait au cours de chaque cycle, les variations de la teneur en carbone inorganique observées entre le début du cycle et la fin du cycle sont donc probablement principalement liées aux variations de pH.

3.2.3 Analyse de la population microbienne dans le milieu liquide et à la surface des matériaux

En fin d'expérience, le séquençage de l'ARN16S a été réalisé (Perez, 2021) pour les bioréacteurs témoins et ceux contenant le CEM I, le CEM III, le CAC et le MKAA : le milieu liquide a été analysé pour tous les bioréacteurs, ainsi que le biofilm en surface des échantillons de matériaux. La population des bioréacteurs contenant l'AAS n'a pas pu être analysée car ces expériences ont été interrompues par le confinement de mars 2020 (COVID-19).

Le but de ces analyses était d'identifier et de comparer (i) la communauté microbienne planctonique (dans le milieu liquide) avec la communauté microbienne sessile (accrochée au biofilm) et (ii) les populations microbiennes présentes dans les différents types de bioréacteurs. Dans cette étude, le biofilm « faiblement adhéré » est dissocié du biofilm « fortement adhéré » selon le protocole de Perez et al. (2021) :

- La biomasse « faiblement adhérée » (zone supérieure) est décrochée par immersion dans du Tampon Phosphate (PBS, 0,1M, pH 7,4) pendant 15 minutes ;
- La biomasse « fortement adhérée » (zone profonde) est décrochée grâce à un traitement par sonication de 3 minutes dans du Tampon Phosphate.

La Figure III - 17 présente la carte d'abondance obtenue après traitement statistique des résultats du séquençage des échantillons. Elle ne montre que les séquences présentes dans plus d'un échantillon et correspondant au moins à 1 % des séquences totales d'un échantillon. Les échantillons sont présentés en abscisses et les OTU (séquence associée à une référence du type espèce, genre etc. dans la base de données) sont représentés en ordonnées. Les OTU sont ordonnés par similarités (arbre d'ordonnancement) en deux groupes principaux notés (A) et (B) et les échantillons sont divisés en deux groupes : les échantillons associés au MKKA (MKAA), et les autres échantillons (Autres). Ce deuxième groupe est divisé en deux sous-groupes rassemblant globalement d'un côté les échantillons du liquide et de l'autre les échantillons du biofilm. De la même manière, le groupe (MKAA) est divisé en deux groupes avec d'un côté les échantillons du biofilm et de l'autre les échantillons du liquide.

Cette figure permet d'observer rapidement la singularité des échantillons de MKAA qui présentent une communauté microbienne singulière et différente des autres échantillons : une population faiblement présente pour le groupe (B-2) alors que les populations appartenant aux groupes (A-2) et (B-1) semblent plus abondantes. On remarque notamment qu'il y a moins d'espèces produisant l'ammonium (principalement des bactéries fermentant les acides aminés en digestion anaérobie) dans les bioréacteurs contenant du MKAA que dans les autres (sur les 4 OTU associés à ce type de microorganismes identifiés lors du séquençage, 2 sont absentes des échantillons MKAA). De plus, il semblerait que les échantillons liquides (Autres → liquide) contiendraient une communauté différente des échantillons du biofilm (Autres → biofilm) avec une communauté (B) plus abondante. Enfin, on remarque une présence accrue du genre *Clostridium* dans le biofilm, et plus particulièrement dans le biofilm fortement adhéré.

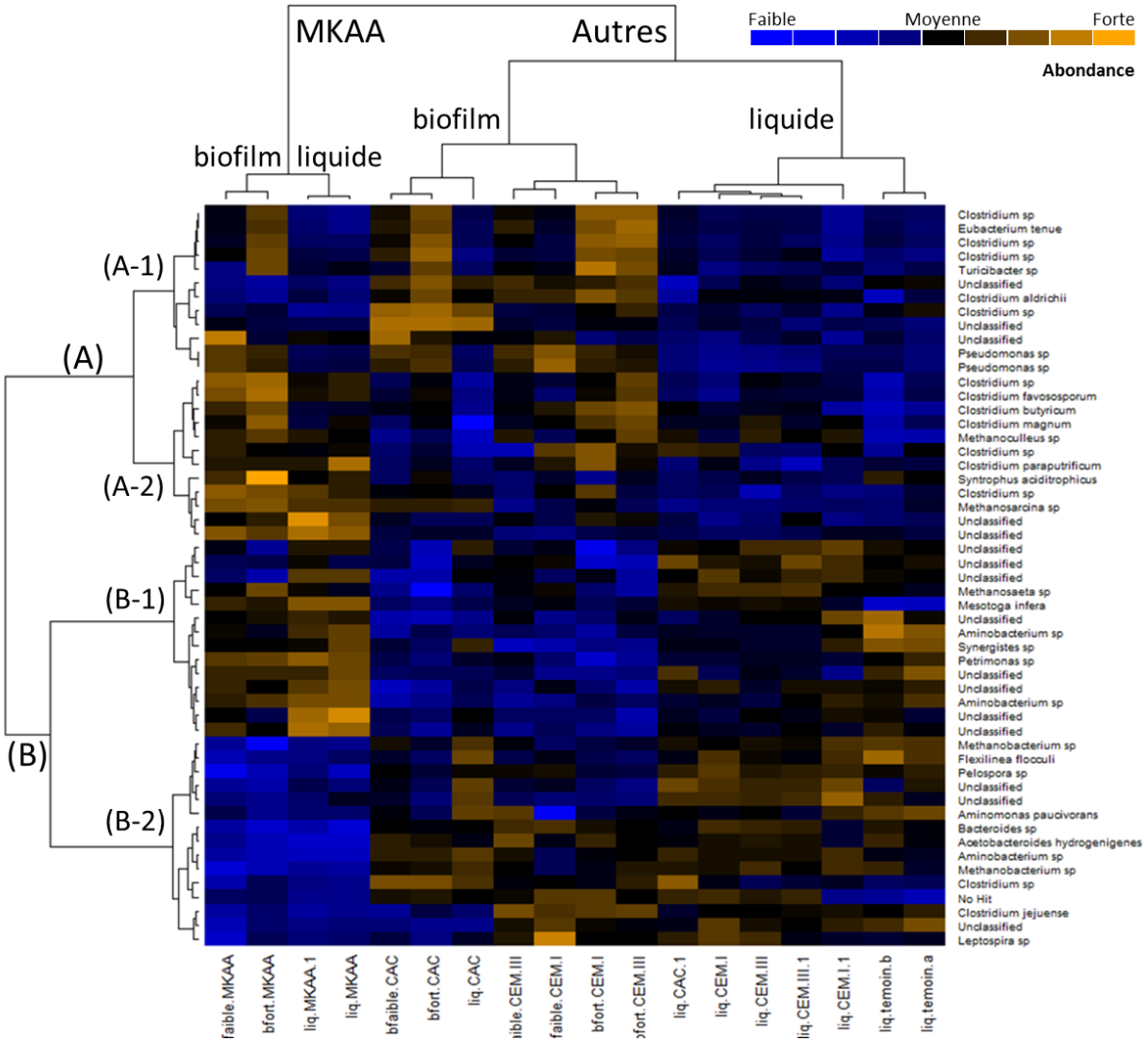


Figure III - 17 : Carte d'abondance des échantillons séquencés – d'après Perez (2021)

Les composantes principales (CP) déterminées par l'ACP ont pu être reliées à des composantes physiques grâce au tracé de représentations graphiques des différents échantillons en fonction des composantes principales (Figure III - 18). Ainsi, il apparaît que :

- La première CP explique 33,3 % de la variabilité de l'intégralité des données et est fortement corrélée avec la présence de MKAA : le groupe formé par les échantillons de MKAA se détache nettement des autres groupes en étant plus à droite sur l'axe de la dimension 1 sur la Figure III - 18 (A).
- La deuxième CP explique 32,1 % de la variabilité de l'intégralité des données et est corrélée avec le mode de vie de l'échantillon (liquide, biofilm faiblement adhéré ou biofilm fortement adhéré) : plus les microorganismes sont proches de la surface du matériau cimentaire, plus le groupe apparaît haut sur l'axe de la dimension 2 sur la Figure III - 18 (B).
- La troisième CP explique 10 % de la variabilité et est faiblement corrélée avec la présence de CAC puisque 3 points sur les 4, correspondants au CAC (dont ceux associés au biofilm) sont bien plus bas sur l'axe de la dimension 3 que les autres points sur la Figure III - 18 (C).
- Enfin, la quatrième CP (6 % de variabilité) semble corrélée avec le groupe témoin puisque les points correspondant à ce groupe sont tout à fait en haut de l'axe correspondant à la dimension 4 sur la Figure III - 18 (D).

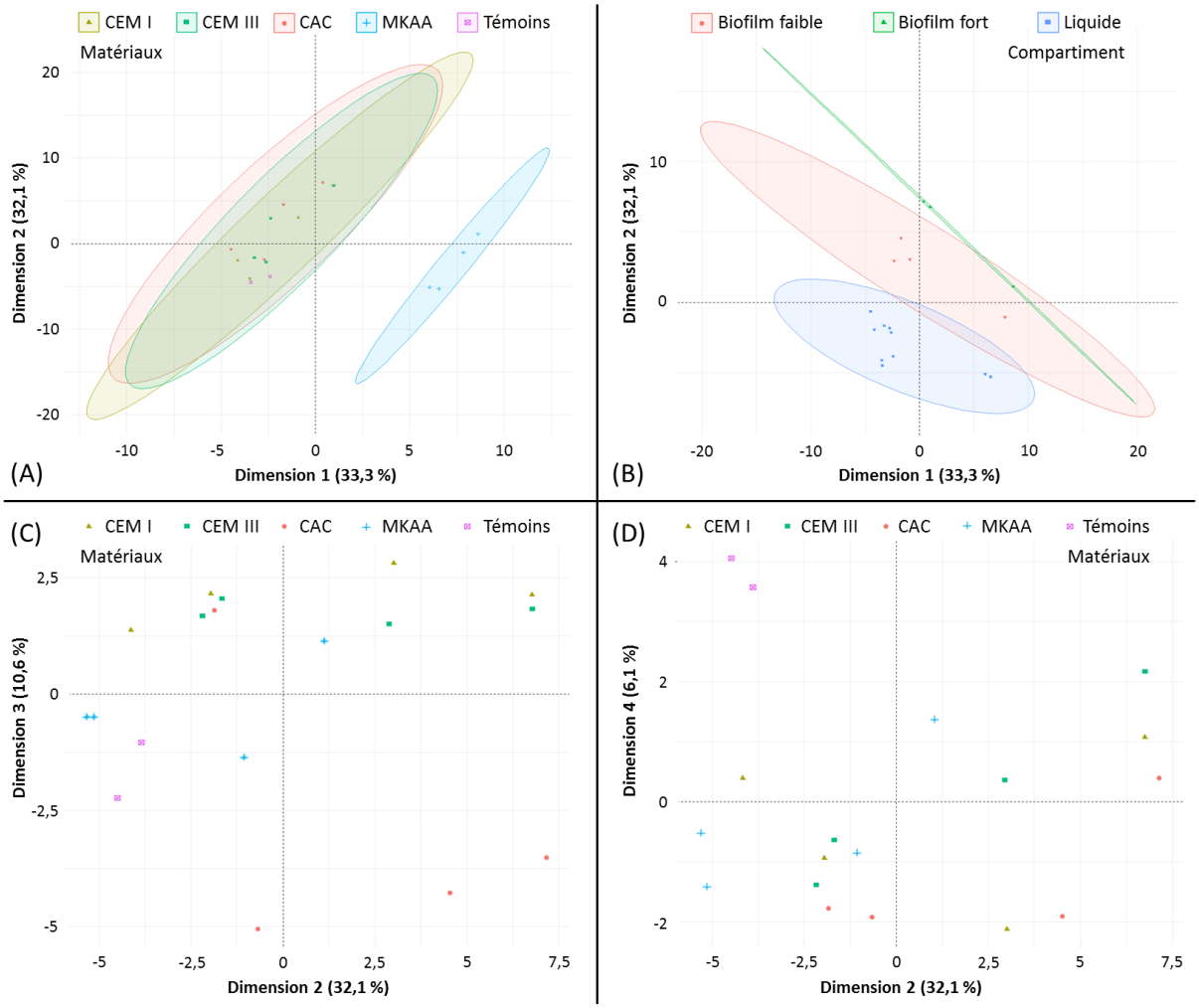


Figure III - 18 : Représentation graphique des différents échantillons en fonction des composantes principales (CP) – d'après Perez (2021). Biofilm faible = biofilm faiblement adhéré ; Biofilm fort = biofilm fortement adhéré

3.3 Discussion

Les phénomènes principaux de modification du milieu de la digestion anaérobie par les matériaux ont déjà été investigués en profondeur grâce à l'expérience avec le fumier bovin. Cette partie sera donc consacrée à l'étude de l'influence du substrat sur la composition chimique du biodéchet en digestion et sur l'influence des matériaux sur le milieu, en fonction du substrat.

3.3.1 Production de biogaz, pH et composition en AGV

En présence des matériaux, alors que les productions d'AGV et de biogaz avaient été perturbées avec le substrat fumier bovin, le processus de digestion anaérobie a démarré de manière efficace et performante dès le début de l'expérience avec la brisure de maïs.

La brisure de maïs ayant un pouvoir méthanogène bien plus important que le fumier bovin, des concentrations en AGV bien plus élevées en débuts de cycles ont été observées (maximum de 0,35 $g.L^{-1}$ pour le fumier bovin et 1,8 $g.L^{-1}$ pour la brisure de maïs au premier cycle), et cela a abouti à une forte acidification du milieu. La transformation de ces quantités importantes d'AGV a mené à une production de biogaz environ 7,5 fois supérieure à celle obtenue avec le fumier bovin (production totale moyenne de 854 NmL de CH_4 par gramme de fumier bovin contre 6359 NmL de CH_4 par gramme de brisure de maïs).

Dans les deux expériences, la présence des matériaux a influencé le processus de digestion anaérobie. Alors que la libération des cations alcalins et des anions OH^- associés contenus dans les matériaux a élevé le pH et inhibé l'activité de certains microorganismes (acidogènes, acétogènes, méthanogènes) de la digestion dans le cas du fumier bovin lors du premier cycle, la lixiviation de ces alcalins a permis de contrebalancer la forte acidité du milieu dans le cas de la brisure de maïs, évitant ainsi le phénomène d'acidose qui s'est initié dans les bioréacteurs témoins. Par la suite, chaque ajout de brisure de maïs a engendré une forte concentration d'AGV (plusieurs $g.L^{-1}$) et une acidification du milieu jusqu'à la consommation des acides, alors que le faible pouvoir méthanogène des apports de fumier bovin n'a pas permis de modifier significativement la concentration en AGV et le pH.

3.3.2 Composition de la phase liquide

3.3.2.1 Concentrations en ions Na^+, K^+, PO_4^{3-}, Mg^{2+} et Ca^{2+}

Même si les substrats utilisés étaient différents, les concentrations en ions en solution mesurées dans les bioréacteurs témoins permettent d'observer des concentrations similaires de calcium, phosphates et magnésium pour les deux expériences. On retrouve néanmoins moins de potassium en solution avec la brisure de maïs (environ 200 $mg.L^{-1}$ contre 400 $mg.L^{-1}$ avec le fumier bovin), ce qui vient probablement d'une teneur en potassium plus élevée dans le fumier bovin.

Le calcul de la différence entre les concentrations dans les bioréacteurs contenant les matériaux et les bioréacteurs témoins a permis de comparer les éléments libérés en solution lors des deux expériences. Ces calculs ne prennent pas en compte la précipitation de nouveaux cristaux mais permettent de mettre en exergue les différences majeures entre les deux milieux.

Pour les matériaux CEM I, CEM III, CAC et MKAA, malgré les plus fortes concentrations en acides et le plus faible pH obtenus lors de l'expérience avec la brisure de maïs, les ions alcalins Na^+ et K^+ ainsi que le magnésium semblent avoir été libérés en solution en quantités équivalentes pour les deux substrats. Dans les deux expériences, on mesure moins de phosphate en solution dans les bioréacteurs contenant des matériaux que dans les bioréacteurs témoins. Il est donc probable que ces ions réagissent avec les matériaux. De plus, ce phénomène est exacerbé dans le cas de la digestion de la brisure de maïs. Enfin, le calcium est significativement plus lessivé pour les matériaux cimentaires CEM I, CEM III et CAC (100 à 200 $mg.L^{-1}$ supplémentaires) lors de l'expérience avec la brisure de maïs. La lixiviation du calcium et la diminution de la concentration en phosphates en solution pourraient être associées à une possible précipitation de phosphate de calcium.

Dans les deux expériences, les pâtes de matériaux alcali-activés (MKAA et AAS) ont libéré très peu d'éléments en solution hormis une quantité très importante de Na^+ (environ 1500 $mg.L^{-1}$ dans les deux expériences pour le MKAA et 1300 $mg.L^{-1}$ pour l'AAS). On remarque aussi que les concentrations en Mg^{2+}, Ca^{2+} et K^+ sont significativement plus faibles dans le bioréacteurs contenant du MKAA que dans les bioréacteurs témoins, ce qui pourrait être expliqué par un échange entre les ions Na^+ et d'autres cations au sein du matériau (O'Connor et al., 2010). Pour la pâte d'AAS, aucun phénomène d'échange avec le potassium ne semble se produire puisqu'on retrouve des concentrations similaires à celles des bioréacteurs témoins. En revanche, les concentrations en Mg^{2+} et Ca^{2+} sont là aussi plus faibles que dans les bioréacteurs témoins. Cela pourrait être lié à l'activation au carbonate de sodium Na_2CO_3 de l'AAS puisqu'il existe de fortes interactions entre Ca^{2+}, Mg^{2+} et CO_3^{2-} pouvant mener à la complexation ou la précipitation d'espèces.

3.3.2.2 Concentration en ammonium

Les concentrations en ammonium dans le milieu liquide sont très différentes en fonction du substrat utilisé, d'une part, et en fonction du matériau, d'autre part.

En effet, en digestion anaérobie, l'ammonium provient de la dégradation de certaines protéines ou de l'urée (Kayhanian, 1999; Yenigün & Demirel, 2013), ce qui explique les plus fortes concentrations en ammonium lors de l'utilisation du fumier bovin (environ 750 $mg.L^{-1}$), alors que les concentrations n'ont pas dépassé 350 $g.L^{-1}$ avec la brisure de maïs. Même si le même inoculum a été utilisé lors des deux expériences, il n'a pas été prélevé et utilisé à la même période et est donc différent, ce qui pourrait expliquer la différence de concentrations entre les deux expériences puisque l'hypothèse émise précédemment était que l'ammonium provenait uniquement de l'inoculum. De plus, la quantité d'inoculum a diminué de 20 % entre les deux expériences. Dans l'expérience avec la brisure de maïs, chaque ajout de substrat a entraîné l'augmentation de la concentration en ammonium dans le milieu, ce qui signifie que l'ammonium n'est plus principalement amené par l'inoculum dans cette expérience mais également par le substrat.

L'augmentation de la concentration en ammonium est plus importante au début des cycles 4 et 5 lors du premier batch d'expérience (CEM I, CEM III, CAC, MKAA et témoins). Comme pour l'expérience avec le fumier bovin, des calculs thermodynamiques utilisant le code géochimique PHREEQC ont été effectués pour évaluer si la précipitation de struvite était possible durant l'expérience. Tout au long de l'expérience, et pour tous les bioréacteurs, la struvite est toujours en condition de dissolution, ce qui n'explique pas la soudaine augmentation de la concentration en ammonium après l'ajout de substrat aux cycles 4 et 5. Cette augmentation est donc probablement principalement liée à l'augmentation de la charge en substrat qui passe de 4 g à 5 g à partir du cycle 4.

Dans les deux expériences, on remarque que, pour des conditions de pH adaptées à la digestion anaérobie, la présence du MKAA entraîne la diminution significative de la concentration en ammonium. Cela peut confirmer, d'une part, le phénomène d'échange entre l'ion ammonium et le MKAA, identifié dans le §2.3.2, et, d'autre part, cette faible concentration en ammonium pourrait être liée à la population microbienne qui contient moins d'espèces produisant l'ammonium dans ces bioréacteurs que dans les autres. Lors de l'expérience avec la brisure de maïs, les concentrations en ammonium étaient plus faibles pour tous les bioréacteurs que pour l'expérience avec le fumier bovin, et on observe donc des concentrations très faibles dans les bioréacteurs contenant le MKAA. L'augmentation de la quantité de substrat aux cycles 4 et 5 a cependant provoqué l'augmentation de cette concentration en solution. Cela indique que le phénomène d'équilibre physico-chimique est probablement prépondérant pour expliquer les variations de la concentration en ammonium en présence de MKAA.

On observe un comportement similaire pour les bioréacteurs contenant l'AAS présentant une concentration en ammonium initiale différente, avec une diminution importante de la concentration en ammonium en début d'expérience qui pourrait être liée à des phénomènes similaires à ceux identifiés pour les bioréacteurs contenant le MKAA.

3.3.2.3 Teneur en carbone inorganique total

De par la nature du substrat utilisé, les teneurs en carbone inorganique total sont légèrement plus faibles que dans l'expérience avec le fumier bovin. Les valeurs plus élevées relevées pour les matériaux MKAA et AAS sont en fait la conséquence du pH légèrement plus élevé observé dans ces bioréacteurs, et tout particulièrement en fin d'expérience.

Les teneurs minimales rencontrées en carbone inorganique total sont de l'ordre de 150 $mg.L^{-1}$, soit environ 2,5 $mmol.L^{-1}$ ce qui équivaut à un TAC de 60 °f (12 $mé.L^{-1}$). D'après le diagramme de Tillmans (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**), cela correspondrait à une eau incrustante.

3.3.3 Analyse de la population microbienne dans le milieu liquide et à la surface des matériaux

D'après les résultats de séquençage et d'analyse statistique et relativement aux populations identifiées, la présence des matériaux pourrait avoir une influence sur la population microbienne de la digestion anaérobie. D'un point de vue global, les deux communautés (MKAA et Autres, voir Figure III - 17) contiennent les microorganismes à même de réaliser toutes les étapes de la méthanisation, en proportion relativement similaires, ce qui est cohérent avec l'absence de différence de production de méthane entre les bioréacteurs contenant le MKAA et les autres. On retrouve néanmoins beaucoup d'OTU associés au genre *Clostridium*, impliqué dans l'hydrolyse et l'acidogénèse, dans le cas du MKAA, aux dépens des populations méthanogènes (les analyses d'abondances de population sont relatives).

Ces résultats sont cohérents avec le comportement observé dans les bioréacteurs contenant du MKAA. En effet, dans les deux expériences, il apparaît que lors de la production d'acide à chaque début de cycle, l'augmentation de la concentration totale en acides y est plus rapide et intense que dans les autres bioréacteurs. De plus, la concentration diminue plus lentement que pour les autres bioréacteurs. Cela pourrait donc être corrélé avec l'abondance des populations acidogènes et le manque de méthanogènes menant à un déséquilibre en fin de réaction et à une accumulation d'AGV. Cette particularité pourrait être liée au pH plus élevé mesuré dans ces bioréacteurs au cours des deux expériences, favorisant les populations les plus résistantes.

Dans cette étude, il est difficile de mettre en avant la prédominance d'une population sur une autre en fonction de sa localisation (biofilm fortement adhéré, biofilm faiblement adhéré, liquide) : bien que le genre *Clostridium* soit très présent dans le biofilm (7 OTU sur un total de 11), les populations méthanogènes et acétogènes semblent présentes dans le biofilm et dans le liquide en proportions similaires.

Perez et al. (2021) ont montré que, pour la digestion anaérobie d'un biodéchet synthétique, le mode de vie planctonique favorisait les microorganismes impliqués dans l'acétogénèse et la méthanogénèse (genres *Syntrophomonas Methanosarcina*, *Methanoculleus* et *Methanobacterium*) alors que le mode de vie en biofilm sur le matériau cimentaire favorisait plutôt les populations responsables de l'hydrolyse et l'acidogénèse (particulièrement le genre *Clostridium*). Dans l'étude de Perez et al. (2021) ainsi que dans cette étude, la biomasse faiblement adhérée contient des populations que l'on retrouve dans le biofilm fortement adhéré et dans le liquide. Les observations d'une répartition plus marquée entre biofilm et liquide de Perez et al. (2021) sont probablement liées à l'utilisation d'une boue activée comme inoculum : les microorganismes moins acclimatés à la digestion anaérobie (en comparaison à un inoculum provenant d'une usine de méthanisation) ont conduit à des différenciations accrues lors de la sélection des populations pour la digestion. L'hypothèse peut donc être émise que les bactéries responsables des deux premières étapes de la méthanisation (hydrolyse et acidogénèse) sont plus capables d'adaptation pour supporter les conditions de surface des matériaux cimentaires (notamment le pH élevé) que les microorganismes responsables des dernières étapes de la méthanisation (acétogénèse et méthanogénèse). De plus, les acidogènes, dont fait partie le genre *Clostridium*, sont parmi les premières populations à croitre et à être actives lors de la méthanisation, ce sont donc elles qui sont le plus susceptibles de croitre d'abord sous forme de biofilm. Une fois le biofilm formé, la surface est donc plus adaptée pour que les acétogènes et méthanogènes s'y installent mais l'encombrement dû au biofilm déjà

formé pourrait ralentir leur installation. Ce phénomène pourrait donc être lent, et expliquer les différences entre les deux expériences, les échantillons de cette étude étant plus âgés (245 jours) que ceux de l'étude de Perez et al. (2021) (105 jours au maximum). Ces résultats indiquent une plus grande implication du biofilm dans les étapes d'hydrolyse et d'acidogénèse (production d'AGV) ce qui constitue un élément pouvant expliquer l'effet particulièrement délétère du biofilm sur les matrices cimentaires.

Au contraire d'études précédentes (Voegel, Durban, et al., 2019; Voegel, Giroudon, et al., 2019), la population associée aux bioréacteurs contenant du CAC ne présente pas de différences majeures avec les populations identifiées dans les bioréacteurs témoins ou ceux contenant le CEM I et le CEM III, en termes de qualité et quantité. Dans leurs études, après 5 et 10 semaines de digestion anaérobie, Voegel et al. (2019; 2019) ont identifié une croissance bactérienne plus lente et une inhibition locale de la colonisation sur des pâtes de CAC. Il semblerait qu'à plus long terme, ces effets ne soient plus visibles.

4 SYNTHESE

La caractérisation du milieu de la digestion anaérobie a été effectuée pour des substrats variés grâce à des études en laboratoires reproduisant le milieu réel. Les principales caractéristiques physico-chimiques des différents milieux, notamment en termes de concentrations en espèces agressives, en présence de pâtes de ciment (hors matériaux alcali-activés qui ont fortement influencé les milieux) sont compilées dans le Tableau III - 11 pour les deux substrats utilisés dans l'étude et le biodéchet ménager synthétique utilisé par Voegel et al. (2016; 2019).

Tableau III - 11 : Caractéristiques physico-chimiques du milieu liquide de la digestion anaérobie en présence de pâtes de ciment pour différents substrats

Substrat	Biodéchet ménager	Fumier bovin	Brisure de maïs
Référence	Voegel et al. (2017; 2016; 2019)	Cette étude	Cette étude
Inoculum	Boue activée	Digestat	Digestat
pH	7 – 8 (pH_{min} = 4)	7 – 7,5 (pH_{max} = 9)	6,5 – 7,5 (pH_{min} = 6)
$[AGV]_{max}$ ($mg.L^{-1}$)	3000	300	2000
$[CO_{2\ dissous}]$ ($mg.L^{-1}$)	140	1000 - 2000	600 - 1400
TAC_{min} ($mé.L^{-1}$)	2,2	32	12
$[NH_4^+]_{max}$ ($mg.L^{-1}$)	800 - 900	750	330
$[Mg^{2+}]_{max}$ ($mg.L^{-1}$)	200 (valeur moyenne)	70	100
$[PO_4^{3-}]_{max}$ ($mg.L^{-1}$)	100 (valeur moyenne)	25	11

Le Tableau III - 11 permet de mettre en évidence l'influence du substrat et de l'inoculum sur la composition chimique du milieu liquide de la méthanisation.

Tout d'abord, les pH de la digestion sont compris entre 6,5 et 8 pour toutes les expériences, malgré des concentrations en acides organiques différentes, ce qui est cohérent avec la littérature.

La quantité d'AGV dans le milieu est fortement dépendante du substrat à digérer puisqu'on observe une concentration en AGV 10 fois plus élevée dans le cas du biodéchet ménager que dans le cas du fumier bovin qui est un déchet agricole avec un faible potentiel méthanogène. De plus, il apparait que pour des substrats facilement hydrolysables (biodéchet ménager et brisure de maïs), la présence des matériaux,

qui libèrent des ions alcalins et OH^-, est contrebalancée par la forte production d'acides organiques et ne provoque pas l'augmentation du pH. Au contraire, la libération des ions OH^- dans le fumier bovin en digestion a provoqué une hausse du pH. On observe aussi que la boue activée ne contenant pas spécifiquement les microorganismes de la digestion anaérobie, les AGV ont tendance à s'accumuler dans le milieu, ce qui mène à un pH minimal faible (pH = 4) et une concentration maximale importante en AGV (3000 $mg.L^{-1}$).

Les concentrations en CO_2 dissous dépendent fortement du substrat et de l'inoculum puisqu'on on observe des concentrations environ 10 fois plus faibles dans le cadre de la digestion du biodéchet synthétique, en comparaison avec les déchets agricoles. Dans tous les cas, le TAC est élevé et le milieu liquide est incrustant et non pas agressif, ce qui va mener à la précipitation de carbonates de calcium.

Enfin, même si la concentration en ammonium a une dépendance forte au type de substrat utilisé, on observe des concentrations de plusieurs centaines de milligrammes dans toutes les expériences. On observe aussi des concentrations en magnésium et phosphates de plusieurs dizaines de milligrammes par litre.

CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'influence des matériaux de construction (matériaux cimentaires CEM I, CEM III et CAC ou matériaux alternatifs alcali-activés MKAA et AAS) sur le processus de digestion anaérobie, et à la caractérisation de la composition chimique des biodéchets en digestion. Un haut rapport solide/liquide a été choisi pour ces expériences afin d'exacerber et évaluer les mécanismes d'interactions locales entre les différents matériaux et le milieu de la digestion anaérobie.

Différents comportements ont pu être observés, en fonction du substrat utilisé mais aussi des matériaux au contact du milieu.

La digestion du fumier bovin a mené à une faible production d'AGV de l'ordre de quelques centaines de $mg.L^{-1}$ qui a engendré une faible production de méthane. Dans ces conditions, les matériaux ont eu une influence forte sur le déroulement du processus de digestion notamment par l'augmentation du pH, limitant l'efficacité des étapes d'acétogénèse et méthanogénèse. Cet effet local est cependant limité dans le temps.

Au contraire, en comparaison avec le fumier bovin, la digestion de la brisure de maïs a engendré une production significativement plus importante d'AGV associée à une baisse du pH et à une production de méthane bien supérieure. La présence des matériaux alcalins a permis de rehausser le pH, et d'atteindre des conditions permettant la poursuite du processus de digestion. Ainsi, aucun effet négatif des matériaux n'a été observé sur l'efficacité de la dégradation biologique et sur la production totale de biogaz au cours de l'expérience. De plus, même s'il est peu visible au travers du suivi du milieu dans cette expérience, l'influence des matériaux sur la digestion anaérobie a été mise en exergue grâce à l'analyse des populations présentes dans le milieu liquide et en surface des échantillons dans le biofilm.

Dans ces expériences, le MKAA a eu une influence toute particulière sur les déchets en digestion. Lors de la digestion du fumier bovin la forte alcalinité du matériau a conduit à des valeurs de pH plus élevées que dans les autres bioréacteurs contenant des matériaux, ce qui a empêché la consommation des AGV et la production de méthane pendant deux cycles. Lors de la digestion de la brisure de maïs, les populations microbiennes ont été analysées, et il apparait que la présence du MKAA influence la sélection des microorganismes puisque les bactéries acidogènes sont favorisées et les archées méthanogènes sont

moins abondantes. Enfin, lors des deux expériences, les concentrations en ammonium étaient bien inférieures dans les bioréacteurs contenant le MKAA, en comparaison avec les autres bioréacteurs. Une étude approfondie a permis de mettre en exergue la capacité d'adsorption de l'ammonium par le MKAA au pH de la digestion anaérobie. Il est probable qu'un phénomène similaire existe pour la pâte d'AAS. En outre, la présence de ce matériau semble réduire le nombre d'espèces microbiennes produisant l'ammonium. Ces deux phénomènes ont engendré des concentrations en ammonium plus faibles dans les bioréacteurs contenant le MKAA que dans les autres. Ces résultats restent à approfondir grâce à d'autres expériences répétées, sur le MKAA et l'AAS, et qui permettraient notamment d'identifier l'effet prépondérant du phénomène physico-chimique ou de l'effet des populations biologiques en présence.

Enfin, même si l'alcalinité des matériaux peut influencer de manière négative le processus de digestion anaérobie à court terme et à l'échelle locale, cet effet est cependant négligeable à long terme et à l'échelle d'un digesteur industriel, et les productions de méthane sont similaires dans tous les bioréacteurs. Ainsi, tous les matériaux étudiés peuvent être considérés a priori utilisables pour la construction d'unités de méthanisation.

Les expériences ont montré que, malgré un pH neutre, le milieu liquide de la digestion anaérobie contient des concentrations en acides gras volatils élevées de l'ordre de plusieurs grammes par litre, ainsi que des concentrations de plusieurs centaines de milligrammes par litre d'ammonium. De plus, la présence de CO_2 dissous dans ces proportions mène à un milieu liquide incrustant, ce qui va mener à la précipitation de carbonates de calcium.

CHAPITRE IV – EFFET DES BIODECHETS EN DIGESTION SUR LES MATERIAUX : BIODETERIORATION DES MATERIAUX CIMENTAIRES DANS LA PHASE LIQUIDE D'UN METHANISEUR

INTRODUCTION

Dans le chapitre précédent, l'influence de pâtes de ciment à base de CEM I, CEM III, CAC, d'un géopolymère alcali-activé à base de métakaolin (MKAA) et d'un laitier alcali-activé (AAS) sur le processus de digestion a été analysée à l'échelle locale pour la digestion de fumier bovin et de brisure de maïs pendant 5 cycles de digestion. Cette étude a permis de valider l'utilisation des matériaux étudiés pour la construction d'unités de méthanisation : l'influence à l'échelle locale des matériaux sur le pH, la production et consommation des AGV, les populations microbiennes et la production de méthane, a été évaluée pour la digestion du fumier bovin et de la brisure de maïs. Lors de la digestion du fumier bovin, la présence des matériaux cimentaires a induit une augmentation du pH ce qui a engendré un délai dans la production et la consommation des AGV, et dans la production de biogaz. Après 3 cycles, tous les bioréacteurs contenant des matériaux présentaient cependant un comportement similaire à celui des bioréacteurs témoins, en termes de pH, de concentration en AGV ou de production de méthane. Ces effets n'ont pas été observés lors de la digestion de la brisure de maïs. L'influence des matériaux à proximité de la paroi sur la digestion du biodéchet est donc négligeable (brisure de maïs) ou s'estompe au bout de quelques cycles (fumier bovin), et la production de biogaz totale est équivalente à celles des bioréacteurs sans matériau cimentaire.

L'expérience visait également à caractériser la dynamique de production des espèces agressives pour le matériau cimentaire, en fonction de la nature du biodéchet. Les principaux agents agressifs chimiques identifiés et leurs concentrations maximales sont les suivants : les acides gras volatils (AGV, principalement l'acide acétique) ($[AGV]_{max}$ = 2 g.L^{-1}), l'ammonium ($[NH_4^+]_{max}$ = 750 mg.L^{-1}), le magnésium ($[Mg^{2+}]_{max}$ = 100 mg.L^{-1}) et le CO_2 dissous ($[TIC]_{max}$ = 2000 mg.L^{-1}). Les microorganismes responsables des quatre étapes de la digestion anaérobie sont présents à la fois dans le milieu liquide et en surface des matériaux. Le genre Clostridium*, permettant l'hydrolyse et l'acidogénèse, est particulièrement présent dans le biofilm, au contact des matériaux. En considérant la différence de concentrations en espèces chimiques solubles en solution entre les bioréacteurs témoins et les bioréacteurs contenant des matériaux, l'expérience a permis de mettre en évidence une interaction forte et/ou un effet des matériaux sur la composition de la phase liquide (phosphates, calcium, potassium, sodium). On observe tout particulièrement des interactions entre le MKAA et l'AAS et les ions sodium, potassium et ammonium.*

Ce chapitre vise à caractériser pour les matériaux de l'étude (CEM I, CEM III, CAC, MKAA, AAS) les modifications microstructurales, chimiques et minéralogiques en relation avec leur exposition à la phase liquide du biodéchet, et qui pourraient compromettre la durabilité de la structure à long terme. Pour cela, les matériaux ont été retirés des bioréacteurs à différentes échéances au cours des cinq cycles de l'exposition pour être analysés.

La pâte de CEM I est définie comme la référence. Les autres matériaux ont été sélectionnés car :

- *Les pâtes de CEM III ont déjà montré une durabilité supérieure aux attaques acides par rapport au CEM I grâce à l'ajout de laitier granulé de haut fourneau (Bertron, Duchesne, et al., 2005b; Gruyaert et al., 2012b; Oueslati & Duchesne, 2012). L'addition de laitier augmente la résistance chimique du matériau à la lixiviation en réduisant la teneur en calcium du liant, et permet de diminuer la teneur en portlandite, d'abaisser le ratio Ca/Si dans les C-S-H – la phase hydratée principale du matériau – et permet la formation de C-A-S-H (Elakneswaran et al., 2016; Lothenbach et al., 2011) qui présentent une meilleure stabilité chimique que les C-S-H (Roosz et al., 2018). De plus, l'addition de laitier au ciment aide à densifier la pâte en remplissant les larges*

pores avec des produits d'hydratation et la structure porale qui en résulte améliore les propriétés de transfert de la pâte (Perlot et al., 2006) et permet de diminuer la progression des agents agressifs au sein de la matrice cimentaire. Le guide français de prescription des ciments pour les constructions durables T47 (CIMbéton, 2009) recommande les ciments au laitier (CEM III) pour les environnements chimiquement agressifs et ils sont en effet utilisés pour la conception des bétons des structures de méthanisation.

- *Les pâtes de CAC ont montré les meilleures performances parmi plusieurs matériaux dans un liquide en digestion anaérobie (Voegel, Durban, et al., 2019; Voegel, Giroudon, et al., 2019) ainsi que des meilleures performances que le ciment ordinaire Portland face à la détérioration induite par les microorganismes dans les réseaux d'assainissement (Grengg et al., 2020; Herisson et al., 2013, 2014, 2016; Peyre Lavigne et al., 2015). Le matériau présente aussi un bon comportement en conditions acides abiotiques (Bertron et al., 2007a; Scrivener et al., 1999).*

- *Enfin, certains matériaux alcali-activés ont montré un comportement encourageant lorsqu'ils ont été exposés à des environnements acides abiotiques (Drugă et al., 2018; Duan et al., 2015; Singh et al., 2015) et biotiques (Grengg et al., 2020; Khan et al., 2017). Cependant, les compositions chimiques et minéralogiques ainsi que la conception des matériaux alcali-activés sont très variables et certains d'entre eux, tels que des laitiers alcali-activés (Khan et al., 2018) ou un géopolymère à base de métakaolin pur blanc (Grengg et al., 2020) ont montré des faibles résistances à la détérioration induite par les microorganismes dans les réseaux d'assainissement. Le comportement de ces matrices doit donc être étudié précisément afin d'évaluer leur aptitude à être utilisé en milieu de digestion anaérobie.*

Comme présenté au chapitre III, ces pâtes de ciment ont été exposées dans le milieu liquide des biodéchets pendant 5 cycles de digestion pour deux substrats différents (fumier bovin et brisure de maïs) susceptibles d'engendrer deux conditions d'agressivité différentes. Des analyses chimiques par microsonde électronique (EPMA), des observations microscopiques (MEB en mode BSE) et des analyses en DRX ont été réalisées afin d'identifier les modifications structurales, chimiques, et minéralogiques des échantillons à moyen terme et en fin d'expérience pour les échantillons exposés aux deux substrats. Aux différentes échéances, les analyses ont été les suivantes :

- *Moyen terme : analyses DRX après le deuxième cycle et analyses EPMA/MEB après le 3ème cycle ;*

- *Fin d'expérience : analyses DRX et EPMA/MEB après le 5ème cycle.*

1 MATERIAUX ET METHODES

1.1 Matériaux

Les pâtes de ciment utilisées dans ces expériences, les notations associées et leur porosité à l'eau (AFNOR, 2010) et porosité mercure sont rappelées dans le Tableau IV - 1. La répartition porale des matériaux est rappelée sur la Figure IV - 1.

Le matériau AAS n'a été testé que lors de l'expérience avec la brisure de maïs.

Tableau IV - 1 : Notations des pâtes de ciment et des bioréacteurs qui les contiennent, porosité à l'eau des pâtes de ciment (AFNOR, 2010)

Matériaux / Bioréacteurs	CEM I		CEM III		CAC		AAS		MKAA		Témoins	
Notations	1	2	3	4	5	6	11	12	7	8	9	10
Porosité à l'eau (%)	32,0		35,6		24,0		24,4*		48,6		-	
Porosité Hg (%)	19,8		22,3		24,5		21,4		32,5		-	

* séchage effectué à 40 °C

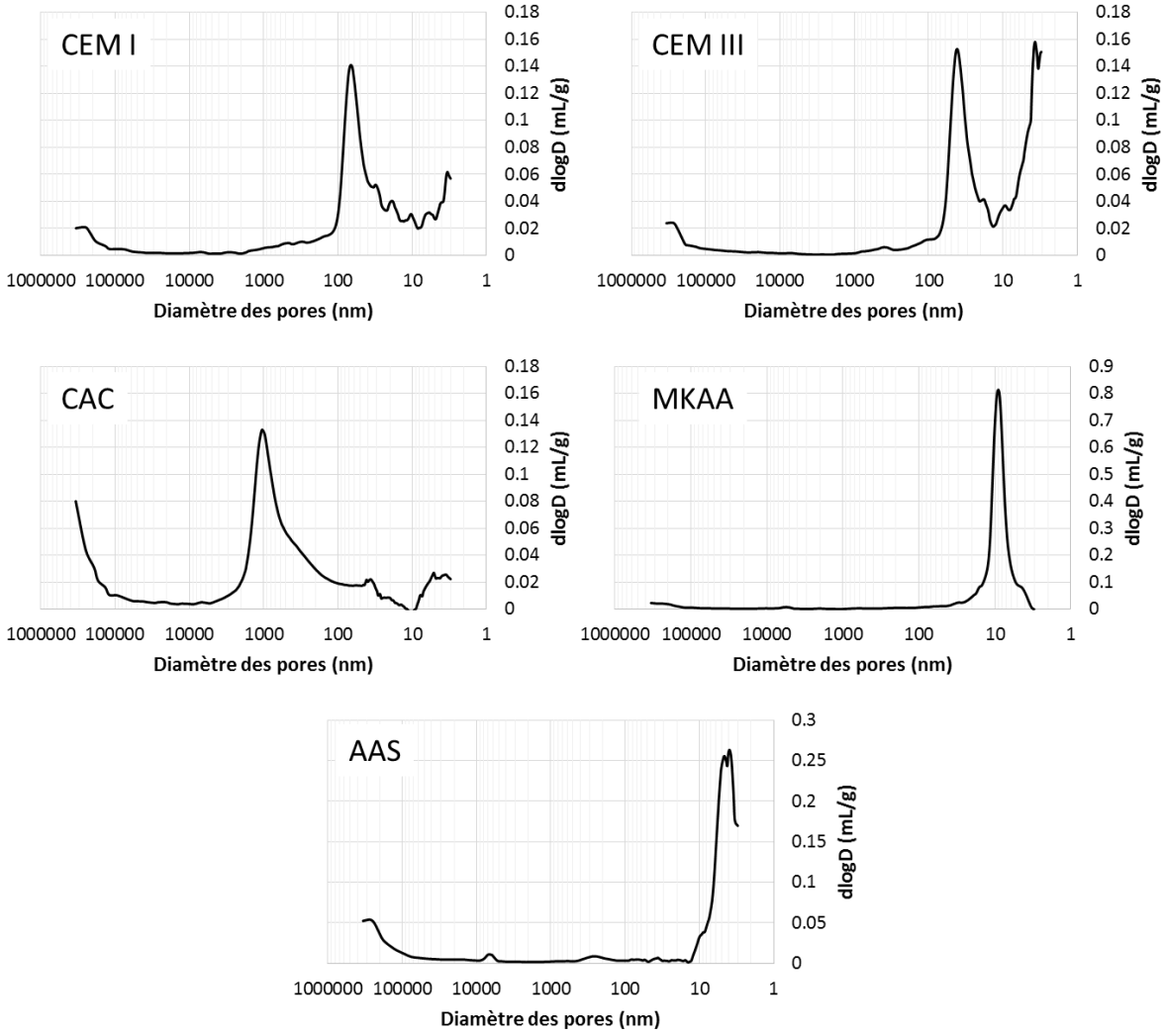


Figure IV - 1 : Répartition porale des différentes pâtes de ciment utilisées dans l'étude : CEM I, CEM III, CAC, MKAA et AAS

1.2 Dispositif expérimental

Un dispositif expérimental de digestion anaérobie a été mis en œuvre au laboratoire TBI pour l'immersion de pâtes de ciment dans un substrat inoculé. Les bioréacteurs ont été alimentés en substrat à chaque nouveau cycle et ont été conçus pour permettre l'échantillonnage régulier du gaz et du liquide. Deux expériences ont été effectuées grâce à l'utilisation de deux substrats différents : le fumier bovin et la brisure de maïs. La brisure de maïs a un potentiel méthanogène plus élevé que le fumier bovin (Chambre d'Agriculture, 2010) et a donc engendré des concentrations en AGV bien plus élevées (maximum de 0,35 $g.L^{-1}$ pour le fumier bovin et 1,8 $g.L^{-1}$ pour la brisure de maïs au premier cycle). Le milieu engendré par la

digestion de la brisure de maïs est donc probablement plus agressif que celui de la digestion du fumier bovin. Les conditions précises de l'expérience (quantité de substrat, durée des cycles…) sont détaillées au chapitre III.

1.3 Conditions d'immersion des pâtes de ciment

Les pâtes de ciment de 75 mm de hauteur et 25 mm de diamètre ont été immergées dans la phase liquide des bioréacteurs immédiatement après l'inoculation du substrat, à raison d'un échantillon de pâte de ciment par bioréacteur. Elles ont été maintenues en suspension au milieu de la phase liquide grâce à du fil de pêche (Figure IV - 2). Le rapport solide/liquide (surface de la pâte de ciment/volume de liquide total) de chaque bioréacteur était d'environ 85 $cm^2.L^{-1}$ pour ces expériences alors que le rapport dans un digesteur industriel standard est d'environ 4 $cm^2.L^{-1}$ (Voegel, 2017). Ce rapport élevé permet de simuler les conditions locales à proximité de la paroi en béton du digesteur.

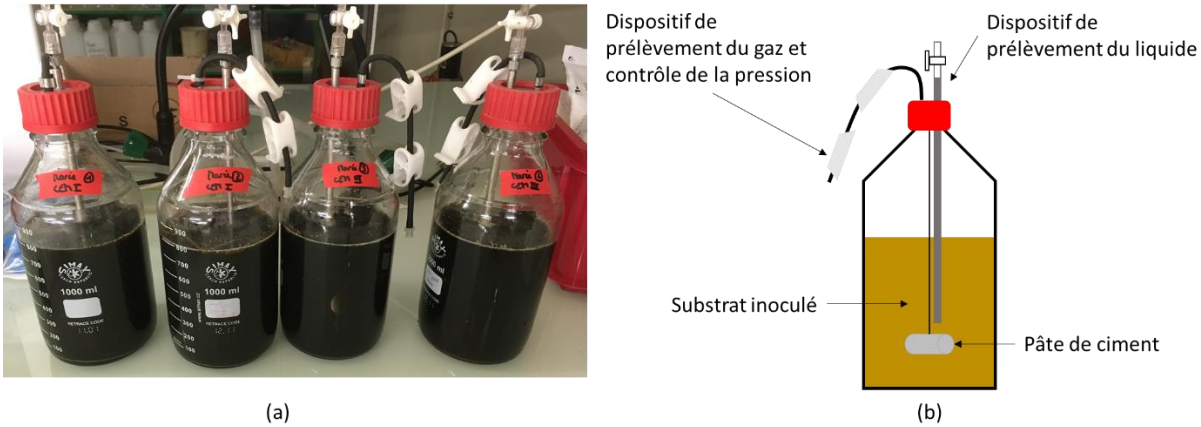


Figure IV - 2 : (a) Photographie et (b) schéma représentatifs du dispositif expérimental d'exposition des matériaux à des conditions de digestion anaérobie en laboratoire

Pour chaque expérience (avec fumier bovin et avec brisure de maïs), deux bioréacteurs ont été utilisés pour chaque type de matériaux, et deux bioréacteurs sans matériaux ont aussi été étudiés en tant que témoins.

1.4 Caractérisation de la pâte dégradée

A la fin de chaque cycle, un cylindre par matériau a été retiré des bioréacteurs. Les tranches ont été sciées rapidement après le retrait afin de préserver au maximum le biofilm et les microorganismes présents sur l'échantillon. Les matériaux ont ensuite été ré-immergés dès que possible.

La Figure IV - 3 présente les échéances des analyses, les échantillons analysés et la localisation des tranches sciées et analysées au cours des deux expériences (fumier bovin et brisure de maïs). Chaque type de matériau a été testé en doublon dans deux réacteurs différents, notés d'un chiffre pair ou impair (voir Tableau IV - 1).

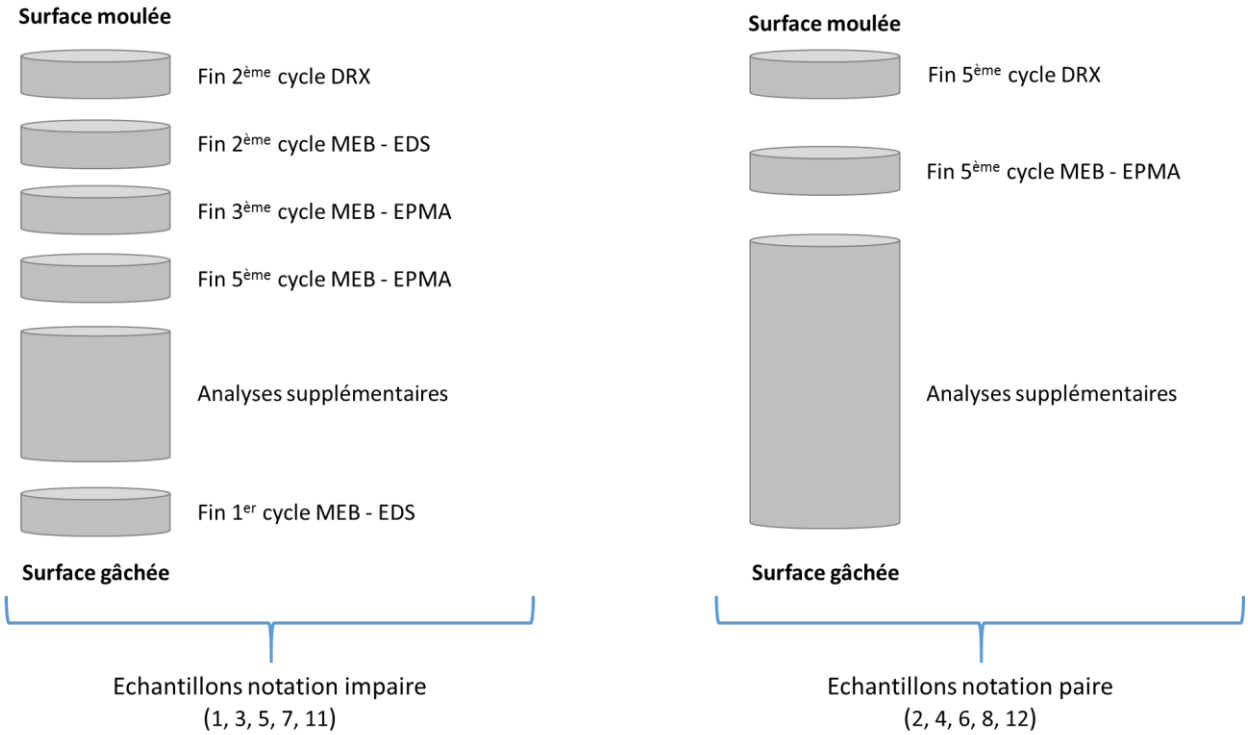


Figure IV - 3 : Localisation des tranches utilisées pour les analyses microstructurales, chimiques et minéralogiques au cours des expériences

2 RESUME DES CONDITIONS (BIO)CHIMIQUES AGRESSIVES DANS LES BIODECHETS EN DIGESTION ET CONTEXTE NORMATIF

Le Tableau IV - 2 présente la synthèse des conditions agressives identifiées au chapitre précédent lors de la digestion du fumier bovin et de la brisure de maïs, en présence des matériaux de l'étude.

Tableau IV - 2 : Synthèse des conditions agressives identifiées lors de la digestion de fumier bovin et de la brisure de maïs, en présence des matériaux de l'étude

Substrat	Fumier bovin		Brisure de maïs	
Matériaux	CEM I, CEM III, CAC	MKAA	CEM I, CEM III, CAC	MKAA, AAS
pH	7 – 7,5 (pH_{max} = 9)	7,5 – 8 (pH_{max} = 9,5)	6,5 – 7,5 (pH_{min} = 6)	6,8 – 7,8 (pH_{max} = 9,5)
$[AGV]_{max}$ ($mg.L^{-1}$)	300	1600	2000	7100
$[CO_{2\ dissous}]$ ($mg.L^{-1}$)	1000 – 2000	1000 – 2000	600 – 1400	1400 – 2200
TAC_{min} ($mé.L^{-1}$)	32	32	12	12
$[NH_4^+]_{max}$ ($mg.L^{-1}$)	750	400	330	650
$[Mg^{2+}]_{max}$ ($mg.L^{-1}$)	70	30	100	65
$[PO_4^{3-}]_{max}$ ($mg.L^{-1}$)	25	27	40	60
Microorganismes	Dans le milieu liquide et en surface des échantillons sous forme de biofilm			

Afin de concevoir des structures durables, des documents normatifs (NF EN 206/CN (AFNOR, 2014b), FD P 18-011 (AFNOR, 2016a)) classifient les environnements chimiquement agressifs pour le béton en trois classes d'agressivité croissante (XA1, XA2 et XA3) (Tableau IV - 3), et émettent des recommandations sur la formulation du béton à utiliser.

Tableau IV - 3 : Extrait du Tableau 1 du fascicule de recommandations FD P 18-011 (AFNOR, 2016a)

Agents agressif	Norme d'essai	Classe d'agressivité selon NF EN 206/CN:2014		
		XA1	XA2	XA3
Agressivité des eaux en fonction de leur concentration en agents agressifs et de leur pH : eaux stagnantes ou à faible courant, climat tempéré, pression normale				
CO_2 agressif (mg/l)	NF EN 13577 [a]	≥ 15 et ≤ 40	> 40 et ≤ 100	> 100 [b] jusqu'à saturation
SO_4^{--}	NF EN 196-2	≥ 200 et ≤ 600	> 600 et ≤ 3 000	> 3 000 et ≤ 6 000 [c]
Mg^{++} (mg/l)	NF EN ISO 7980	≥ 300 et ≤ 1 000	> 1 000 et ≤ 3 000	> 3 000 [b] jusqu'à saturation
NH_4^+ (mg/l)	ISO 7150-1 ou ISO 7150-2	≥ 15 et ≤ 30	> 30 et ≤ 60	> 60 et ≤ 100 [c d]
pH	NF T 90-008	≤ 6,5 et ≥ 5,5	< 5,5 et ≥ 4,5	> 4,5 et ≥ 4,0 [c]
TAC (mé/l) [e]	NF EN ISO 9963-1 et NF EN ISO 9963-2	≤ 1,0 et ≥ 0,4	< 0,4 et ≥ 0,1	< 0,1 [b]

a Il est également possible d'utiliser la méthode Legrand-Poirier décrite en [1].

b Une protection externe (enduits, revêtements) ou interne (imprégnation) est recommandée lorsque la concentration dépasse significativement la valeur seuil de la classe (Voir 7.1).

c Si le degré d'agressivité des solutions, des sols et des gaz présenté dans ce tableau dépasse les concentrations de la classe XA3, il est nécessaire de prévoir une protection externe (enduits, revêtements) ou interne (imprégnation).

d Lorsque la concentration massique en ions bicarbonate (HCO_3^-) est supérieure à la concentration en ions ammonium (NH_4^+), il n'est pas nécessaire de prévoir de protection et les dispositions de XA3 suffisent, indépendamment de la concentration en NH_4^+ (Voir 5.1.4.2).

e 1 mé/l = 50 mg/l d'équivalent $CaCO_3$ = 5 degré français = 2,8 degrés allemands.

Pour les milieux liquides, les types d'agents agressifs ou critères d'agressivité qui sont considérés sont les suivants : CO_2 agressif, SO_4^{2-}, Mg^{2+}, NH_4^+, pH et titre alcalimétrique complet (TAC).

D'après les limites figurant dans le tableau 1 du fascicule de documentation FD P 18-011 (Tableau IV - 3), le pH du milieu de la digestion anaérobie, les concentrations en CO_2 agressif, SO_4^{2-}, Mg^{2+} et le TAC, sont en deçà des valeurs de la classe XA1. La phase liquide des biodéchets étudiés dans cette thèse est donc considérée comme non agressive pour le béton du point de vue de ces agents agressifs. En revanche, la présence seule d'ammonium en solution dans des concentrations excédants 100 $mg.L^{-1}$ (ce qui est le cas pour toutes les expériences effectuées, voir Tableau IV - 2) suffit pour classifier le milieu liquide de la méthanisation comme un environnement chimiquement très agressif, XA3. On note d'ailleurs que la concentration dépasse significativement la valeur seuil de la classe, et que selon les notes *b* et *c* (Tableau IV - 3), une protection externe (enduits, revêtements) ou interne (imprégnation) devrait être prévue. Cependant, la note *d*, stipule de prendre en compte la concentration des ions bicarbonate HCO_3^-, qui est supérieure à la concentration en ammonium dans nos milieux (voir Tableau IV - 2). Il n'est donc pas nécessaire de prévoir de protections, et les dispositions XA3 suffisent.

On peut noter cependant que d'autres agents agressifs pour le béton, identifiés lors de la digestion anaérobie, ne sont pas pris en compte. Notons en outre, que dans ce milieu multi-composant, la mesure

du pH seule ne permet pas de rendre compte de l'agressivité du milieu où des concentrations en acides gras volatils de plusieurs grammes par litre sont relevées en conditions normales de fonctionnement, alors que le pH reste neutre. En condition de dysfonctionnement, le pH était particulièrement élevé dans les bioréacteurs contenant l'AAS alors même que des concentrations en AGV de 3 $g.L^{-1}$ étaient observées. Ces acides, et notamment l'acide acétique, sont responsables de la détérioration de la matrice cimentaire (Bertron & Duchesne, 2013; Pavlík, 1994).

Les ions phosphate sont présents également dans le milieu et ont une réactivité significative avec la matrice cimentaire, comme mis en évidence dans le milieu de la digestion anaérobie (Voegel, Durban, et al., 2019; Voegel et al., 2016) mais également dans d'autres contextes (Secco et al., 2015).

De plus, la digestion efficace d'un substrat traduit la présence d'une biomasse variée qui s'installe sous forme de biofilm directement au contact des matériaux, et croît en fonction de la charge de substrat à digérer. Ce mode de vie sessile semble intensifier la dégradation des matériaux cimentaires (Magniont et al., 2011).

3 RESULTATS

La Figure IV - 4 montre les aspects macroscopiques des échantillons avant l'immersion dans les biodéchets en digestion. Une fine couche de résine a été déposée pour permettre la détection de perte de matière s'il venait à s'en produire (la photographie de l'AAS a été prise avant le positionnement de la résine).

Figure IV - 4 : Echantillons de matériaux avant insertion dans la brisure de maïs en digestion – de gauche à droite : pâtes de CEM I, CEM III, CAC, MKAA et AAS

3.1 Etats de surface et modifications microstructurales

- Fumier bovin

La Figure IV - 5 présente l'état de surface des échantillons après le deuxième cycle et le cinquième cycle de digestion de fumier bovin. On observe qu'après deux cycles de digestion, la couleur des échantillons a changé et une fine couche biologique s'est déposée. Cette couche semble moins présente sur la pâte de MKAA. On note que l'échantillon de CAC présente un état de surface détérioré qui est probablement

dû à la préparation de l'échantillon (cure thermique à 70 °C) favorisant le séchage et une fine couche de surface de texture poudreuse et peu cohésive. Après 5 cycles, tous les matériaux sont recouverts d'une épaisse couche biologique noire.

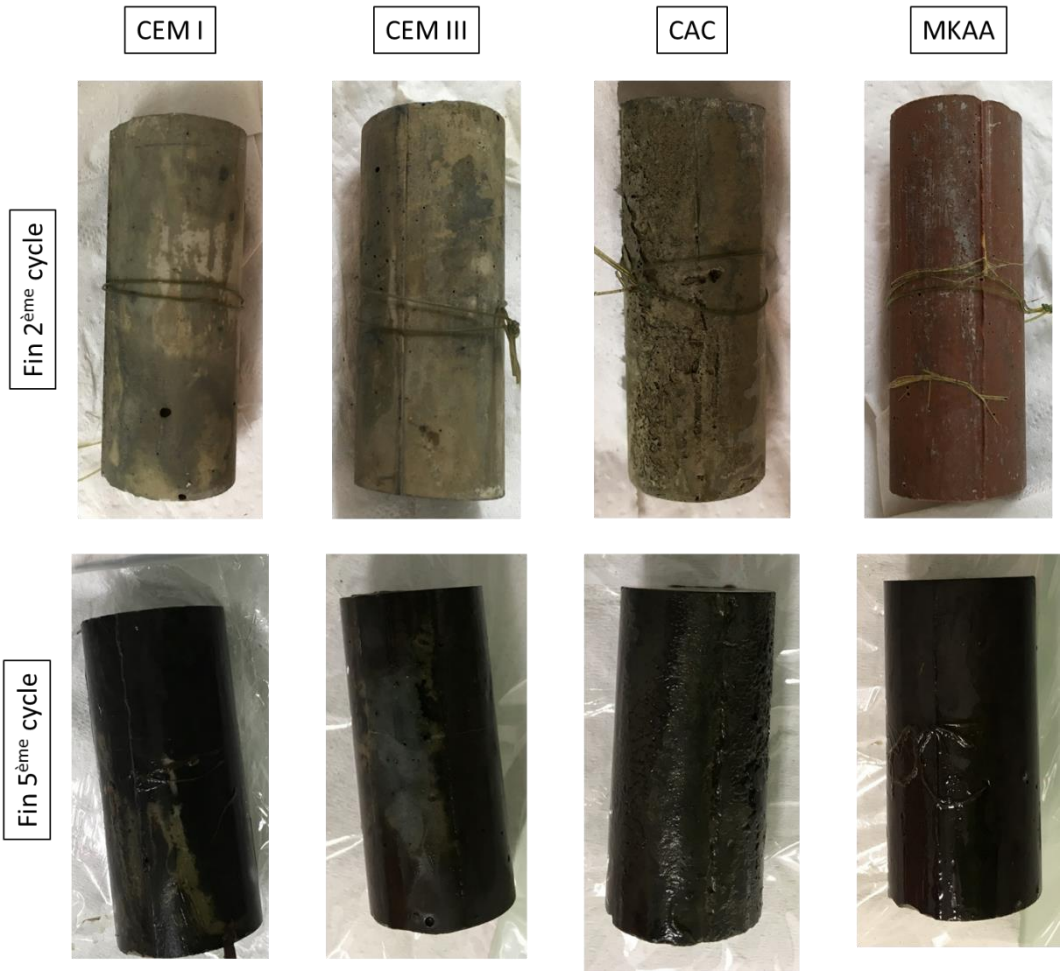


Figure IV - 5 : Echantillons de matériaux après le deuxième cycle et le cinquième cycle de digestion de fumier bovin

La Figure IV - 6 présente les images des échantillons obtenues par MEB en mode BSE après les troisième et cinquième cycles. Les surfaces en contact avec le déchet en digestion se situent en haut de l'image et les cœurs des échantillons sont en bas.

Les cœurs des échantillons montrent une densité élevée de grains anhydres résiduels (grains gris les plus clairs) alors que la couche extérieure, exposée au milieu agressif, montre des zones de gris plus foncé, correspondant à une diminution de la densité. La majorité des fissures observées sont probablement dues à la préparation de l'échantillon et à la nature plus fragile des zones externes. La pâte de CEM I montrait déjà une zone de plus faible densité après 3 cycles de digestion et une dissolution locale de la pâte a été observée après le 5ème cycle (en haut à droite de l'image). Cette dissolution pourrait être associée avec une concentration locale en acides élevée.

Après le 3ème cycle, les pâtes de CEM III et CAC ont montré d'importantes fissures qui seraient plutôt dues à la méthode de préparation des échantillons, et notamment au sciage qui a pu endommager les zones externes, fragilisées par l'attaque chimique. Après le 5ème cycle, ces fissures n'apparaissaient plus mais on observe une zone de plus faible densité sur les échantillons de CEM III et de CAC en partie extérieure.

La pâte de MKAA ne montre aucun signe de détérioration après 3 cycles et seule une fine couche externe, d'épaisseur de quelques dizaines de micromètres, présentant une plus faible densité, est observée après le 5ème cycle. Au cinquième cycle, les phases anhydres sont nettement moins visibles sur l'ensemble de la zone observée, du fait d'un contraste moins élevé par rapport à la pâte hydratée environnante, peut-être du fait d'une poursuite de l'hydratation du matériau pendant l'exposition.

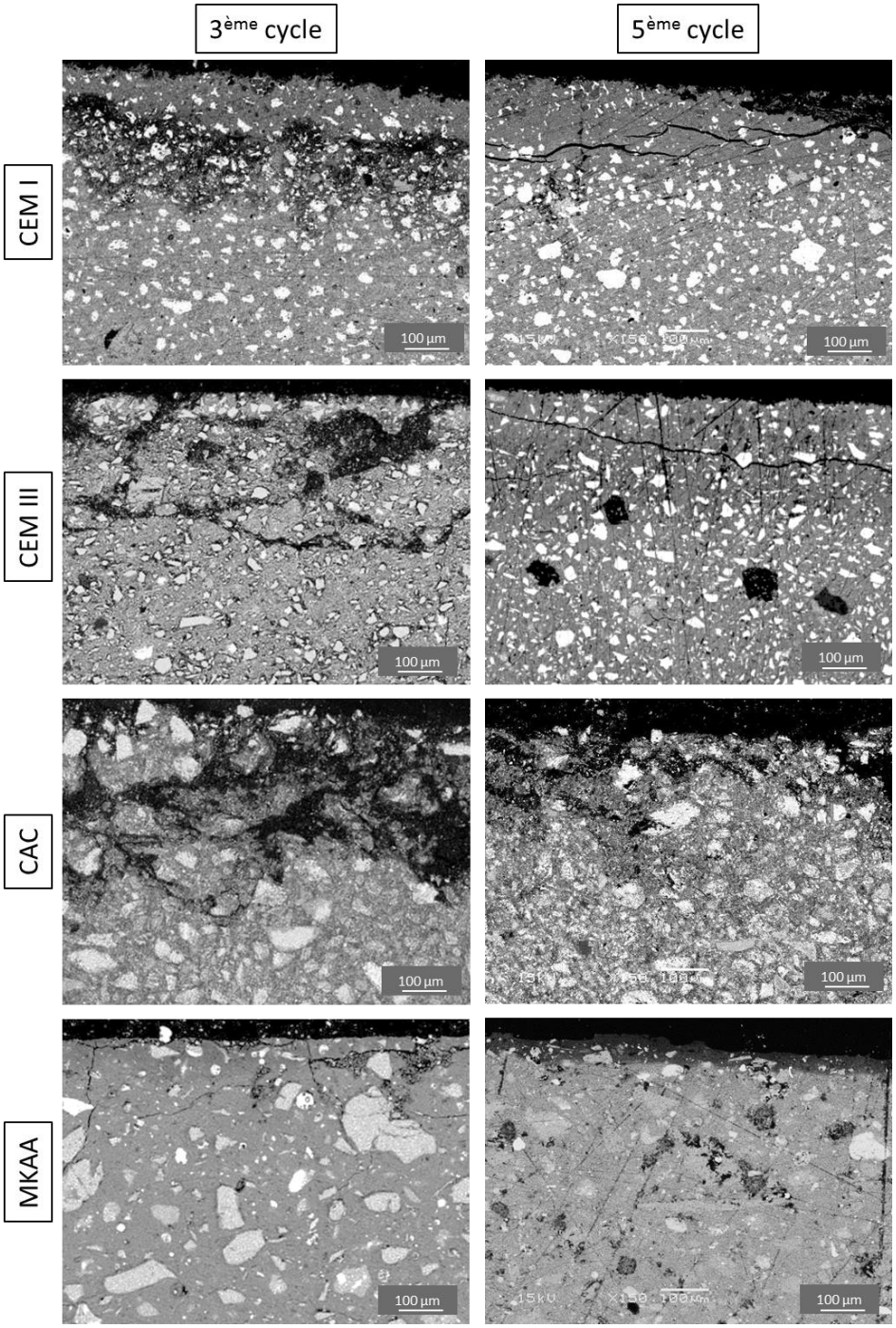


Figure IV - 6 : Observations des différentes pâtes par microscopie électronique à balayage en mode électrons rétrodiffusés, après les troisième et cinquième cycles de l'expérience avec fumier bovin – la surface en contact avec le déchet en digestion est en haut de l'image et le cœur de l'échantillon en bas

- Brisure de maïs

La Figure IV - 7 présente l'état de surface des échantillons après le deuxième cycle et le cinquième cycle de digestion de brisure de maïs. Après le deuxième cycle, on observe un changement de coloration assez léger des échantillons, à part pour l'AAS qui est entièrement recouvert d'une couche noire. Après cinq cycles de digestion, les échantillons de matériaux ne sont pas cette fois ci entièrement recouverts d'une couche biologique noire mais on remarque que les changements de couleur se sont accentués au cours de l'expérience avec un recouvrement qui semble plus homogène sur tous les échantillons. Une couche particulièrement épaisse et rugueuse est observée sur la partie supérieure de l'échantillon AAS (l'échantillon est horizontal lorsqu'il est immergé), recouvrant même la résine.

Figure IV - 7 : Echantillons de matériaux après le deuxième cycle et le cinquième cycle de digestion de brisure de maïs

La Figure IV - 8 (faibles grossissements, échelles différentes entre le 3ème cycle et le 5ème cycle) et la Figure IV - 9 (fort grossissement) présentent les observations des différentes pâtes étudiées par microscopie électronique à balayage en mode électrons rétrodiffusés, après le 3ème cycle et le 5ème cycle de digestion anaérobie de brisure de maïs.

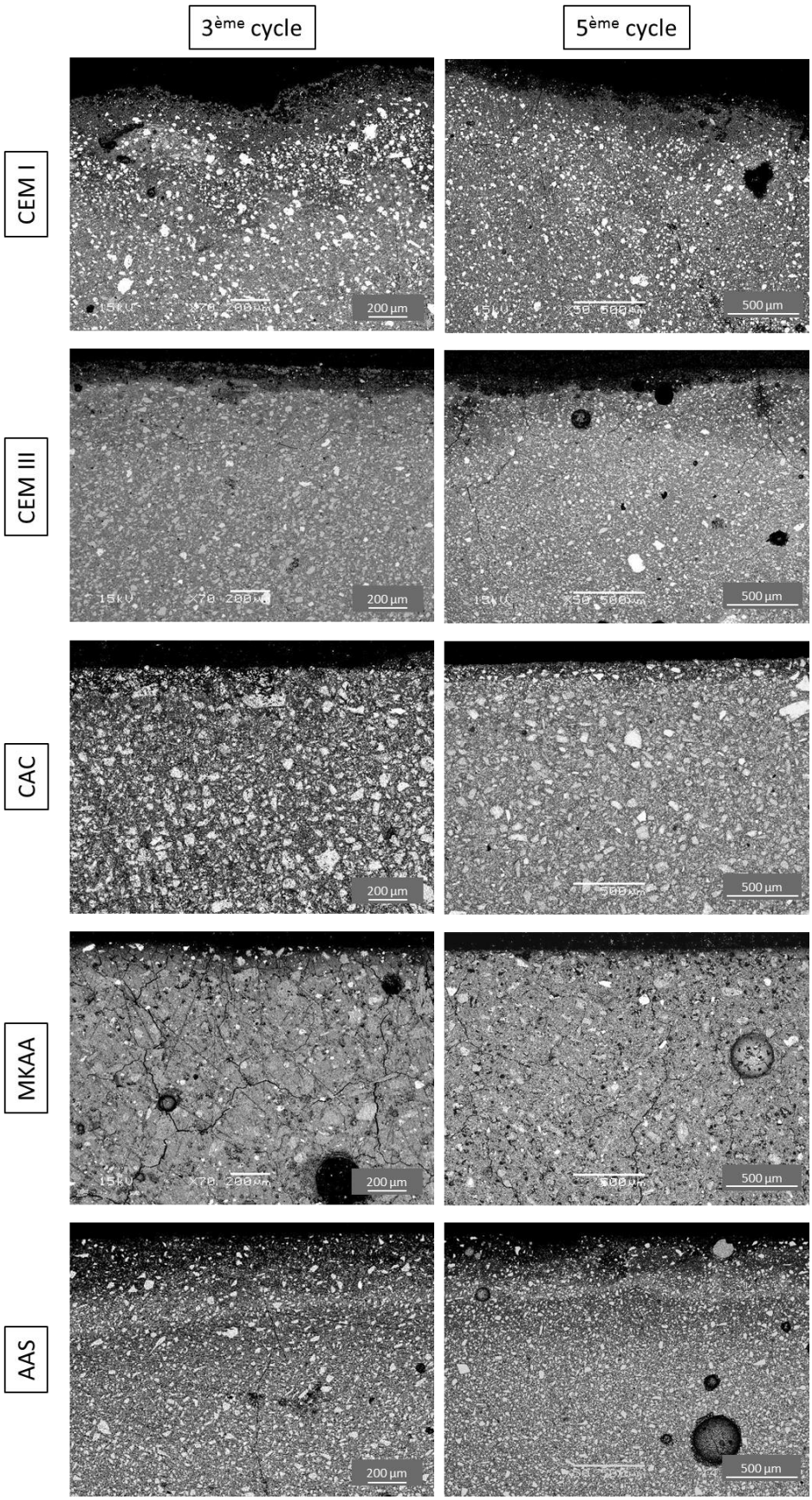


Figure IV - 8 : Observations à faibles grossissements des différentes pâtes par microscopie électronique à balayage en mode électrons rétrodiffusés, après les troisième et cinquième cycles de l'expérience avec brisure de maïs. La surface en contact avec le déchet en digestion est en haut de l'image et le cœur de l'échantillon en bas. Les images après le 3ème cycle et le 5ème cycle ne sont pas à la même échelle

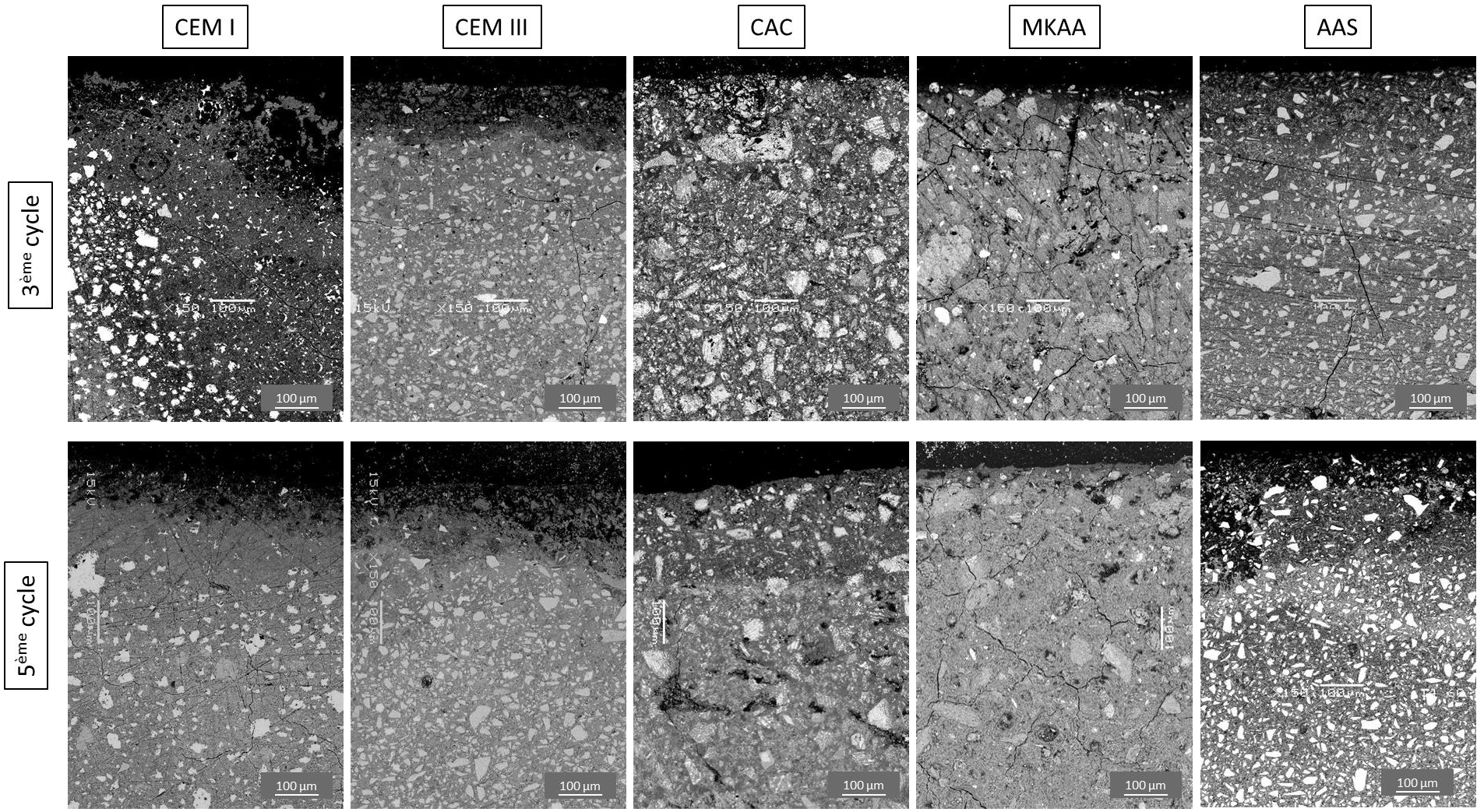


Figure IV - 9 : Observations à fort grossissement des différentes pâtes par microscopie électronique à balayage en mode électrons rétrodiffusés, après les troisième et cinquième cycles de l'expérience avec brisure de maïs – la surface en contact avec le déchet en digestion est en haut de l'image et le cœur de l'échantillon en bas

Après le 3ème cycle, les pâtes de CEM I et CEM III présentent déjà une zone extérieure significativement moins dense, où la majorité des phases anhydres sont dissoutes. De plus, la surface de l'échantillon de CEM I est très irrégulière, ce qui pourrait être le signe d'une dissolution spatialement hétérogène de la pâte due à l'attaque biochimique du milieu et une répartition ou activité du biofilm en surface inhomogène. La pâte de MKAA présente une fine couche extérieure de faible densité, et une microfissuration qui n'avait pas été observée jusqu'alors. Au troisième cycle, les anhydres du MKAA semblent moins visibles qu'après le 3ème cycle de digestion du fumier bovin (Figure IV - 6). Cela est probablement dû à la préparation de l'échantillon ou au réglage du contraste lors des observations.

Sur la pâte d'AAS, on peut observer plusieurs zones : (i) une première couche extérieure de très faible densité apparente mais où les grains anhydres de laitier sont toujours visibles comme dans l'étude de Khan et al. (2018) où des phases cristallines résiduelles de particules de laitier sont observées, (ii) une deuxième zone plus en profondeur où la densité est plus élevée, ce qui est probablement le signe de la précipitation de phases néoformées, (iii) une zone de faible densité et enfin (iv) le cœur sain, avec la présence d'une grande quantité d'anhydres et une densité plutôt élevée.

Au contraire des autres matériaux, la pâte de CAC ne présente pas de modifications microstructurales visibles après le troisième cycle.

Après le 5ème cycle, on retrouve les mêmes phénomènes déjà observés après 3 cycles, à savoir une zone extérieure de très faible densité pour le CEM I et le CEM III, avec une dissolution probable de la couche extérieure du CEM I. Une couche extérieure de faible densité est toujours visible sur la pâte de MKAA et on retrouve la zonation sur la pâte d'AAS. En revanche, après 5 cycles, on observe une modification de la pâte de CAC avec une zone extérieure de plus faible densité. Les profondeurs de ces couches n'ont pas significativement évolué avec l'avancée de l'expérience.

3.2 Modifications chimiques et minéralogiques – Fumier bovin

Dans cette partie, les modifications chimiques et minéralogiques des échantillons de pâte seront présentées en détail pour tous les matériaux (CEM I et CEM III ; CAC ; MKAA) pour l'échéance à moyen terme et l'échéance en fin d'expérience. Une figure de synthèse est présentée au §4.1 (Figure IV - 26, p.192).

3.2.1 CEM I et CEM III

- Résultats à moyen terme

Les profils de composition chimique des échantillons de CEM I et CEM III à moyen terme en fonction de la distance à la surface avec l'observation MEB du même échantillon en mode BSE sont présentés sur la Figure IV - 10 avec les diffractogrammes de rayons X. Des zonations ont été identifiées sur les deux échantillons et sont présentées sur les profils de composition chimique (zone 1 à 4).

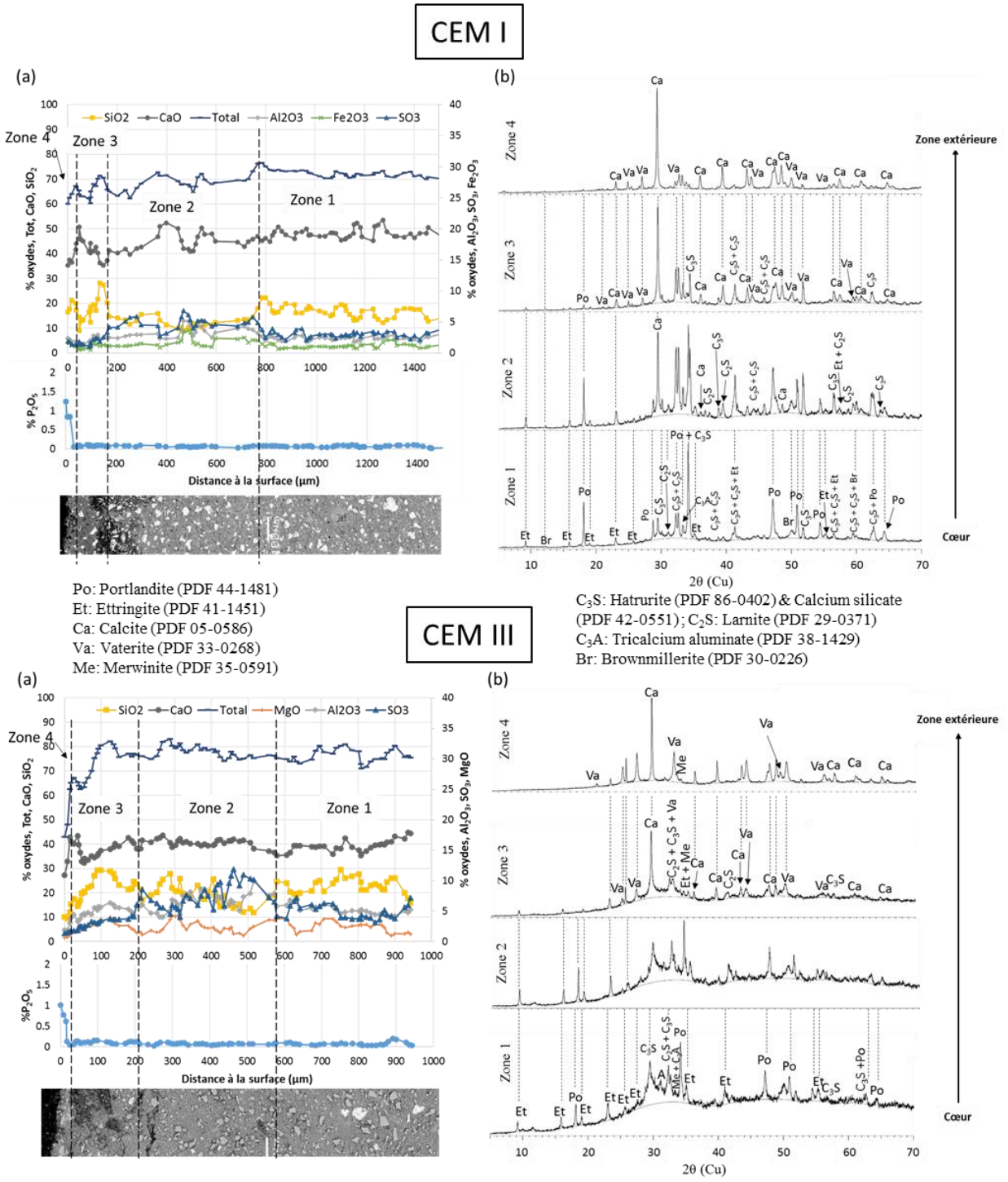


Figure IV - 10 : (a) Profils de composition chimique en fonction de la distance à la surface (EPMA) et observations MEB des sections polies en mode BSE & (b) analyses minéralogiques des pâtes de CEM I et CEM III à moyen terme – fumier bovin

Du cœur sain à la surface extérieure, la zonation des pâtes se présente comme suit :

La zone 1 correspond à la zone saine (C/S = 2,9 pour le CEM I et C/S = 2,5 pour le CEM III). Les images MEB montrent de la pâte de ciment non altérée où des grains anhydres blancs de haute densité sont entourés de pâte hydratée grise. Les pâtes sont principalement composées de calcium et de silicium avec des teneurs moindres en aluminium, soufre et fer. Les analyses minéralogiques montrent des pics

correspondant aux phases hydratées et aux phases anhydres : portlandite, ettringite, C_2S, C_3S et C_4AF et aussi merwinite C_3MS_2 pour la pâte de CEM III.

La zone 2 a une épaisseur de 400 µm et montre un léger enrichissement en soufre. La teneur relative en silicium diminue dans cette zone alors que celle de l'aluminium augmente. La légère intensification des pics d'ettringite dans cette zone suggère que, comme dans l'étude de Voegel et al. (2016), l'enrichissement en soufre pourrait provenir de la précipitation secondaire d'ettringite dans cette zone. Cette précipitation secondaire d'ettringite est classiquement observée dans les zones de transition des matrices cimentaires exposées à la lixiviation à cause de la diffusion des sulfates provenant de la zone altérée (Bertron, Duchesne, et al., 2005a; Faucon et al., 1998). Dans cette zone, la quantité totale d'oxydes reste constante.

La zone 3 a une épaisseur d'environ 200 µm pour la pâte de CEM I et 180 µm pour la pâte de CEM III. Elle est caractérisée par la diminution des teneurs en calcium et en soufre et la teneur totale en oxydes diminue en conséquence de la forte diminution du CaO. Dans cette zone, les images MEB montrent une densité très faible et une couche hétérogène. Les analyses DRX montrent la précipitation des carbonates de calcium calcite et vatérite, associée à une diminution de l'intensité des pics associés aux phases initiales. Cela suggère une combinaison de phénomènes de dissolution/précipitation.

La zone 4, d'environ 30 µm, est marquée par l'augmentation soudaine de la teneur en phosphore – de 0 à 1,25 % dans la pâte de CEM I et de 0 à 1 % pour la pâte de CEM III. Cette zone montre aussi la diminution des teneurs en CaO, SiO_2 et du total des oxydes. A moyen terme, les seules phases cristallisées restantes en surface sont les carbonates de calcium calcite et vatérite. On ne détecte aucune phase cristallisée contenant du phosphore. Les phases phosphoriques sont donc probablement précipitées sous forme de phases amorphes tels que le phosphate de calcium amorphe, précurseur de l'hydroxyapatite (Voegel et al., 2016).

- Résultats en fin d'expérience

Les profils de composition chimique des échantillons de CEM I et CEM III à la fin de l'expérience avec l'observation MEB du même échantillon sont présentés sur la Figure IV - 11 ainsi que les diffractogrammes de rayons X.

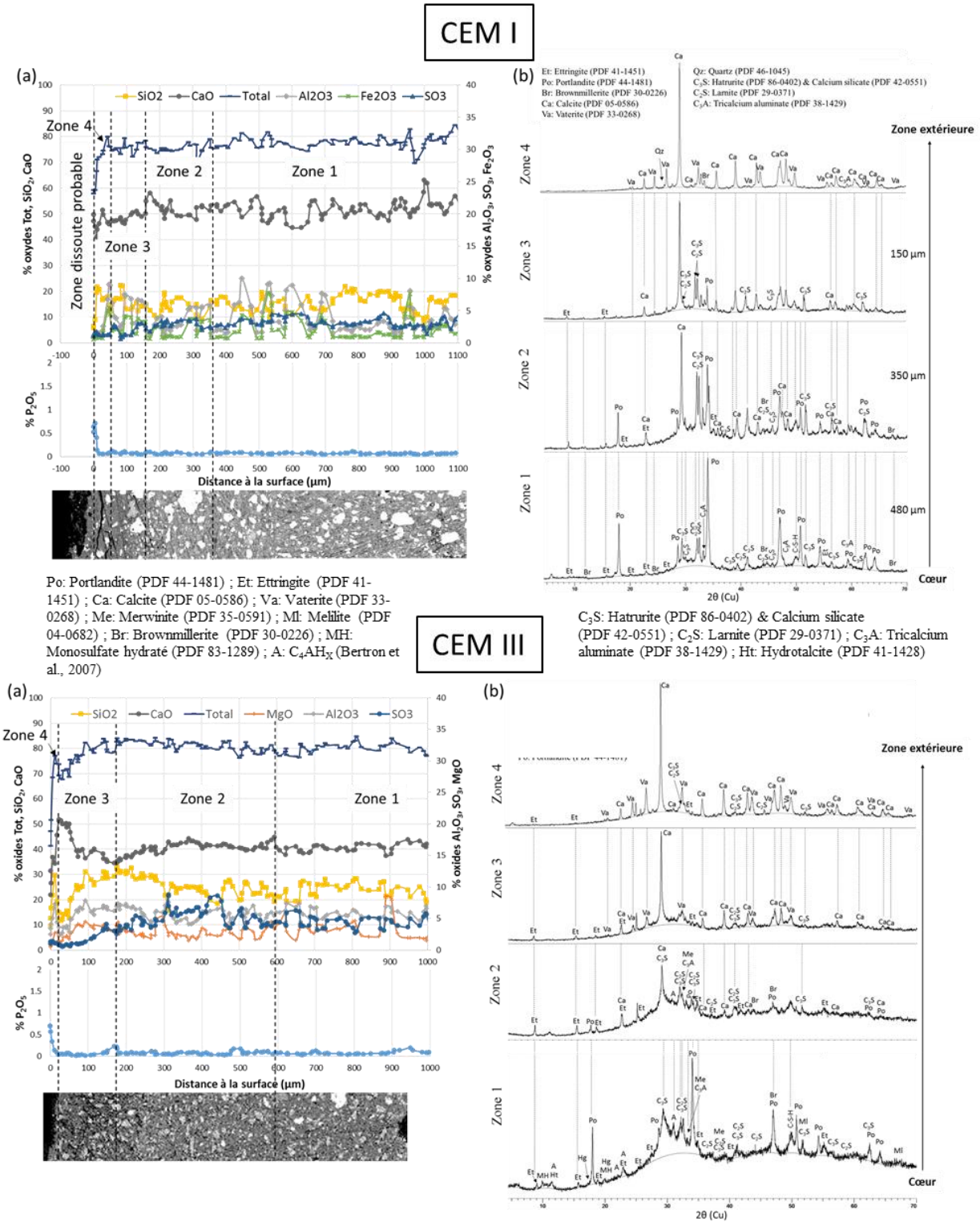


Figure IV - 11 : (a) Profils de composition chimique en fonction de la distance à la surface (EPMA) et observations MEB des sections polies en mode BSE & (b) analyses minéralogiques des pâtes de CEM I et CEM III à la fin de l'expérience – fumier bovin

Alors que les échantillons ont subi deux cycles supplémentaires de digestion anaérobie, le profil de composition chimique du CEM I ne montre pas de différence significative entre le cœur sain et l'extérieur. Pourtant, les images MEB montrent une dégradation de l'échantillon avec une perte de densité, des fissures, et la dissolution de grains anhydres au moins jusqu'à une profondeur de 500 µm. Ces observations et l'aspect de l'échantillon laissent penser qu'il y a eu une dissolution de la zone externe, probablement locale et sur une épaisseur d'environ 100 µm. Les analyses chimiques ne permettent pas de différencier les zones 1 à 4, les zones ont donc été établies en fonction des variations de la composition minéralogique. Le profil de composition chimique de l'échantillon de CEM III permet de délimiter la zone 2, de plus de 400 µm, où la teneur en soufre augmente. La zone 3, d'environ 150 µm d'épaisseur, montre la diminution de la teneur en soufre, en Al_2O_3, en SiO_2 et du total des oxydes, ainsi que l'augmentation de la teneur en CaO.

La zone 4 est visible sur les deux types d'échantillon grâce à l'augmentation significative de la teneur en phosphore de 0 % à 0,7 % associée à la diminution de la teneur totale en oxydes. Aucune phase cristalline contenant du phosphore n'est détectée. Cette zone est d'environ 40 µm pour l'échantillon de CEM I et 30 µm sur celui de CEM III.

Les analyses DRX montrent que les phases initiales sont graduellement et totalement dissoutes au profit des carbonates de calcium. Plus précisément, les différentes analyses effectuées à différentes profondeurs ont permis d'identifier la présence de calcite en profondeur (jusqu'à environ 350 µm) alors que la vatérite apparaît plus proche de la surface à environ 150 µm de profondeur.

La carbonatation intense du matériau a probablement réduit le phénomène d'enrichissement en soufre dans la zone de transition, qui n'est plus visible à cette échéance, et lissé la courbe du calcium par phénomène de dissolution et précipitation.

- Réactivité du magnésium

Dans le chapitre précédent, des concentrations de plusieurs dizaines de $mg.L^{-1}$ de Mg^{2+} ont été relevées en solution. Des cartographies EDS ont été acquises sur les zones externes des échantillons de pâtes de ciments exposées aux biodéchets, afin d'identifier une éventuelle réactivité de cet ion vis-à-vis des matrices cimentaires. Aucune modification n'a pu être observée sur les pâtes de CEM I, et cela quelle que soit l'échéance. En revanche, les pâtes de CEM III montrent des « nodules » riches en magnésium dans la partie extérieure de la pâte, et de faible densité en regard de la pâte environnante telle que mise en évidence par l'image en mode BSE (Figure IV - 12). Ces nodules sont observés à des profondeurs comprises entre 50 et 150 µm à la fin du 1er cycle et 150 et 250 µm à la fin du 5ème cycle. Ils n'étaient pas observés dans les échantillons témoins, ni dans des zones plus en profondeur des échantillons exposés.

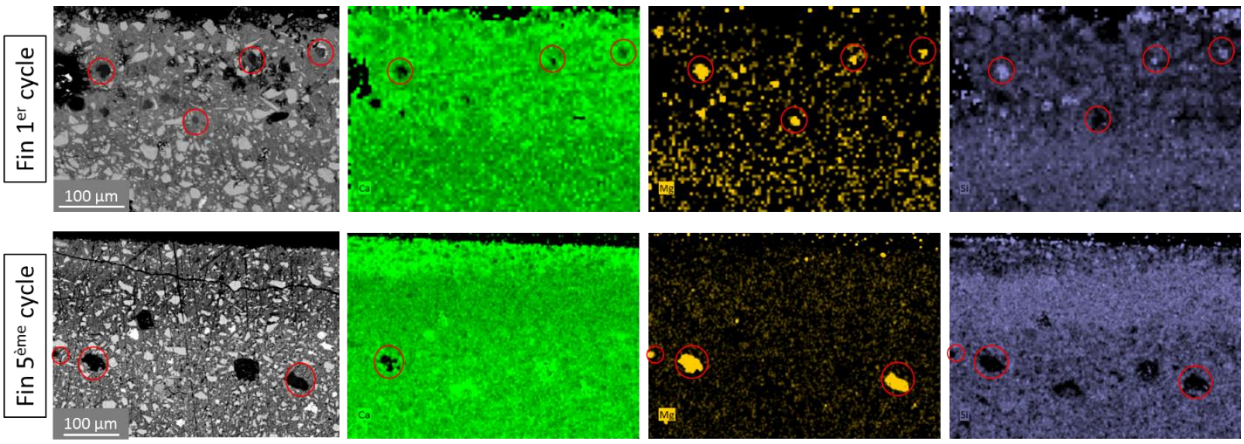


Figure IV - 12 : Nodules enrichis en magnésium dans la pâte de CEM III après le premier et le cinquième cycle de digestion – fumier bovin

3.2.2 CAC

- Résultats à moyen terme

La Figure IV - 13 présente les modifications structurales (MEB), chimiques (EPMA) et minéralogiques (DRX) de l'échantillon de CAC à moyen terme.

Après 3 cycles d'exposition au biodéchet, seules deux zones ont été identifiées grâce aux profils de composition chimique.

La zone 1 correspond à la zone saine de l'échantillon, et est principalement constituée de calcium et d'aluminium. Le cœur sain est composé de katoite (C_3AH_6), gibbsite (AH_3), gehlenite (C_2AS), mayenite ($C_{12}A_7$), C_2AH_8 et d'aluminate de calcium (CA).

La zone 2 montre une légère diminution de la teneur totale en oxydes, et se caractérise par la chute de la teneur en SiO_2. L'image MEB montre une densité plus faible dans cette zone. Cela pourrait être le résultat de phénomènes de dissolution et précipitation. L'analyse DRX montre la précipitation des carbonates de calcium, aragonite, vatérite et calcite, en surface et un enrichissement en CA et gehlenite quand on se rapproche de la surface, ce qui pourrait expliquer la teneur en calcium élevée et l'augmentation de la teneur en oxydes totale lorsqu'on se rapproche de la surface. La présence d'aragonite pourrait être due à la carbonatation de la katoite (Goñi & Guerrero, 2003). A ce stade de l'étude, les phases initiales cristallines sont toujours présentes en surface. Aucune phase cristalline ne contenant du phosphore n'est détectée.

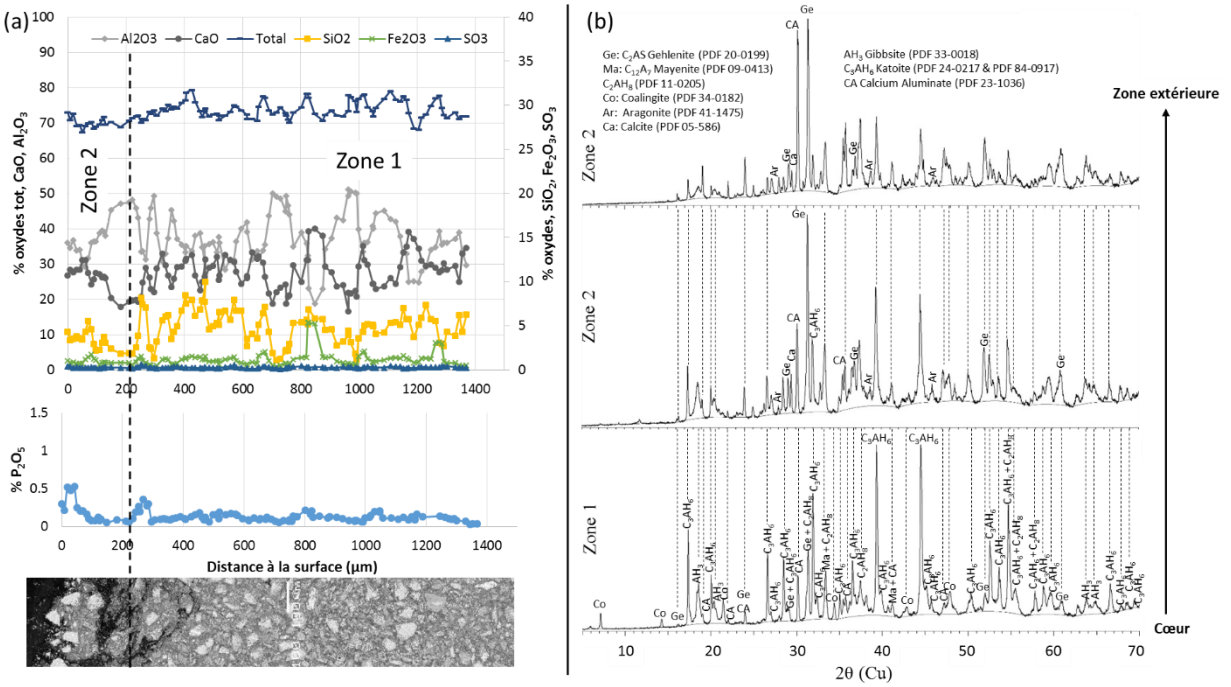


Figure IV - 13 : (a) Profils de composition chimique en fonction de la distance à la surface (EPMA) et observation MEB de la section polie en mode BSE & (b) analyses minéralogiques de la pâte de CAC à moyen terme – fumier bovin

- <u>Résultats en fin d'expérience</u>

Les profils de composition chimique de l'échantillon de CAC à la fin de l'expérience avec l'observation MEB du même échantillon sont présentés sur la Figure IV - 14 ainsi que les diffractogrammes de rayons X.

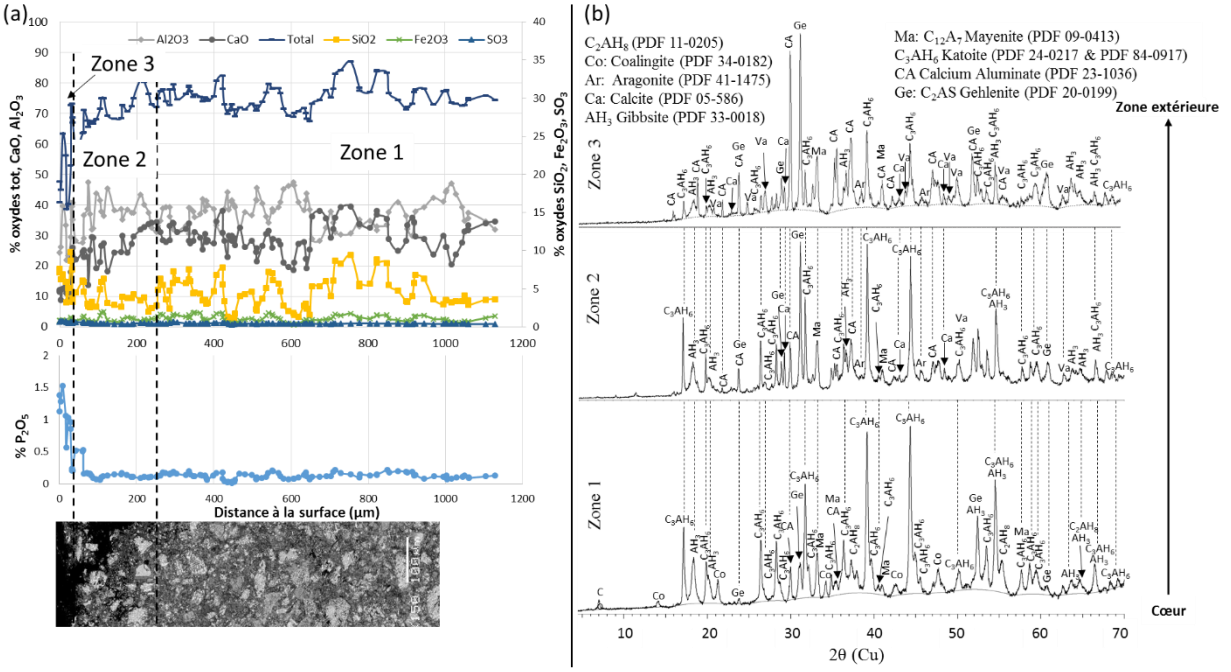


Figure IV - 14 : (a) Profils de composition chimique en fonction de la distance à la surface (EPMA) et observation MEB de la section polie en mode BSE & (b) analyses minéralogiques de la pâte de CAC à la fin de l'expérience – fumier bovin

Après le cinquième cycle, la zone 2 montre une diminution plus importante de la teneur totale en oxydes, avec la diminution des teneurs en calcium, aluminium et silicium. Grâce aux analyses DRX, les carbonates de calcium sont détectés plus en profondeur que l'échéance à moyen terme. La teneur en silicium augmente lorsqu'on se rapproche de la surface ce qui peut s'expliquer par la présence de gehlenite (C_2AS) en surface de l'échantillon. Une troisième zone d'une épaisseur de 30 µm est détectée, caractérisée par la présence du pic de phosphore avec une augmentation de 0 % à 1,5 %. Pour autant, aucune phase cristalline ne contenant du phosphore n'est détectée.

3.2.3 MKAA

Les profils de composition chimique du MKAA à moyen terme et à la fin de l'expérience ainsi que les analyses minéralogiques en fin d'expérience sont présentés sur la Figure IV - 15.

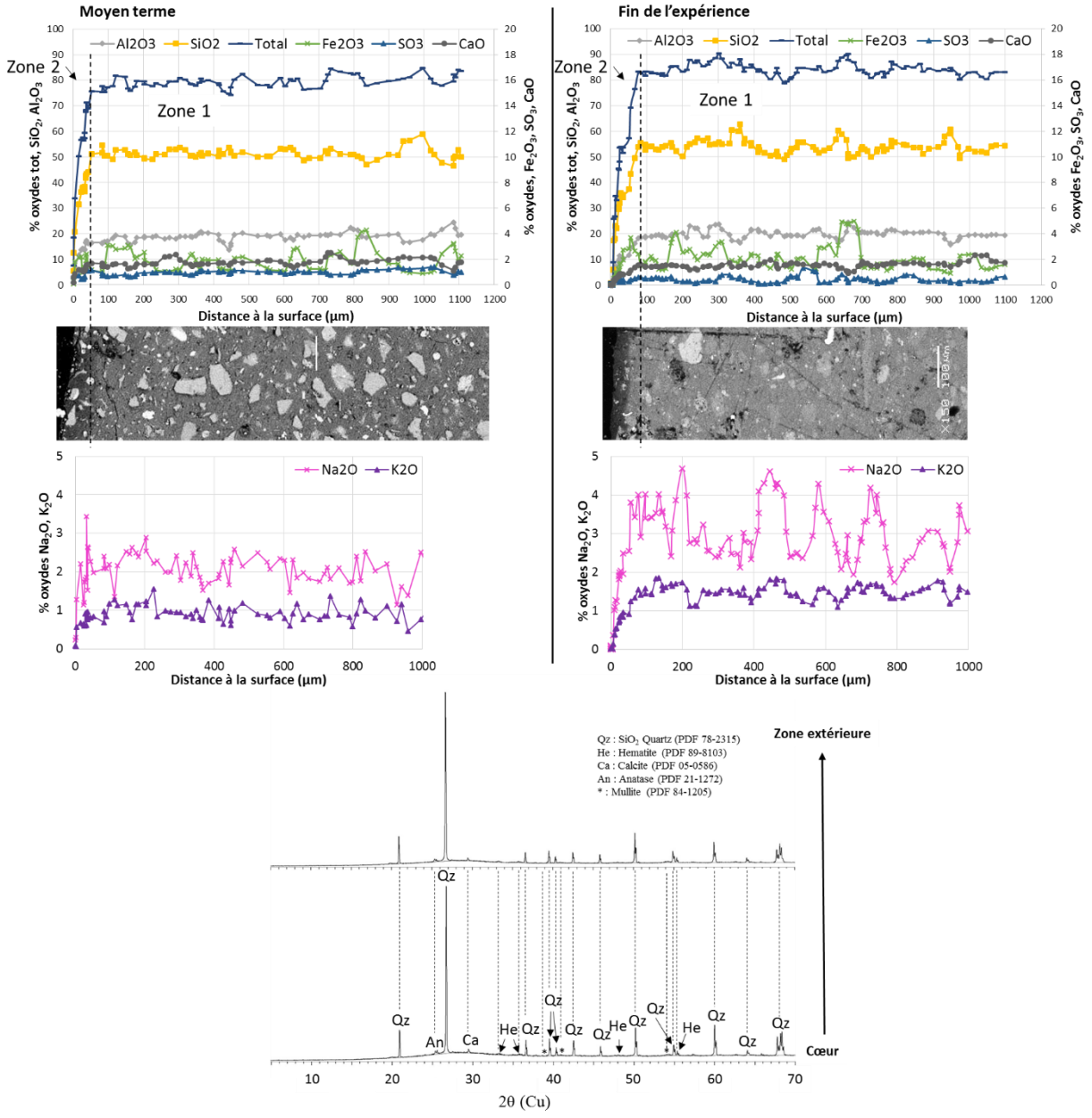


Figure IV - 15 : Profils de composition chimique en fonction de la distance à la surface (EPMA), observations MEB des sections polies en mode BSE et évolution de la teneur en Na_2O et K_2O (EPMA) à moyen terme et en fin d'expérience & analyses minéralogiques de la pâte de MKAA à la fin de l'expérience – fumier bovin

A tous les stades de l'expérience, l'échantillon de MKAA ne semble pas présenter de dégradation notable, à part sur une fine couche extérieure (50 µm après le 3ème cycle et 90 µm à la fin de l'expérience). Cette zone présente une chute de la teneur de tous les oxydes ainsi qu'une forte perte de densité, identifiée par un gris plus sombre sur l'image MEB. Aucun enrichissement en phosphate n'est observé.

Les analyses DRX de l'échantillon de MKAA étaient identiques après les troisième et cinquième cycles, et à toutes les profondeurs de l'échantillon. La phase cristalline majoritaire est le quartz (environ 45 %), mais on retrouve aussi les phases suivantes : hématite, calcite, anatase et mullite. Aucune modification minéralogique n'a pu être identifiée par analyses DRX. Il est probable que la nature principalement amorphe du matériau ne permette pas d'identifier toutes ses modifications minéralogiques.

On observe une diminution de la teneur en sodium et potassium uniquement dans la zone dissoute identifiée plus haut soit sur 50 et 90 µm respectivement à moyen terme et en fin d'expérience. Aucune accumulation de potassium n'est observée. Il faut noter cependant que ces analyses sont des analyses du solide, et ne tiennent pas compte de la composition de la solution porale, riche en alcalins. En revanche, il semblerait que le départ des alcalins de la solution porale n'ait pas déstabilisé les alcalins fixés au solide au-delà de la zone dégradée.

3.3 Modifications chimiques et minéralogiques – Brisure de maïs

Dans cette partie, les modifications chimiques et minéralogiques des échantillons de pâtes exposées au biodéchet brisure de maïs seront présentées en détail pour tous les matériaux (CEM I ; CEM III ; AAS ; CAC ; MKAA) pour l'échéance à moyen terme et l'échéance en fin d'expérience. Une figure de synthèse est présentée au §4.1 (Figure IV - 27, p.193).

3.3.1 CEM I

- Résultats à moyen terme

La Figure IV - 16 présente (a) le profil de composition chimique de la pâte de CEM I à moyen terme associée à une image MEB ainsi que (b) les analyses minéralogiques de la pâte en fonction de la profondeur. Afin d'être cohérent entre les différents échantillons de CEM I, CEM III et AAS qui présentent des mécanismes similaires mais avec des intensités différentes, des lettres (A à E) ont été utilisées pour établir la zonation. Ainsi, chaque zone correspond à un phénomène identifié. La zonation se présente comme suit pour cet échantillon :

La zone A correspond à la zone saine (C/S = 2,9). La pâte est principalement composée de calcium, avec des phases cristallisées classiquement rencontrées pour une pâte de CEM I saine (portlandite, ettringite, brownmillerite, C_3S, C_2S, C_3A). L'image MEB montre une matrice dense avec la présence de grains anhydres résiduels. Même si aucune modification chimique ou minéralogique n'est détectée, on observe cependant sur l'image MEB une pâte de faible densité (apparaissant plus foncée sur l'image) entre 400 et 1000 µm et la précipitation de calcite ($CaCO_3$) aux dépens de la portlandite (CH) sur le diffractogramme à 660 µm de profondeur.

La zone B (C/S = 3,1) est marquée par la diminution de la teneur totale en oxydes sur 400 µm, associée à la diminution des taux de CaO et de SiO_2. Dans cette zone, la pâte est principalement constituée de carbonates de calcium, calcite et vatérite, associés aux anhydres C_3S et C_3A.

La zone E, de 200 µm, est marquée par la chute de la teneur totale en oxydes, associée à la chute des teneurs en CaO, SiO_2, Al_2O_3 et SO_3. Les variations importantes des teneurs en oxydes dans cette zone sont

le signe d'une composition très hétérogène. En effet, l'image MEB montre une zone globalement de faible densité, avec des variations de la nuance de gris et donc de la densité au sein même de la zone. Cette zone est aussi le siège de l'augmentation de la teneur en P_2O_5, qui passe de 0 % à 1,76 %. Aucune phase cristallisée contenant du phosphore n'est détectée. D'un point de vue minéralogique, cette zone serait composée principalement de calcite et vatérite mais on observe aussi de la brownmillerite alors même que la plupart des autres grains anhydres ont été dissous.

Aucun enrichissement local en magnésium n'a été observé grâce aux cartographies EDS ou aux pointés EPMA.

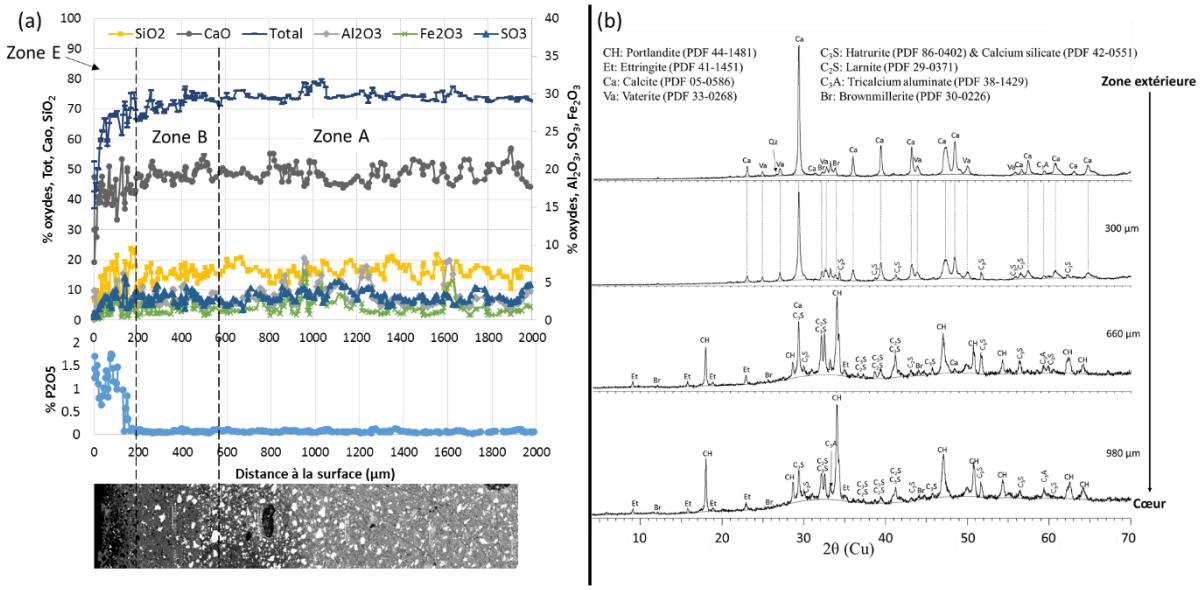


Figure IV - 16 : (a) Profils de composition chimique en fonction de la distance à la surface (EPMA) et observation MEB de la section polie en mode BSE & (b) analyses minéralogiques de la pâte de CEM I à moyen terme – brisure de maïs

- <u>Résultats en fin d'expérience</u>

La Figure IV - 17 présente les modifications microstructurales (MEB), chimiques (EPMA) et minéralogiques (DRX) de la pâte de CEM I à la fin de l'expérience avec la brisure de maïs. Une zonation a été établie sur la base des modifications chimiques de l'échantillon.

La zone A correspond à la zone saine (C/S = 3,0), avec une composition chimique et minéralogique habituellement rencontrée pour une pâte de CEM I. Elle apparaît à partir d'environ 600 µm de profondeur, comme lors des observations en milieu d'expérience.

La zone B (C/S = 3,1), d'environ 280 µm, est marquée par la diminution de la teneur totale en oxydes, associée à la diminution de la teneur en CaO. Cette zone est le siège de la précipitation de calcite et vatérite (en faible proportion). La microstructure de cette zone ne semble pas différente de la pâte saine.

La zone D (C/S = 3,0), d'une épaisseur d'environ 150 µm montre à la fois la stabilisation des teneurs en oxydes totale et en calcium, et la dissolution totale du SO_3 dont la teneur tombe à 0 %. On observe aussi sur l'image MEB une structure moins dense, avec une dissolution des grains anhydres. La portlandite est totalement dissoute dans cette zone au profit des carbonates de calcium calcite et vatérite. On retrouve encore, la brownmillerite, le C_3S et le C_2S.

La zone E, qui est la zone extérieure de 150 µm environ, montre un enrichissement en phosphore de 0 % à 1,4 % et la chute importante du la teneur totale en oxydes et particulièrement de la teneur en calcium. Les teneurs en aluminium et silicium augmentent de manière relative sur les micromètres les plus extérieurs, qui s'apparenteraient donc à un gel silico-alumineux. D'un point de vue minéralogique, les carbonates de calcium calcite et vatérite sont les phases principalement cristallisées même si la brownmillerite persiste.

A nouveau, aucun enrichissement local en magnésium n'a été observé.

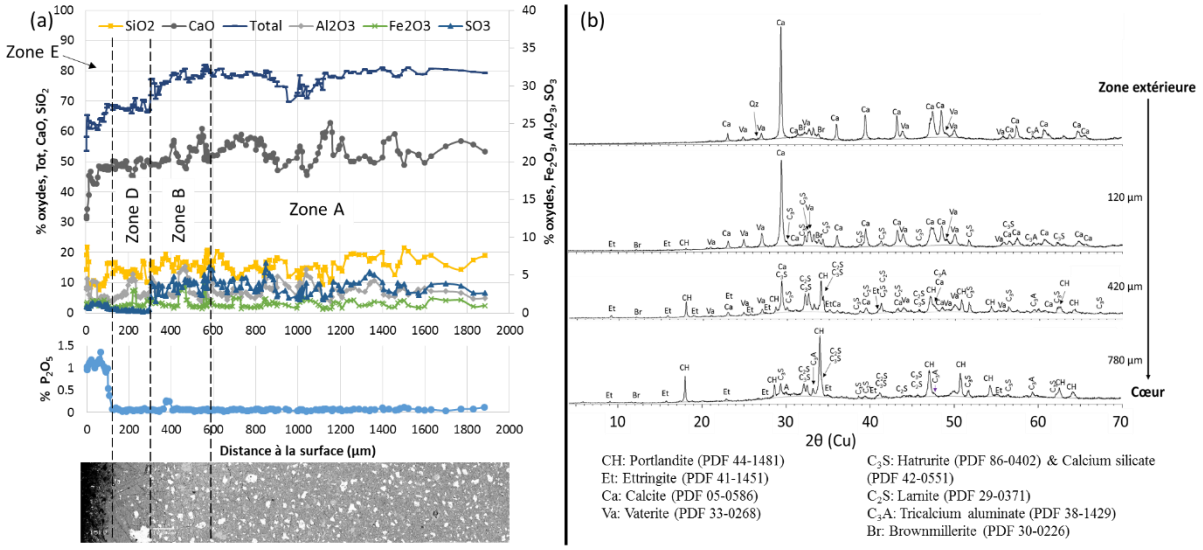


Figure IV - 17 : (a) Profils de composition chimique en fonction de la distance à la surface (EPMA) et observation MEB de la section polie en mode BSE & (b) analyses minéralogiques de la pâte de CEM I à la fin de l'expérience – brisure de maïs

3.3.2 CEM III

- <u>Résultats à moyen terme</u>

La Figure IV - 18 présente les analyses du solide de la pâte de CEM III en milieu d'expérience (brisure de maïs). La zonation établie est la suivante :

La zone A correspond à la zone saine (C/S = 1,65). Elle est principalement composée de calcium avec de nombreuses phases anhydres ou hydratées (portlandite, ettringite, hydrotalcite, merwinite, C_3S, C_2S, C_3A, C_4AH_x).

La zone B (C/S = 1,8), d'environ 150 µm, est le siège de la diminution du total des oxydes, associée à la diminution importante de la teneur en SO_3 (de 5,5 % à 1,6 %) mais aussi à la diminution de la teneur en calcium. D'un point de vue structural et minéralogique, aucune modification n'est observée.

Dans la zone D (130 µm) (C/S = 1,7), les teneurs en oxydes sont stables, avec une teneur en SO_3 faible. La structure de la pâte semble légèrement moins dense et les diffractogrammes DRX montrent la précipitation des carbonates de calcium calcite et vatérite, la présence d'ettringite et la diminution des pics de portlandite.

Enfin, les 200 µm extérieurs forment la zone E, où une diminution importante de la densité de la pâte de CEM III (plus foncée sur l'image MEB) est observée. Elle est associée à la diminution de la teneur totale en oxydes et la diminution de chacun des oxydes. A nouveau, des grandes variations de composition sont

observées ainsi que l'augmentation significative de la teneur en P_2O_5 (de 0 % à 1,5 %). On ne détecte aucune phase cristallisée contenant du phosphore.

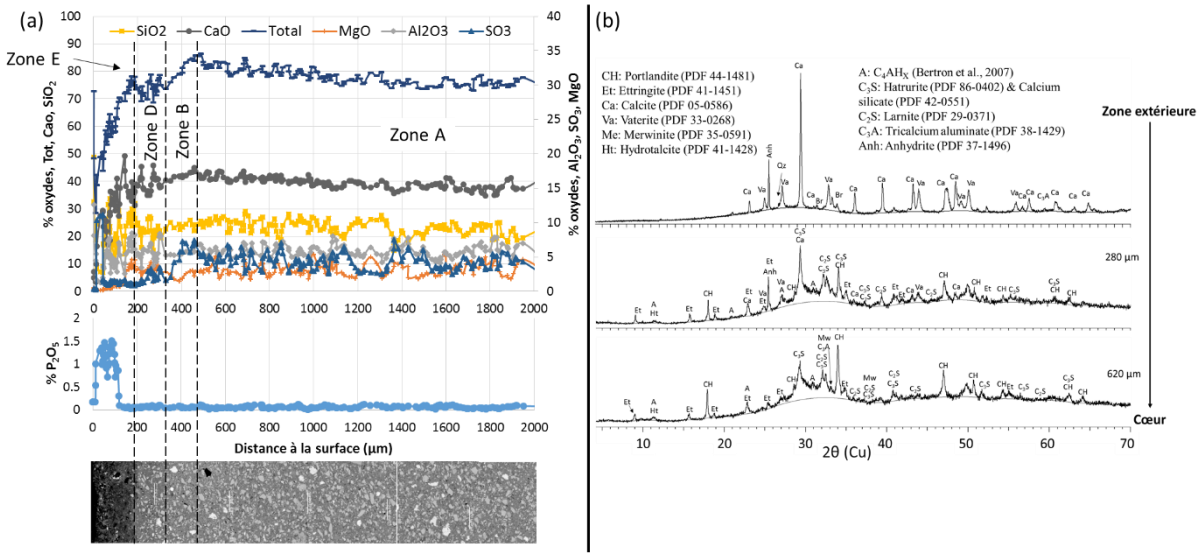


Figure IV - 18 : (a) Profils de composition chimique en fonction de la distance à la surface (EPMA) et observation MEB de la section polie en mode BSE & (b) analyses minéralogiques de la pâte de CEM III à moyen terme – brisure de maïs

- <u>Résultats en fin d'expérience</u>

La Figure IV - 19 présente les résultats des analyses de l'échantillon de pâte de CEM III après 5 cycles d'immersion dans la brisure de maïs inoculée. Les modifications chimiques de l'échantillon en fonction de la profondeur ont permis d'établir une zonation comme suit.

La zone A correspond au cœur sain (C/S = 1,75), avec une composition classique pour une pâte de CEM III.

La zone B (C/S = 1,6) fait plus de 600 µm d'épaisseur et est le siège d'une décalcification progressive associée à un léger enrichissement en soufre. La teneur totale en oxydes varie peu et la teneur en SiO_2 augmente de manière relative. D'un point de vue minéralogique, seules quelques différences d'intensité des pics ont été observées entre le cœur sain et cette zone.

Dans la zone C (C/S = 1,65), d'une épaisseur de 290 µm, la teneur en calcium augmente de 26 % à 38 % alors que la teneur en SO_3 diminue de 4 % à 1 %. Relativement, la teneur en silicium diminue. Les grandes variations de la composition ainsi que la composition minéralogique indiquent que cette zone est le siège de phénomènes de dissolution/précipitation. La microstructure du matériau ne semble pas significativement modifiée même si des zones de densité moindres sont observées.

La zone D (C/S = 1,7) est une zone intermédiaire d'environ 150 µm, où les teneurs en CaO, SiO_2 et Al_2O_3 varient peu, ainsi que la teneur totale en oxydes. Il n'y a presque plus de SO_3 dans cette zone, mais on observe un enrichissement en P_2O_5 de 0 % à 0,7 %. Cette zone présente une densité plus faible que la pâte saine, avec une dissolution des grains anhydres. Elle est principalement constituée des carbonates de calcium vatérite et calcite.

La zone E, de 120 µm, montre un enrichissement en phosphore de 0,1 % à 2,2 % et une forte décalcification de 40 % à 20 %. La teneur totale en oxydes et la densité de la pâte, diminuent significativement. La calcite et la vatérite sont les phases les plus présentes en extrême surface mais le

matériau semble plus amorphe en profondeur (0,08 mm) avec une intensité des pics bien moindre. L'ettringite, la brownmillerite et les silicates de calcium sont encore présents en faible quantité à 0,08 mm de profondeur. Aucune phase contenant du phosphore n'est détectée.

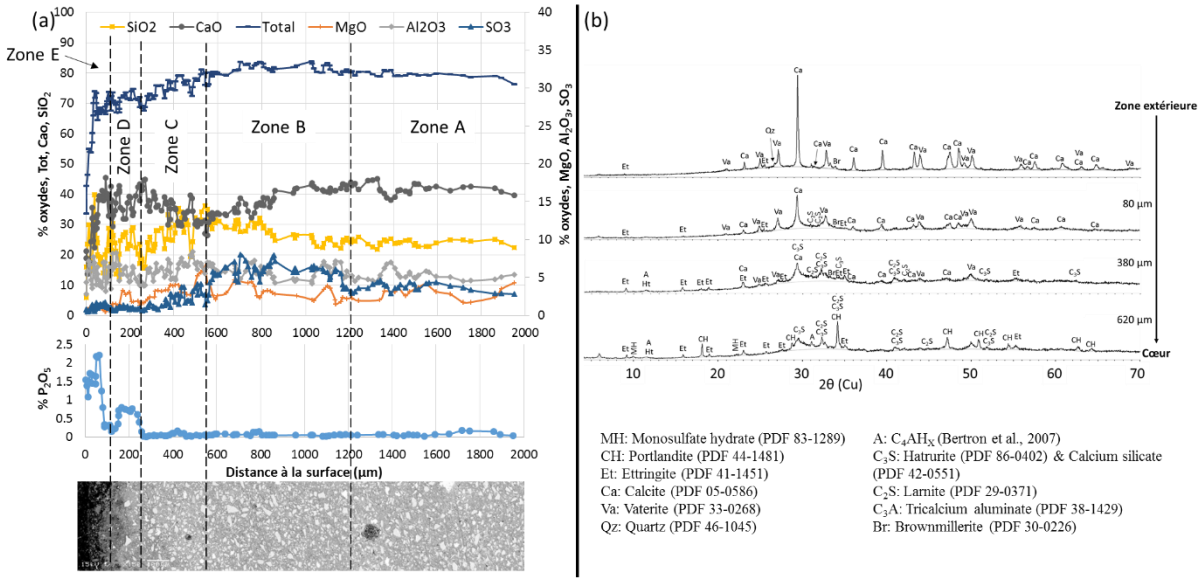


Figure IV - 19 : (a) Profils de composition chimique en fonction de la distance à la surface (EPMA) et observation MEB de la section polie en mode BSE & (b) analyses minéralogiques de la pâte de CEM III à la fin de l'expérience – brisure de maïs

- <u>Réactivité du magnésium</u>

Les concentrations en magnésium dans le milieu étaient similaires dans la brisure de maïs en digestion et dans le fumier bovin en digestion. Pourtant, les occurrences d'enrichissement en Mg sont beaucoup moins fréquentes que pour le CEM III exposé au fumier bovin, comme le montre la Figure IV - 20. Aucun enrichissement n'a d'ailleurs pu être observé sur les échantillons prélevés après le cinquième cycle. Pour cette raison, les cartographies du cinquième cycle ne sont pas présentées ici.

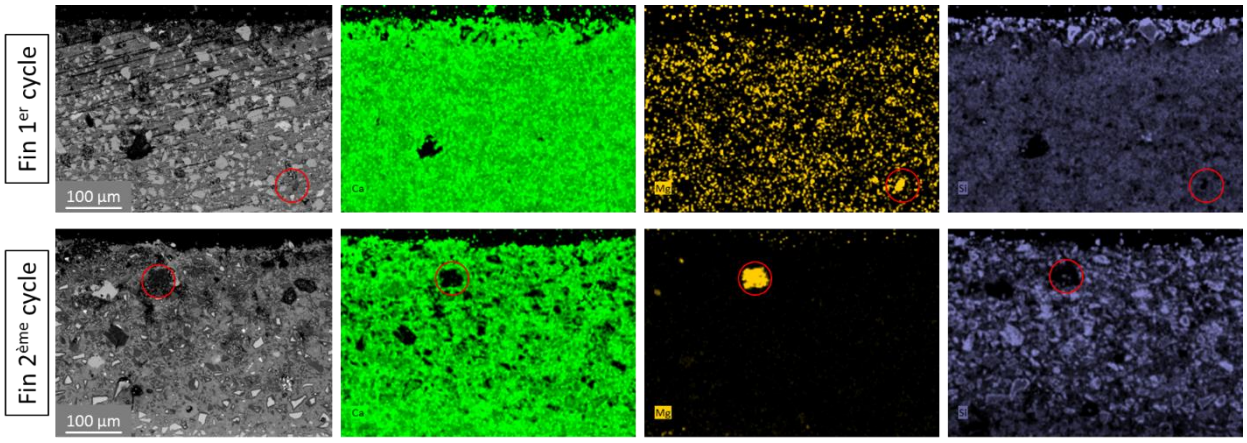


Figure IV - 20 : Nodules enrichis en magnésium dans la pâte de CEM III après le premier et le deuxième cycle de digestion – brisure de maïs

Sur la Figure IV - 20, on observe des zones enrichies en magnésium dans la partie extérieure de la pâte, et l'image BSE met en évidence une faible densité au regard de la zone environnante. Ces nodules sont relativement plus riches en magnésium qu'en silicium, et pourraient être associés à des M-S-H.

3.3.3 AAS

La pâte d'AAS a uniquement été testée lors de l'expérience avec la brisure de maïs.

- Résultats à moyen terme

La Figure IV - 21 présente les modifications structurales, chimiques et minéralogiques de la pâte d'AAS à moyen terme de l'expérience avec la brisure de maïs. Les profils de modifications chimiques ont permis d'identifier plusieurs zones (de A à E).

- La zone A correspond au cœur sain, la calcite y est la principale phase cristallisée avec l'hydrotalcite, la tobermorite et les C-S-H. Comme dans l'étude de Voegel (2017), les teneurs en CaO et SiO_2 sont équivalentes (environ 25 – 35 %), soit un rapport C/S voisin de 1 correspondant aux phases hydratées C-S-H principalement présentes dans les liants alcali-activés (Shi et al., 2006). On retrouve des phases aluminosilicates de calcium alcalines amorphes (C-(N)-A-S-H) qui résultent de l'activation du laitier : ce gel amorphe est formé des principaux constituants apportant la résistance mécanique à la microstructure, ils sont représentés par de légères bosses à 25 et 35° (Khan et al., 2018). La part d'oxydes analysée est d'environ 75 %. On observe cependant une chute importante de la teneur en sodium dans cette zone, considérée comme saine.
- La zone B, qui commence à environ 900 µm de profondeur, est marquée par l'amorçage de la décalcification (de 33 à 25 %), associé à une augmentation des teneurs relatives en aluminium, silicium et magnésium. Dans cette zone, on détecte de la vatérite et du monohydrotalcite en plus des phases initialement présentes. La diminution de la teneur en sodium continue dans cette zone.
- La zone C fait 200 µm et montre la diminution de la teneur en oxydes totale (de 69 à 63 %), avec la diminution des teneurs en aluminium, silicium, sodium et magnésium ainsi que l'augmentation de la teneur en calcium (de 25 à 38 %) et potassium. Cette zone ne présente pas de modification minéralogique importante par rapport à la précédente mais montre une densité légèrement plus importante : elle est probablement le siège d'une précipitation de carbonates de calcium.
- La zone D d'environ 200 µm est une zone de transition où les teneurs en CaO, SiO_2, Al_2O_3 et teneur totale en oxydes varient peu. La densité de cette zone semble légèrement plus faible, et on y observe un enrichissement en P_2O_5 (de 0,3 à 1,3 %). On observe un enrichissement important en sodium et en potassium dans cette zone. D'après les analyses du milieu (voir chapitre III, Tableau III - 9) le sodium serait essentiellement d'origine endogène, alors que le potassium pourrait être d'origine endogène et exogène.
- Enfin, la zone E, de 180 µm, présente une faible densité avec la diminution des teneurs de tous les oxydes, et un enrichissement important en phosphore (jusqu'à 2,8 % de P_2O_5). La surface extérieure est principalement composée de calcite et vatérite. Aucune phase cristalline contenant du phosphore n'est détectée. Les teneurs en sodium et potassium restent élevées dans cette zone, et diminuent fortement à l'approche de la surface.

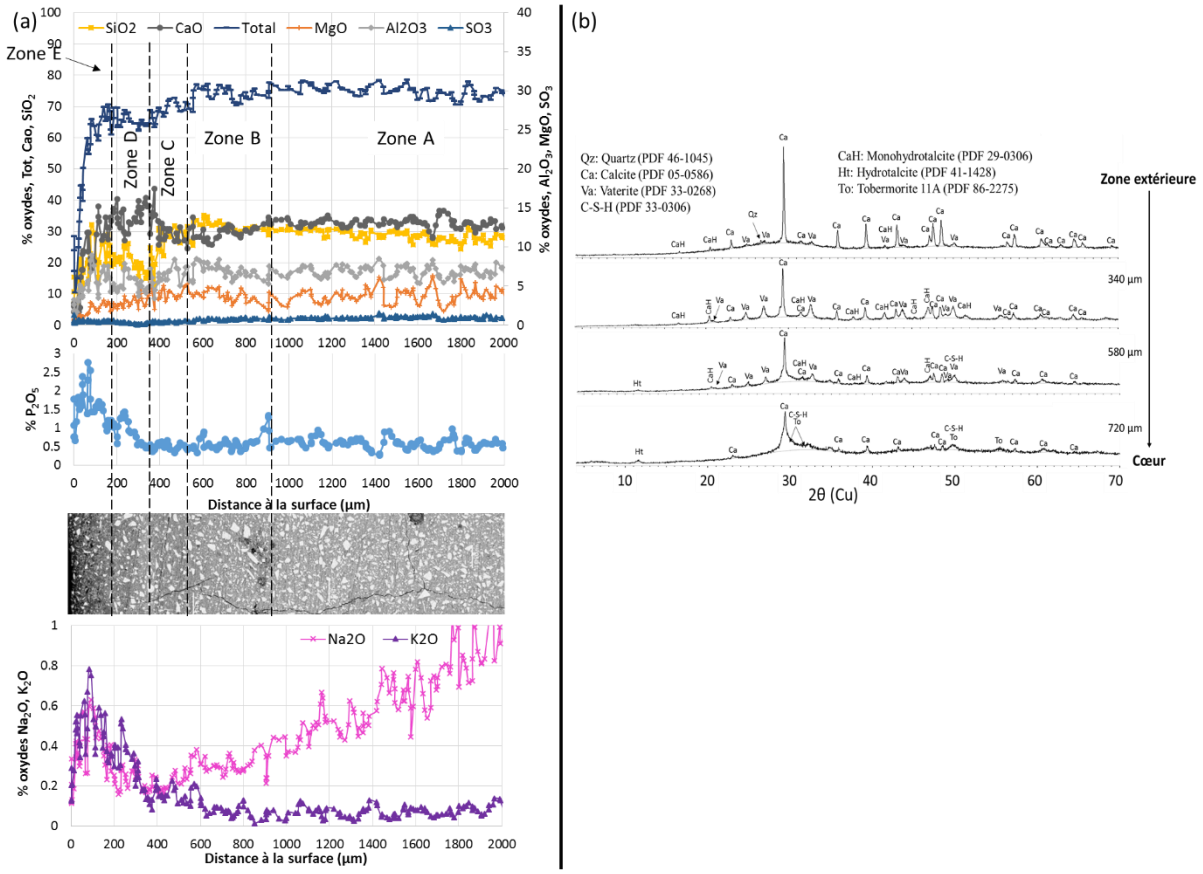


Figure IV - 21 : (a) Profils de composition chimique en fonction de la distance à la surface (EPMA), observation MEB de la section polie en mode BSE et évolution de la teneur en Na_2O et K_2O (EPMA) & (b) analyses minéralogiques de la pâte d'AAS à moyen terme – brisure de maïs

- <u>Résultats en fin de l'expérience</u>

La Figure IV - 22 présente les modifications structurales (MEB), chimiques (EPMA) et minéralogiques (DRX) de la pâte d'AAS après 5 cycles de digestion anaérobie de brisure de maïs.

Cinq zones (de A à E) ont pu être identifiées grâce aux modifications chimiques et structurales.

La zone saine (zone A) est observée à 980 µm de profondeur. Après cela, la zone B, de 530 µm d'épaisseur, ne présente pas de modification minéralogique significative mais est le siège de la décalcification de la matrice (de 32 à 26 %). On observe d'ailleurs une pâte légèrement plus foncée sur l'image MEB, signe d'une plus faible densité. La zone C, d'une épaisseur de 190 µm, présente une densification de la matrice, associée à une hausse de la teneur en calcium importante (de 26 à 36 %) et probablement une précipitation de carbonates de calcium. Sur environ 200 µm (zone D), la densité de la pâte est bien plus faible, les teneurs en calcium, aluminium et silicium restent stables alors qu'on observe la diminution de la teneur en MgO (de 5 à 2 %) et un enrichissement en phosphore (jusqu'à 1,9 %). La pâte y est principalement constituée de carbonates de calcium. Les 100 µm externes (zone E) sont très peu denses et on y observe la diminution de la teneur de tous les oxydes ainsi qu'un enrichissement plus important en phosphore, dont la teneur atteint 4,6 %. D'un point de vue minéralogique, les seules phases cristallisées en surface sont les carbonates de calcium calcite et vatérite, et aucune phase cristallisée contenant du phosphore n'est détectée.

La tendance des variations des teneurs en sodium et potassium dans la pâte d'AAS varie peu entre le troisième cycle et le cinquième cycle. On retrouve une diminution de la teneur en sodium de la zone A à C (avec une teneur initiale en sodium plus faible qu'après le 3ème cycle, du fait de la lixiviation de cet élément), et un enrichissement en sodium et potassium dans les zones D et E.

Ces courbes (Figure IV - 21 et Figure IV - 22) pourraient traduire une lixiviation de ces éléments vers l'extérieur, puisqu'ils sont retrouvés dans le milieu liquide en concentrations plus élevées que pour les bioréacteurs témoins (voir chapitre III, Tableau III - 9). On note cependant que les concentrations sont très faibles en comparaison aux concentrations observées dans le MKAA (Figure IV - 15 et Figure IV - 25).

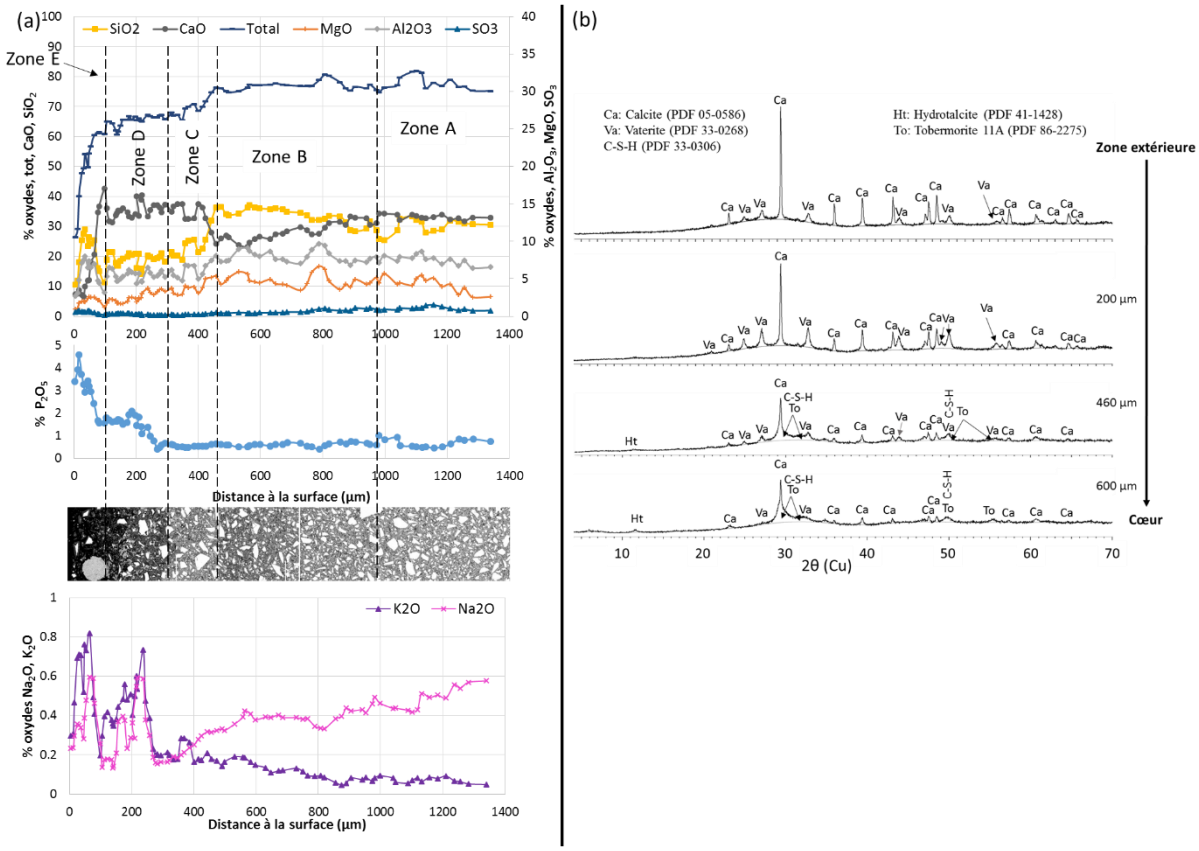


Figure IV - 22 : (a) Profils de composition chimique en fonction de la distance à la surface (EPMA), observation MEB de la section polie en mode BSE et évolution de la teneur en Na_2O et K_2O (EPMA) & (b) analyses minéralogiques de la pâte d'AAS en fin d'expérience – brisure de maïs

3.3.4 CAC

- Résultats à moyen terme

La Figure IV - 23 présente les modifications structurales (MEB), chimiques (EPMA) et minéralogiques (DRX) de la pâte de CAC à moyen terme de l'expérience avec la brisure de maïs.

Comme pour l'expérience avec le fumier bovin, seules deux zones ont été identifiées.

La première zone correspond à une pâte saine. La deuxième zone, d'une épaisseur de 150 µm, montre la diminution de la teneur totale en oxydes avec une diminution significative des teneurs en calcium et aluminium, ainsi qu'un enrichissement en phosphore, alors qu'aucune phase cristalline contenant du phosphore n'a été détectée. De manière relative, c'est la teneur en silicium qui augmente dans cette zone, dont la densité semble légèrement plus faible qu'en profondeur de l'échantillon. Même si les

variations chimiques en profondeur ne semblent pas significatives, on observe des variations de la minéralogie de l'échantillon au-delà de 150 µm de profondeur : du cœur vers la surface, on observe une progressive diminution de l'intensité des pics de C_3AH_6 et d'AH_3 associée à une augmentation de l'intensité des pics de gehlenite C_2AS d'abord puis d'aluminate de calcium CA. On observe aussi la précipitation de vatérite en surface.

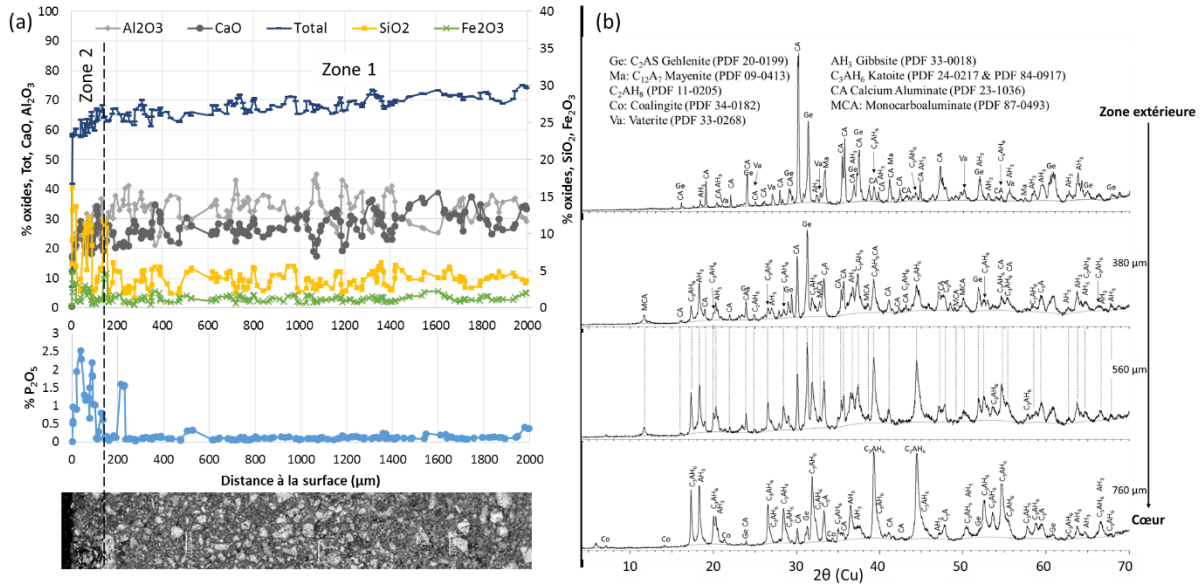


Figure IV - 23 : (a) Profils de composition chimique en fonction de la distance à la surface (EPMA) et observation MEB de la section polie en mode BSE & (b) analyses minéralogiques de la pâte de CAC à moyen terme – brisure de maïs

- <u>Résultats en fin d'expérience</u>

La Figure IV - 24 présente les analyses chimiques (EPMA), minéralogiques (DRX) et les images MEB de la pâte de CAC après 5 cycles dans la brisure de maïs inoculée.

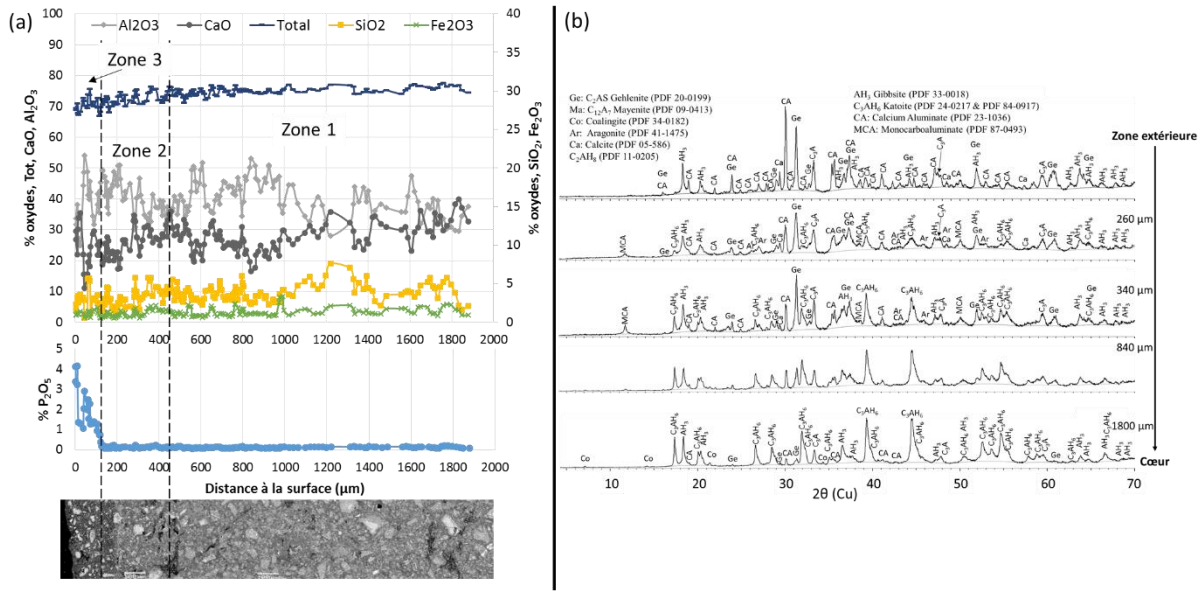


Figure IV - 24 : (a) Profils de composition chimique en fonction de la distance à la surface (EPMA) et observation MEB de la section polie en mode BSE & (b) analyses minéralogiques de la pâte de CAC à la fin de l'expérience – brisure de maïs

A la fin de l'expérience, la zone 2, d'environ 200 µm, est marquée par la diminution de la teneur totale en oxydes associée à la diminution de la teneur en calcium et du silicium. De la calcite et de l'aragonite sont détectées dans cette zone. La zone 3, d'environ 160 µm, montre un enrichissement en phosphore important de 0 % à 4,1 %, une composition erratique et une forte perte de densité même si des grains anhydres sont toujours présents. La composition minéralogique de l'échantillon varie de manière identique à celle de l'échantillon à moyen terme, c'est-à-dire une diminution de l'intensité des pics de C_3AH_6 au profit de la gehlenite et de l'aluminate de calcium. On retrouve de la calcite en surface, mais pas de phase cristallisée contenant du phosphore. On note cependant que l'AH_3 cristallisé semble plus présent en surface que lors de la précédente échéance.

3.3.5 MKAA

La Figure IV - 25 présente les modifications de composition chimique des échantillons de MKAA immergés dans de la brisure de maïs après 3 et 5 cycles respectivement. Les analyses minéralogiques étant identiques à celles effectuées lors de l'expérience avec le fumier bovin, elles ne sont pas rappelées (voir Figure IV - 15).

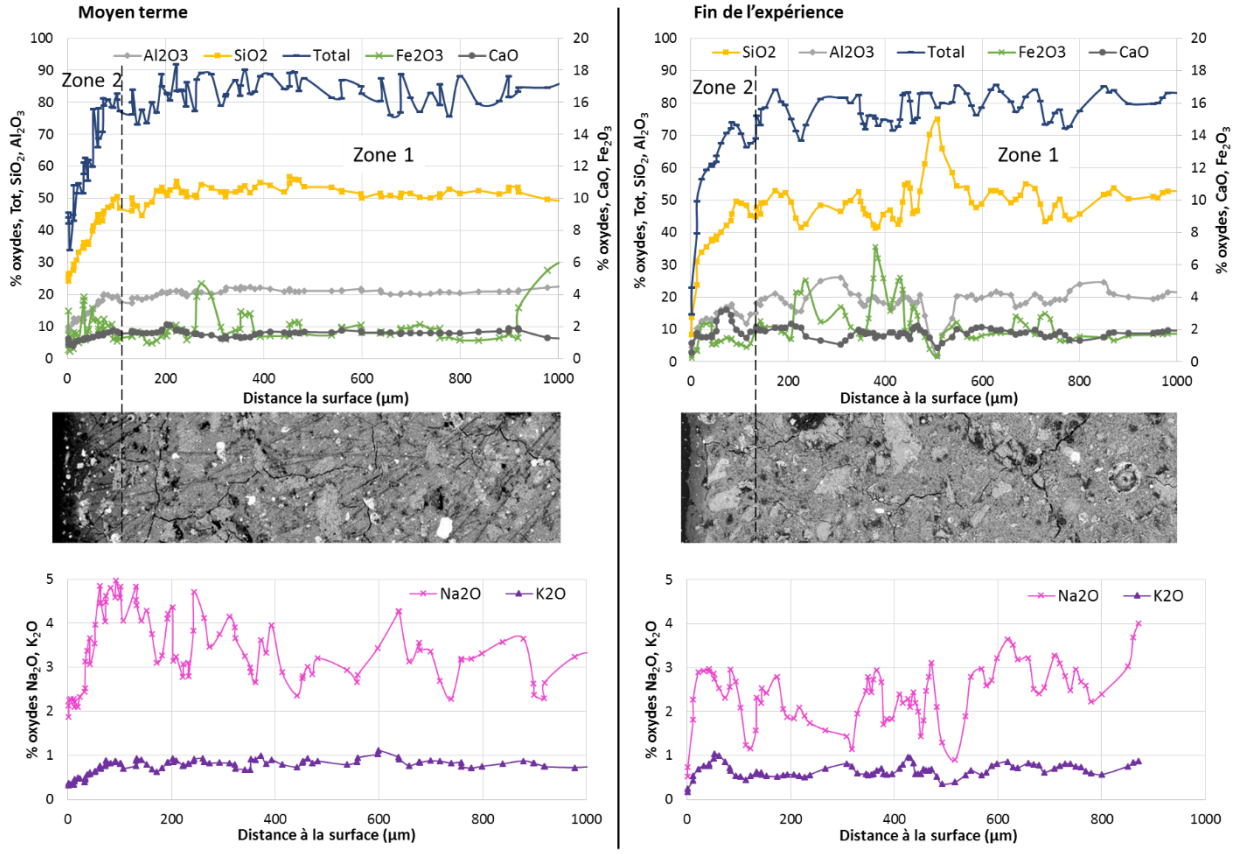


Figure IV - 25 : Profils de composition chimique en fonction de la distance à la surface (EPMA), observations MEB des sections polies en mode BSE et évolutions de la teneur en Na_2O et K_2O (EPMA) à moyen terme et en fin d'expérience pour la pâte de MKAA – brisure de maïs

Les compositions chimiques n'ont permis de différencier que deux zones sur ces échantillons. On remarque que les analyses EPMA sont très similaires que ce soit après 3 ou 5 cycles. La zone 2 montre la diminution significative de la teneur totale en oxydes avec la diminution des teneurs en silicium, calcium et aluminium. On observe une baisse de densité dans cette zone extérieure suite à la dissolution de la pâte.

Comme pour l'expérience avec le fumier bovin, on observe sur la Figure IV - 25 une chute des teneurs en Na_2O et K_2O uniquement dans la zone extérieure dégradée, soit ici environ sur les 100 µm extérieurs.

4 DISCUSSION

Dans cette partie, après une synthèse des résultats, les mécanismes de dégradations de chacun des matériaux de l'étude pour les deux biodéchets en digestion vont être décrits, analysés, et comparés avec la bibliographie disponible. Le dernier paragraphe (§4.6) fera l'objet d'une analyse des détériorations en regard de la composition des milieux et du contexte normatif.

4.1 Synthèse des résultats

Nous reportons ci-après les caractéristiques principales des biodéchets analysés au cours de leur digestion anaérobie pendant 5 cycles (report du Tableau IV - 2).

Substrat	Fumier bovin		Brisure de maïs	
Matériaux	CEM I, CEM III, CAC	MKAA	CEM I, CEM III, CAC	MKAA, AAS
pH	7 – 7,5 (pH_{max} = 9)	7,5 – 8 (pH_{max} = 9,5)	6,5 – 7,5 (pH_{min} = 6)	6,8 – 7,8 (pH_{max} = 9,5)
$[AGV]_{max}$ (mg.L^{-1})	300	1600	2000	7100
$[CO_{2\ dissous}]$ (mg.L^{-1})	1000 – 2000	1000 – 2000	600 – 1400	1400 – 2200
TAC_{min} (mé.L^{-1})	32	32	12	12
$[NH_4^+]_{max}$ (mg.L^{-1})	750	400	330	650
$[Mg^{2+}]_{max}$ (mg.L^{-1})	70	30	100	65
$[PO_4^{3-}]_{max}$ (mg.L^{-1})	25	27	40	60
Microorganismes	Dans le milieu liquide et en surface des échantillons sous forme de biofilm			

Ces résultats ne sont pas directement comparables aux résultats de Voegel et al. (2017; 2016; 2019) car les expériences étaient menées sur deux cycles, et l'inoculum utilisé y était moins adapté à la digestion anaérobie, ce qui a engendré des biomasses différentes et une accumulation d'AGV.

Les synthèses des modifications chimiques et minéralogiques des pâtes de CEM I, CEM III, CAC, MKAA et AAS après 3 et 5 cycles de digestion anaérobie sont présentées sur la Figure IV - 26 (fumier bovin) et la Figure IV - 27 (brisure de maïs).

Le Tableau IV - 4 rassemble les profondeurs modifiées après le 3ème cycle et le 5ème cycle d'après les analyses des modifications chimiques des pâtes de CEM I, CEM III, AAS, CAC et MKAA (EPMA), pour la digestion du fumier bovin et de la brisure de maïs.

Analyse de l'agressivité des milieux au regard de leur composition

L'analyse des milieux dans le chapitre III (résumée au Tableau IV - 2) a montré que les processus de digestions des deux biodéchets utilisés dans cette étude ont mené à des compositions différentes, notamment en termes de concentrations en AGV : les concentrations en AGV observées dans la brisure de maïs en digestion étaient environ 6 fois plus élevées au premier cycle que pour la digestion du fumier bovin. La brisure de maïs étant un biodéchet plus rapidement hydrolysable que le fumier bovin, la

quantité de biomasse, bien qu'elle n'ait pas été quantifiée, était aussi probablement plus élevée dans le cas de la brisure de maïs. Le pH du milieu était légèrement inférieur dans le biodéchet maïs comparativement au fumier, pour les matériaux CEM I, CEM III et CAC. Par ailleurs, les concentrations en CO_2 dissous étaient légèrement supérieures dans le fumier bovin pour les matériaux CEM I, CEM III et CAC, et le TAC nettement supérieur. La concentration en ammonium du milieu était sensiblement supérieure dans le fumier bovin par rapport au maïs pour ces trois matériaux. L'effet du biofilm, en terme de concentrations locales en agents agressifs n'a lui, pas été quantifié. A la lumière de ces résultats, il est difficile de se prononcer a priori sur l'agressivité supérieure de l'un ou l'autre des biodéchets.

Considérations sur l'agressivité du milieu au regard de son effet sur les matériaux

Si les biodéchets ont été sélectionnés par leurs caractéristiques différentes (potentiel méthanogène et rapidité d'hydrolyse notamment), les différences entre brisure de maïs et fumier bovin ne sont pas très marquées en termes de profondeurs dégradées et dépendent de la nature du matériau (Tableau IV - 4). Pour le CEM III, le CAC et le MKAA, la plus forte agressivité du maïs en termes de profondeur dégradée est notée en fin d'expérience, mais à moyen terme, le CEM III et le CAC présentaient une profondeur dégradée plus faible dans la brisure de maïs comparativement au fumier bovin. Les modifications chimiques de la pâte d'AAS immergée dans la brisure de maïs inoculée sont très semblables à celles observées en fin d'expérience sur la pâte de CEM III.

Cependant, il avait été noté sur la Figure IV - 9 que les pâtes de CEM I et CEM III immergées dans la brisure de maïs inoculée avaient probablement subi une dissolution, ce qui pourrait fausser la mesure des profondeurs dégradées. De plus, il apparaît clairement grâce aux images MEB que la lixiviation due au milieu liquide de la digestion anaérobie a endommagé de manière plus importante les pâtes immergées dans la brisure de maïs inoculée puisque les zones extérieures de ces échantillons présentent une plus faible densité liée notamment à une décalcification plus intense en surface. Les pâtes de CAC et MKAA ont elles aussi subi une agression légèrement plus forte dans la brisure de maïs.

Ainsi, en considérant l'intensité de l'altération, le maïs semble être le biodéchet le plus agressif, et dans ce cas, la concentration en acides organiques générée par la phase d'hydrolyse pourrait jouer un rôle dans cette intensification.

Considérations sur les performances relatives des matériaux étudiés

Au cours des expériences, les pâtes de CEM I et CEM III ont présenté des modifications chimiques et minéralogiques plus importantes que les pâtes de CAC ou MKAA, notamment liées à la décalcification de la matrice cimentaire et la dissolution des phases initiales. En outre, les profondeurs dégradées des pâtes de CEM III et AAS étaient bien supérieures aux autres matériaux à la fin de l'expérience avec la brisure de maïs. Les pâtes de CAC, malgré une profondeur dégradée plus importante en fin d'expérience pour la digestion de la brisure de maïs que pour la digestion du fumier bovin, restent denses et cohérentes au cours des expériences et leur surface est toujours composée des phases cristallisées initialement présentes dans le matériau sain. Par ailleurs, les échantillons de MKAA ont semblé montrer un comportement très stable face à l'attaque biochimique, avec une très faible profondeur dégradée.

Ainsi, une tendance de résistance à l'attaque par les biodéchets en digestion peut être établie sur la base des résultats de cette étude :

CEM III et AAS < CEM I < CAC < MKAA.

Mécanismes d'altérations généraux

Pour tous les matériaux cimentaires, on retrouve principalement des phénomènes de décalcification et de carbonatation dont les mécanismes et effets relatifs dépendent de l'échéance, de la nature du matériau et de la nature du biodéchet. Ces résultats présentent des similitudes et des différences par rapport aux travaux précédents réalisés dans le milieu de la méthanisation (Voegel et al. (2017; 2016; 2019) et Koenig et Dehn (2016)) : certains des mécanismes de dégradation sont similaires à ceux identifiés dans les travaux de la littérature, cependant, il semblerait que les différences de composition, et l'effet prépondérant de l'un ou l'autre des métabolites, influencent les modifications chimiques et minéralogiques des matrices cimentaires. Ces considérations seront discutées en détail dans les paragraphes suivants.

Tableau IV - 4 : Profondeurs modifiées d'après les analyses des modifications chimiques des pâtes de CEM I, CEM III, AAS, CAC et MKAA (EPMA), pour la digestion du fumier bovin et de la brisure de maïs

Liant	Echéance	**Profondeurs modifiées (µm)**	
		Fumier bovin	**Brisure de maïs**
CEM I	Milieu d'expérience	780	600
	Fin d'expérience	Dissolution + 360	600
CEM III	Milieu d'expérience	580	450
	Fin d'expérience	600	1200
AAS	Milieu d'expérience	-	900
	Fin d'expérience	-	1000
CAC	Milieu d'expérience	200	80
	Fin d'expérience	230	400
MKAA	Milieu d'expérience	50	100
	Fin d'expérience	80	150

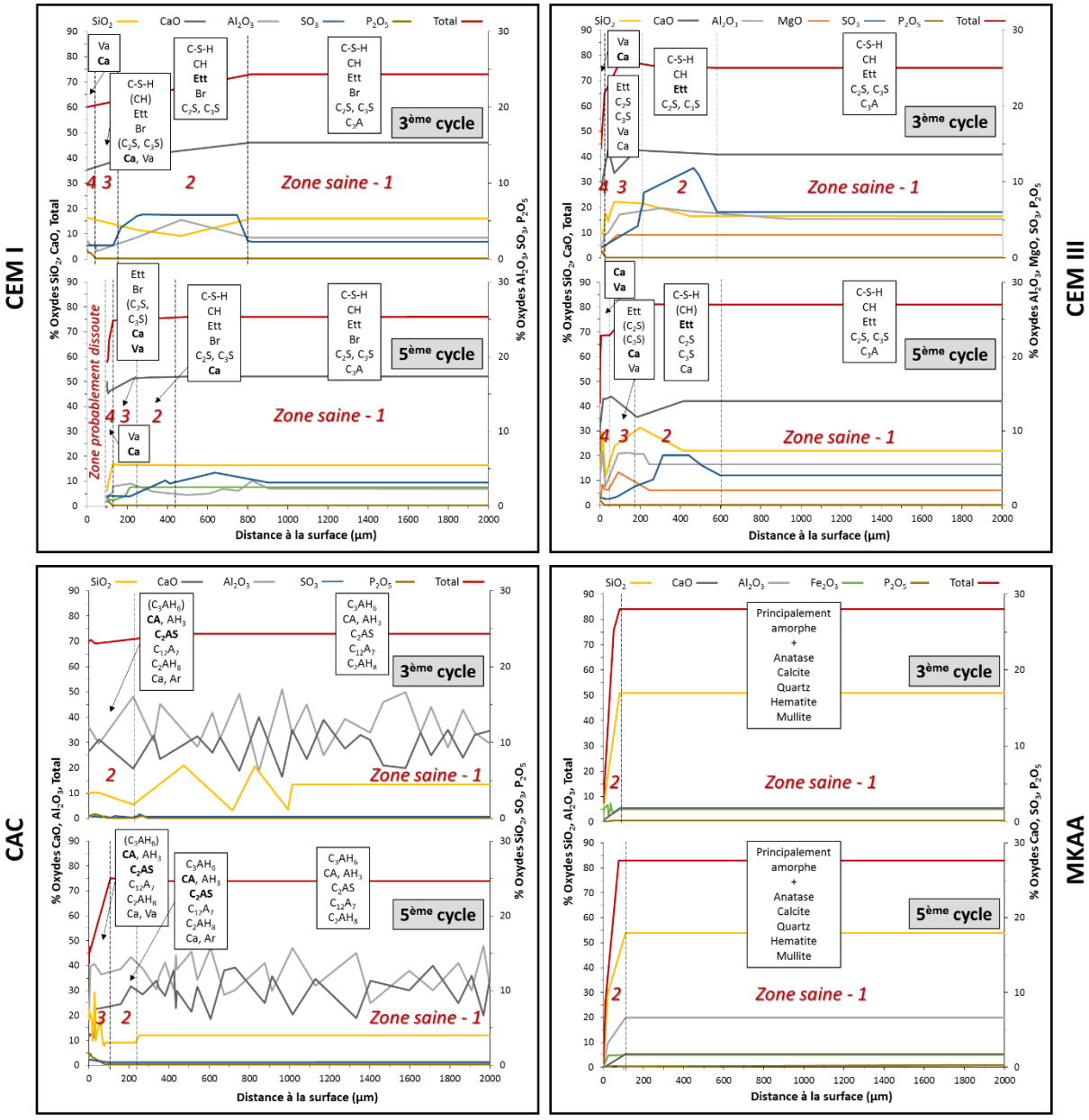


Figure IV - 26 : Synthèse des modifications chimiques et minéralogiques des pâtes de CEM I, CEM III, CAC et MKAA après 3 et 5 cycles de digestion anaérobie de fumier bovin – Ett : ettringite ; Ca : calcite ; Va : vatérite ; Ar : aragonite ; Br : brownmillerite – Caractères gras : intensification du signal DRX en comparaison avec la zone plus profonde ; Parenthèses : intensité du signal DRX faible en comparaison avec les phases principale

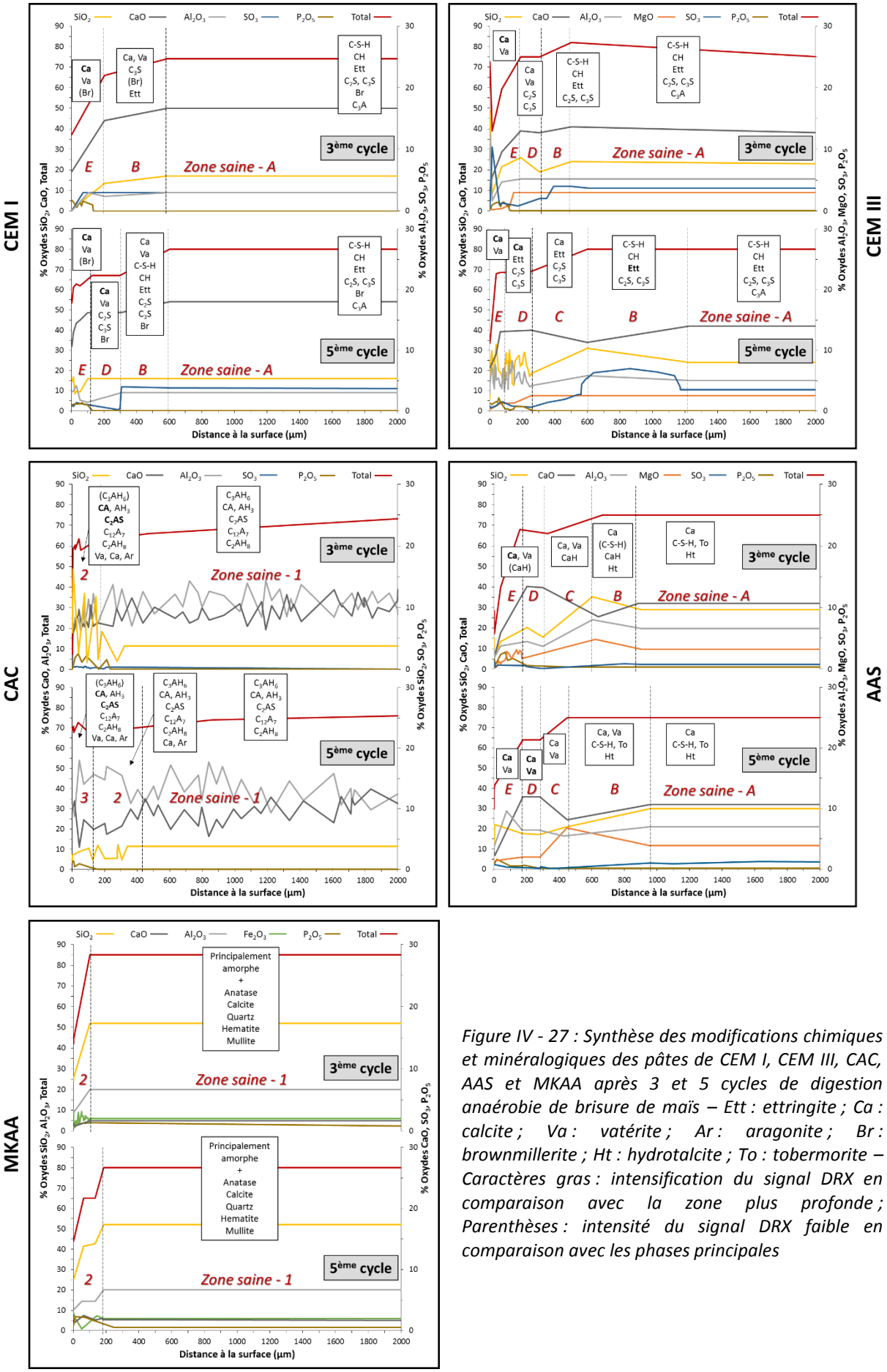


Figure IV - 27 : Synthèse des modifications chimiques et minéralogiques des pâtes de CEM I, CEM III, CAC, AAS et MKAA après 3 et 5 cycles de digestion anaérobie de brisure de maïs – Ett : ettringite ; Ca : calcite ; Va : vatérite ; Ar : aragonite ; Br : brownmillerite ; Ht : hydrotalcite ; To : tobermorite – Caractères gras : intensification du signal DRX en comparaison avec la zone plus profonde ; Parenthèses : intensité du signal DRX faible en comparaison avec les phases principales

4.2 CEM I et CEM III

Suite à leur immersion dans des biodéchets en digestion, les pâtes de CEM I et CEM III ont subi des dégradations qui résultaient de mécanismes de carbonatation, de décalcification et de l'attaque par le phosphate en surface. Une faible perturbation magnésienne a été observée pour le CEM III.

- Fumier bovin

Suite à l'expérience d'immersion dans le fumier bovin inoculé, les profils de composition chimique ont été mis en corrélation avec les modifications minéralogiques et la zonation des pâtes de CEM I et CEM III était la suivante :

- Une zone saine en profondeur, correspondant à la zone 1, composée des phases cristallines typiques des matrices de CEM I et CEM III (ettringite, portlandite, brownmillerite, C_3S et C_2S) ;
- Une diminution de la teneur en CaO, associée à une disparition de la portlandite, et un enrichissement en soufre dans la zone 2, probablement lié à la précipitation d'ettringite secondaire non expansive. Cette zone présente les caractéristiques des phénomènes de transition entre zone dégradée et zone saine des matériaux cimentaires exposés à la lixiviation. La précipitation d'ettringite secondaire non expansive est vraisemblablement liée à des phénomènes de recirculation d'eau et de migration des sulfates dissous dans la zone dégradée vers la zone de transition (Bertron, Duchesne, et al., 2005a; Bertron & Duchesne, 2013; Faucon et al., 1998);
- Des variations dans la teneur en CaO en zone 3 avec une légère décalcification, associées à la dissolution des phases initiales CH et une part des C-S-H et à la précipitation de $CaCO_3$ (calcite et vatérite) ;
- Un enrichissement en phosphore et une décalcification de la matrice en zone 4. Aucune phase cristalline contenant du phosphore n'a été détectée par DRX. Les phases phosphoriques précipitées sont donc probablement des phases amorphes, telles que le phosphate de calcium amorphe, comme le décrivent Voegel et al. (2016) ;
- Une dissolution probable de la zone extérieure de la matrice de CEM I après 5 cycles de digestion.

Les résultats obtenus sur les pâtes de CEM I et CEM III peuvent être comparés avec des études précédentes. Les principales conclusions sont en accord avec les résultats obtenus par Bertron et al. (2017) où les auteurs ont résumé les résultats sur le CEM I et le CEM III de l'étude de Voegel (2017). L'auteure (Voegel, 2017) a étudié les phénomènes de biodétérioration de pâtes de ciment (eau/ciment = 0,40) immergées dans un digesteur avec des essais en laboratoires utilisant un biodéchet alimentaire (rapport solide/liquide = 224 $cm^2.L^{-1}$). Après des analyses chimiques et minéralogiques, une zonation a été établie et des phénomènes de détérioration ont pu être identifiés. En plus des quatre zones identifiées et décrites dans cette étude, une cinquième zone a été identifiée dans les études de Voegel : un gel silico-alumineux présentant une quasi complète décalcification de la matrice et la dissolution complète des hydrates et des phases anhydres, rendant compte de la dissolution totale des phases cristallines, et d'une agressivité du milieu probablement plus élevée. Comme dans l'étude de Voegel et al. (2016), aucune phase contenant du phosphore n'a été détectée par DRX, bien qu'un enrichissement soit présent en zone 4. Ainsi, il est probable que du phosphate de calcium amorphe, qui est un précurseur de l'hydroxyapatite, ait précipité (Christoffersen et al., 1989), puisqu'il est une des formes les plus fréquentes de phosphate de calcium dans les organismes biologiques (Eanes, 1998). D'après Meyer et Eanes (1978), cette phase est stable pour des pH compris entre 7 et 9, ce qui pourrait donc être la gamme de pH rencontrée dans la zone 4.

Les compositions du biogaz ont permis le calcul de la teneur en carbone inorganique (formes H_2CO_3, HCO_3^- et CO_3^{2-}) dans la partie liquide à la fin de chaque cycle. Avec l'utilisation du fumier bovin, la plupart des valeurs sont entre 1000 et 2000 $mg.L^{-1}$ dans les bioréacteurs témoins et dans les bioréacteurs contenant le CEM I et le CEM III. Ces valeurs sont bien plus élevées que celles de Voegel et al. (2016; 2019) (environ 140 $mg.L^{-1}$ ou 2.3 $mmol.L^{-1}$) qui ont utilisé un substrat différent contenant initialement moins de CO_2 dissous. Elles sont cependant cohérentes avec celles trouvées dans des digesteurs industriels, entre 2000 et 3000 $mg.L^{-1}$ (McCarty, 1964). De plus, la teneur en carbone inorganique dépendant fortement du pH et du taux de CO_2 en phase gaz, des concentrations plus élevées pourraient être rencontrées dans le milieu pendant le cycle de digestion, quand le pH est plus élevé ou quand la proportion de méthane est plus faible et celle de CO_2 plus élevée. Ces valeurs élevées expliquent la carbonatation des échantillons de CEM I et CEM III dans cette étude. La présence de vatérite dans la partie externe pourrait être expliquée par la présence de C-S-H partiellement décalcifiés, suite à leur lixiviation par l'action des acides et/ou du NH_4^+ (Morandeau et al., 2014). Cela pourrait aussi être lié au pH plus faible en zone externe puisque la précipitation de vatérite est prédominante pour un pH<10 (Oral & Ercan, 2018; Tai & Chen, 1998). De plus la température de l'expérience de 35 °C (proche de 30 °C) favorise la précipitation de la calcite et de la vatérite (Girou & Roques, 1971; Ševčík et al., 2015; Stepkowska et al., 2003; Wray & Daniels, 1956).

Dans l'étude de Koenig et Dehn (2016), en plus des carbonates de calcium, de la struvite et du quartz ont été détectés en surface des échantillons immergés dans un digesteur pilote. Dans la même étude, des phases de vivianite, silicates de calcium incorporant de l'aluminium, du fer et des chlorures, et de l'ettringite et de la portlandite ont été analysées proche de la surface des échantillons immergés en laboratoire. La présence des phases initiales de portlandite et ettringite après 173 jours d'immersion démontre la faible lixiviation des matériaux.

Après le troisième cycle, les mêmes phénomènes que dans l'étude de Voegel et al. (2017; 2019) (réalisée sur 2 cycles de digestion) ont été détectés pour les pâtes de CEM I et CEM III, avec des profondeurs dégradées équivalentes pour les deux matériaux. Cependant, on peut noter que, malgré une durée d'exposition plus longue dans le fumier bovin inoculé, la dégradation des échantillons était moindre puisque le gel silico-alumineux observé par Voegel et al. (2016), typique des attaques acides (Bertron, Duchesne, et al., 2005b; Bertron et al., 2007b; De Windt et al., 2015), n'a pas été observé dans notre expérience. Cela peut être dû (i) au substrat différent utilisé, qui a engendré des concentrations différentes en agents agressifs (moins d'AGV mais plus de CO_2 dissous), et/ou (ii) au plus faible ratio eau/ciment des pâtes utilisées dans cette étude, engendrant une réduction de la porosité, influençant les mécanismes de transport et réduisant la surface spécifique disponible (Koenig & Dehn, 2015), voire (iii) à une érosion de ces phases en surface de l'échantillon préalablement à l'analyse de ceux-ci.

Au terme de l'expérience, les résultats montrent plutôt la prédominance de la carbonatation des échantillons à long terme qui pourrait être due à la forte teneur en carbone inorganique dans le milieu. Les profondeurs dégradées ont peu changé et la précipitation dense de carbonates de calcium a probablement apporté une protection contre la pénétration des agents agressifs. Cependant, la Figure IV - 9 montre une dissolution de la pâte de CEM I en surface. Cette dissolution a pu fausser la mesure des profondeurs dégradées, et expliquer le profil de composition chimique du CEM I après 5 cycles, proche de celui d'un échantillon sain, la partie dégradée n'étant plus identifiable.

- Brisure de maïs

Les pâtes de CEM I et CEM III ont toutes deux montré des mécanismes de dégradation correspondants à une combinaison de lixiviation et de carbonatation, avec un enrichissement en phosphore dans la zone extérieure comme cela a déjà été identifié dans plusieurs études (Bertron et al., 2017; Voegel et al., 2016; Voegel, Giroudon, et al., 2019). Comme pour la digestion du fumier bovin, cet enrichissement en phosphore n'est pas associé à la précipitation de phases cristallines. On suppose donc que l'ion phosphate a réagi avec la matrice cimentaire pour former des phases amorphes, qui ne sont pas détectées par DRX, et que Voegel et al. (2016) ont supposé être du phosphate de calcium amorphe.

Cependant, au contraire des pâtes immergées dans le fumier bovin inoculé, les échantillons de CEM I et CEM III n'ont pas montré des mécanismes de détérioration parfaitement identiques puisque des modifications chimiques particulières ont été observées sur la pâte de CEM III en fin d'expérience. Au contraire de ce qui a été observé dans l'étude de Koenig et Dehn (2016) où l'utilisation de liants à faible teneur en clinker dans la phase liquide d'un digesteur à échelle pilote a engendré une réduction des profondeurs dégradées, la profondeur dégradée du CEM III après 5 cycles était deux fois plus grande que celle du CEM I, avec une augmentation importante entre le troisième et le cinquième cycle. Ceci peut être lié aux caractéristiques porales différentes entre le CEM I et le CEM III dans cette étude. En effet, la distribution porale est globalement plus fine pour la pâte de CEM I (gamme principale à 40 nm) comparativement à la pâte de CEM III (60 nm) (Figure IV - 1) et sa porosité totale est également plus faible (32,0 % porosité H_2O et 19,8 % porosité Hg) que celle de la pâte de CEM III (35,6 % porosité H_2O et 22,3 % porosité Hg).

En termes de modifications minéralogiques et chimiques, une zonation de A à E a pu être identifiée comme suit, toutes les zones n'apparaissant pas sur tous les échantillons :

- Une zone saine en profondeur (zone A), caractéristique des pâtes de CEM I et CEM III respectivement
- La zone B, caractérisée par une chute de la teneur en CaO, faiblement modifiée d'un point de vue minéralogique avec la précipitation de calcite néoformée. Un enrichissement en soufre est observé uniquement sur l'échantillon de CEM III en fin d'expérience.
- La zone C n'apparaît que pour l'échantillon CEM III en fin d'expérience. Elle est le siège de l'augmentation de la teneur en CaO, de la diminution de la teneur en soufre ainsi que de la diminution de la teneur totale en oxydes. On observe la précipitation de calcite dans cette zone, mais la structure de la pâte n'est pas significativement modifiée.
- Une zone intermédiaire (zone D) dans laquelle la teneur en SO_3 atteint une valeur proche de 0 % et les teneurs des autres oxydes varient peu. Cette zone est probablement associée à la précipitation des carbonates de calcium calcite et vatérite qui, par des phénomènes de dissolution/précipitation de phases riches en calcium, ne modifie pas ou peu la chimie et la microstructure de l'échantillon. Cette zone présente une densité plus faible que la zone saine, avec une dissolution des grains anhydres. On observe un enrichissement en P_2O_5 sur l'échantillon de CEM III en fin d'expérience.
- Enfin, la zone extérieure (zone E) est systématiquement caractérisée par la chute de la teneur de tous les oxydes principaux (CaO, SiO_2, Al_2O_3, MgO, Fe_2O_3) et par l'augmentation significative de la teneur en P_2O_5. Cette zone présente une très faible densité, visible sur les images MEB grâce à la nuance gris foncé. En surface, les phases cristallisées majoritaires sont les carbonates de calcium calcite et vatérite, et aucune phase cristalline contenant du phosphore n'est identifiée.

La pâte de CEM I a montré des mécanismes similaires à ceux rencontrés pour une attaque acide, avec une décalcification et une dissolution graduelle des phases minéralogiques initiales (Bertron, 2004). Cependant, malgré la forte concentration en AGV, il apparaît que la carbonatation a joué un rôle important dans les modifications minéralogiques et chimiques de la pâte : des carbonates de calcium ont été détectés dans les zones extérieures, et la profondeur dégradée n'a pas augmenté avec la progression de l'expérience, ce qui pourrait être expliqué par les propriétés de colmatage de la porosité des carbonates de calcium (Baroghel-Bouny et al., 2008; Shah et al., 2018), ralentissant la pénétration des agents agressifs.

Les analyses du milieu liquide ont montré des concentrations en carbone inorganique total de l'ordre de 1000 $mg.L^{-1}$, pourtant similaires voire plus faibles que celles obtenues lors de l'expérience avec le fumier bovin. A l'équilibre, pour l'expérience avec la brisure de maïs, les concentrations en carbone inorganique total dans le milieu étaient plus faibles du fait d'une concentration plus faible en CO_2 dans la phase gaz et d'un pH plus faible en phase liquide. Cependant, le cumul de biogaz produit était significativement supérieur dans le cas de la brisure de maïs (37 L de méthane produit par la dégradation du fumier bovin et 123 L de méthane produit par la dégradation de la brisure de maïs). Ainsi, même pour des concentrations de CO_2 observées plus faibles, la production de CO_2 était en réalité beaucoup plus importante lors de la digestion de la brisure de maïs ce qui a induit un flux de CO_2 beaucoup plus important dans le milieu liquide et donc au contact des matériaux, ce qui pourrait expliquer l'effet prédominant de la carbonatation dans ce milieu.

Des mécanismes de carbonatation ont aussi été identifiés sur la pâte de CEM III, mais la profondeur dégradée a tout de même significativement augmenté dans le temps. Les différences entre les pâtes de CEM I et de CEM III pourraient être liées à la porosité initiale plus importante du CEM III (Tableau IV - 1) ou aux moins bonnes performances des ciments au laitier vis-à-vis de la carbonatation.

Pour les pâtes de ciment Portland, la portlandite est un constituant abondant de la pâte et est le produit d'hydratation qui réagit le plus facilement avec le dioxyde de carbone (Galan et al., 2015; Thiery et al., 2007). Sa carbonatation entraîne la précipitation de carbonates de calcium dans le réseau poreux, diminuant le volume de pores total et décalant la courbe de distribution de la taille des pores vers un diamètre de pores plus petit (Šavija & Luković, 2016). De plus, la carbonatation dans les ciments Portland provoque aussi une diminution de la connectivité des pores (Han et al., 2015). Les carbonates de calcium ayant une faible solubilité, ils contribuent significativement à colmater le réseau poreux (Johannesson & Utgenannt, 2001; Rimmelé et al., 2008).

La décomposition des C-S-H par la carbonatation consiste en la décalcification du gel de C-S-H avec une diminution du ratio Ca/Si et peut mener à la polymérisation du silicate et à la formation d'un gel de silice amorphe et de carbonates de calcium (N. Li et al., 2017; Sanjuán et al., 2018; Šavija & Luković, 2016; Steiner et al., 2020). De plus il apparait que la décomposition des C-S-H augmente avec la diminution du ratio Ca/Si (Sevelsted & Skibsted, 2015). Pour une décalcification étendue, la précipitation des polymorphes de carbonates de calcium et la formation d'un gel de silice provoquent un retrait important, une perte de cohésion, une augmentation du nombre de pores et une porosité plus élevée (N. Li et al., 2017; Nedeljković et al., 2018; Puertas et al., 2004; Sanjuán et al., 2018).

L'utilisation de laitier de haut fourneau comme addition engendre une teneur plus faible en portlandite et un ratio Ca/Si plus faible dans le gel de C-S-H (Lothenbach et al., 2011). Ainsi, la carbonatation des ciments au laitier entraîne une diminution de leurs propriétés micro-mécaniques (Nedeljković et al.,

2018) et un grossissement de leur structure poreuse (Ngala & Page, 1997; Šavija & Luković, 2016). La précipitation de vatérite et aragonite dans ces matrices proviendrait de la carbonatation de C-S-H de faible ratio Ca/Si (Morandeau et al., 2014; Thiery et al., 2007). Plusieurs auteurs ont rapporté une fissuration importante et l'augmentation du coefficient de diffusion des chlorures et de la perméabilité à l'oxygène avec la carbonatation de ciments avec additions (Borges et al., 2010; Ngala & Page, 1997).

Dans ces conditions riches en CO_2, le ciment CEM III, connu pour ses bonnes performances contre les attaques acides (Bertron, Duchesne, et al., 2005a; Gruyaert et al., 2012b; Oueslati & Duchesne, 2014) ou en milieu majoritairement acide (Koenig & Dehn, 2016), semble plus sensible à l'agressivité de cet environnement que le ciment Portland. La carbonatation a pu augmenter la porosité de la pâte de CEM III et induit une plus grande pénétration des agents agressifs dans l'échantillon, ce qui pourrait expliquer les modifications chimiques et minéralogiques mises en évidence ci-dessus, ainsi que la pénétration plus profonde du phosphore du milieu liquide dans le matériau. Une carbonatation importante suivie de cycles d'acidification aurait également pu affaiblir le matériau par re-solubilisation des carbonates de calcium, conduisant à l'ouverture de la porosité.

Au contraire de l'expérience avec le fumier bovin, on observe une intensification de la dégradation de la pâte de CEM III avec l'avancée de l'expérience.

Alors que les dégradations suite à l'immersion dans le fumier bovin inoculé étaient similaires à celles trouvées par Voegel (2017), les mécanismes de dégradation par la brisure de maïs en digestion sont sensiblement différents. On retrouve bien une combinaison de décalcification et carbonatation, avec un enrichissement en phosphore sur la partie extérieure. Cependant, les zones C et D (respectivement caractérisées par l'augmentation de la teneur en CaO et la stabilisation de la composition chimique sur quelques centaines de micromètres) sont inédites et n'apparaissaient pas dans les expériences précédentes. De plus, aucun enrichissement en soufre n'a été détecté sur les échantillons de CEM I. On observe un comportement singulier du CEM III, lié à la présence du laitier, avec une zonation particulière. Ces dégradations sont probablement issues de la forte influence de la carbonatation sur les pâtes de ciment, ce qui n'avait pas du tout été le cas dans les expériences de Voegel et al. (2017; 2016; 2019) dans lesquelles la dégradation s'apparentait plus à une attaque acide, avec la présence d'un gel extérieur silico-alumineux.

- <u>Réactivité du magnésium</u>

Pour les mêmes conditions de concentrations, les cartographies EDS ont mis en avant une réactivité des pâtes de CEM III vis-à-vis du magnésium se traduisant par la précipitation de phases riches en magnésium à des distances de l'ordre de 100 à 200 µm de la surface exposée au biodéchet, alors qu'aucun phénomène similaire n'a été observé pour les pâtes de CEM I. Ceci est probablement dû à la plus forte teneur initiale en magnésium dans le CEM III. Cet élément est lixivié et sa diffusion à travers la pâte vers l'extérieur pourrait engendrer des zones enrichies en magnésium, par dissolution et reprécipitation.

Berthomier (2019) a également noté des zones enrichies en magnésium dans des échantillons de pâtes de CEM III exposées à de l'eau minéralisée contenant 8,53 $mg.L^{-1}$ de Mg en moyenne. Alors que certains nodules sont associés à un enrichissement en silicium et un appauvrissement en calcium, ce qui a pu être observé par Berthomier (2019), d'autres modules sont relativement plus riches en magnésium qu'en silicium dans le cas de notre étude. Ces nodules pourraient être associés à des phases de M-S-H. Des nodules similaires, contenant de fortes proportions en Mg et Si et de faible densité, ont été observés dans l'étude de Rosenqvist et al. (2017) qui reportait l'analyse de bétons de barrage, à base de ciment

CEM I à faible chaleur d'hydratation (teneur réduite en C_3S et accrue en C_2S, conduisant à la formation de plus faibles teneurs en portlandite de la matrice cimentaire) exposés pendant 55 ans à une eau faiblement minéralisée contenant des concentrations de 0,80 $mg.L^{-1}$ en Mg en moyenne. Les auteurs ont associé ces zones à la possible formation de C-S-H enrichis en magnésium ou de M-S-H. En termes de mécanismes de formation des M-S-H, les travaux de Bernard et al. (2018) n'ont pas montré la possibilité d'incorporer du magnésium aux C-S-H, alors qu'une solution solide entre les M-S-H purs et la phase de M-C-S-H peut exister lorsque du calcium est ajouté lors de la formation de M-S-H (Bernard et al., 2018). D'après Bernard et al. (2017), l'addition de magnésium au C-S-H provoquerait la déstabilisation des C-S-H et la précipitation de M-S-H (et de brucite pour des pH plus élevés). Dauzères et al. (2016) ont étudié la perturbation magnésienne de deux bétons bas-pH (respectivement fortement substitués par du laitier et de la fumée de silice) placés au contact d'une roche argileuse dont la solution porale est chargée en magnésium (39 $mmol.L^{-1}$ soit 948 $mg.L^{-1}$). Cette roche argileuse est utilisée dans le cadre du stockage des déchets radioactifs en France. Pour les deux bétons, un enrichissement en magnésium est observé à l'interface avec la roche argileuse. D'après les résultats d'analyses expérimentales et de modélisation (Dauzères et al., 2014, 2016), l'étude met en évidence que les M-S-H (et non la brucite ou l'hydrotalcite) sont la phase la plus susceptible de se former lors de l'interaction entre un béton à faible pH et la roche argileuse.

Aucune phase de brucite n'a été détectée expérimentalement dans notre étude par DRX mais des zones enrichies principalement en Mg (et pas en Si) ont été observées. Les enrichissements en magnésium pourraient donc être dus à la précipitation de M-S-H, ou bien à la précipitation de brucite dont les pics de faible intensité pourraient avoir été masqués par les pics de forte intensité des carbonates de calcium présents dans la même zone.

La solubilité des phases contenant du magnésium semble différente pour les pâtes à base de CEM III que pour celles à base de ciment Portland : pour les pâtes de CEM III, on observe la précipitation de phases secondaires riches en magnésium pour une concentration en magnésium exogène faible. La minéralogie de la pâte de ciment au laitier a une influence significative sur la réactivité de la matrice cimentaire vis-à-vis du magnésium.

Dans le milieu complexe qu'est le milieu liquide de la digestion anaérobie et en présence d'autres agents agressifs, la dégradation engendrée par la réactivité du magnésium est très localisée et ne semble pas prépondérante, influençant peu la durabilité du matériau.

4.3 AAS

Les modifications chimiques de la pâte d'AAS immergée dans la brisure de maïs inoculée sont très semblables à celles observées en fin d'expérience sur la pâte de CEM III. La pâte a subi des phénomènes de décalcification et précipitation de carbonates de calcium calcite et vatérite. On retrouve les 5 zones comme suit :

- La zone A correspondant à la zone saine ;
- La zone B caractérisée par la diminution de la teneur en CaO et une diminution de la densité de la pâte ;
- La zone C, caractérisée par l'augmentation de la teneur en CaO et la diminution de la teneur totale en oxydes, une augmentation de la densité de la pâte associée à une précipitation de carbonates de calcium ;

- La zone D, zone de transition où la composition chimique varie peu mais où on observe déjà un léger enrichissement en P_2O_5 ;
- La zone E, de faible densité, caractérisée par la diminution de la teneur de tous les oxydes principaux et l'augmentation de la teneur en P_2O_5.

On observe cependant la diminution de la teneur en sodium de la zone A à la zone C, avec un enrichissement en sodium et potassium en zones D et E. De plus, la présence d'un enrichissement en phosphore dès la zone D pourrait être associée à la précipitation de phosphate de calcium amorphe (Voegel et al., 2016), et donc à un pH faible compris entre 7 et 9 (Meyer & Eanes, 1978).

Les profondeurs dégradées et la distribution des zones sont très similaires entre les deux échéances.

Les modifications chimiques, structurales et minéralogiques de ce liant peuvent être comparées à l'étude de Voegel (2017) qui a étudié un laitier alcali activé (composé de laitier de haut-fourneau à 91 % et d'un activateur alcalin à 9 %). Après 10 semaines d'immersion dans un biodéchet en cours de digestion, l'auteure observait une variation de la densité de la structure du matériau comparable à celle du matériau étudié ici. En effet, tout comme dans cette étude, la zone extérieure du matériau présente une densité très faible, avec tout de même la présence de grains anhydres résiduels au plus proche du milieu réactionnel, et la zone suivante présente une densité plus élevée que le cœur sain. Ces caractéristiques microstructurales sont aussi observées dans l'étude de Khan et al. (2018) qui observent une dissolution (mise en évidence par une perte de masse) et de la carbonatation lors de l'exposition d'un mortier de laitier alcali-activé à un environnement agressif naturel de réseau d'assainissement. Les compositions minéralogiques des matériaux ne sont cependant pas comparables. D'un point de vue chimique, Voegel (2017) retrouve le même type de zonation avec une zone saine en profondeur (correspondant à la zone A), une décalcification de la matrice (correspondant à la zone B) puis un enrichissement en CaO associé à une augmentation de la densité de la pâte (correspondant à la zone C). La zone D, intermédiaire, n'est pas observée dans l'étude de Voegel (2017) et la zone extérieure (correspondant à la zone E) ne présente pas de dissolution mais une décalcification intense, l'aluminium et le silicium étant encore présents dans cette zone. Comme dans la présente étude, l'enrichissement en phosphore intervient en profondeur et pas uniquement dans la zone la plus extérieure.

Ce mécanisme de détérioration peut être relié à la sensibilité des laitiers face à la carbonatation, comme investigué dans le cas de la pâte de CEM III (cf §4.2). Malgré la plus faible porosité de la pâte d'AAS (Tableau IV - 1), les phénomènes de dégradation décrits pour la pâte de CEM III sont exacerbés sur l'AAS puisque dès le 3ème cycle, la profondeur dégradée est déjà élevée (900 µm contre 500 µm dans le cas du CEM III) et toutes les zones (de A à E) sont déjà observées. Cette plus forte intensité de dégradation dès le début de l'expérience peut s'expliquer par :

- La composition du matériau, et notamment l'absence de portlandite et la forte teneur en C(-N)(-A)-S-H. Ainsi, seules ces phases contiennent du calcium (hormis quelques carbonates de calcium déjà présents), et leur carbonatation entraine l'augmentation de la pénétration des agents agressifs dans la matrice ;
- Les teneurs en carbone inorganique dissous plus élevées (entre 1600 et 2100 mg.L^{-1}).

En revanche, contrairement à la pâte de CEM III, la profondeur dégradée a peu augmenté entre le troisième cycle et le cinquième cycle, passant de 900 µm à 980 µm. Cela pourrait être dû à la très faible porosité de la pâte d'AAS (Tableau IV - 1) (24,4 % porosité H_2O avec un séchage à 40 °C et 31,4 % porosité Hg) qui possède une majorité de pores de faible diamètre (4 nm environ) (Figure IV - 1) et une diffusion

plus lente des agents agressifs au fur et à mesure que l'épaisseur de la zone dégradée à traverser augmente. L'évolution de la dégradation de la pâte d'AAS au cours du temps est aussi probablement liée aux conditions d'agressivité rencontrées dans le milieu liquide au cours de l'expérience. En effet, dans le chapitre III, on a observé dans ces bioréacteurs une accumulation d'AGV pendant les deux premiers cycles, dû à un dysfonctionnement du processus de digestion. Le deuxième cycle a notamment été marqué par une très forte concentration en AGV (environ 7 $g.L^{-1}$) le $76^{ème}$ jour qui a précédé une production importante de biogaz (cumul des deux premiers cycles), et donc de CO_2. A partir du troisième cycle, les concentrations en AGV dans le milieu et la production de biogaz étaient plus faibles et semblables à ce qui était observé dans les autres bioréacteurs. Ces différentes conditions d'agressivité peuvent donc expliquer l'évolution de la dégradation des pâtes AAS : une profondeur dégradée très importante en milieu d'expérience qui a peu évolué par la suite.

4.4 CAC

L'étude de la dégradation des pâtes de CAC a mis en évidence une décalcification, une précipitation de carbonates de calcium et un enrichissement en phosphore en surface des échantillons, lors des deux expériences. Seule une faible carbonatation en surface est apparue en milieu de l'expérience avec le fumier bovin. Par la suite, les autres échantillons ont montré une décalcification avec l'apparition de carbonates de calcium, et un pic d'enrichissement de phosphore à l'extérieur. La densité de la pâte de CAC était plus faible en périphérie de l'échantillon, comme le montrent les images MEB (Figure IV - 6 et Figure IV - 9). Ces phénomènes avaient aussi été identifiés dans l'étude de Voegel (2017).

D'un point de vue minéralogique, les carbonates de calcium étaient présents en surface (sur environ 100 µm) à moyen terme et plus loin en profondeur (environ 300 µm) à la fin de l'expérience avec le fumier bovin. De la même manière, lors de l'expérience avec la brisure de maïs, des carbonates de calcium sont retrouvés plus en profondeur à la fin de l'expérience, mais les pics sont toujours de faible intensité. Les phases initiales sont toujours présentes en surface avec la diminution de l'intensité des pics de C_3AH_6 et d'AH_3 associée à une augmentation de l'intensité des pics de gehlenite C_2AS d'abord puis d'aluminate de calcium CA lorsqu'on s'approche de la surface. La précipitation des carbonates de calcium est probablement liée, comme pour les pâtes de CEM I et CEM III, à la présence de carbone inorganique. D'après Goñi et Guerrero (2003), c'est la carbonatation de la katoite C_3AH_6 qui pourrait engendrer de l'aragonite et de la calcite. Pourtant, dans leur étude, Fernández-Carrasco et al. (2008) affirment que la carbonatation des hydrates des ciments d'aluminate de calcium CAH_{10}, C_2AH_8 et C_3AH_6 mène à la formation des trois polymorphes de carbonates de calcium, la carbonatation du C_3AH_6 ayant principalement produit de la calcite. De plus, il semblerait que pour une hydratation à 40 °C (ce qui est le cas pour les échantillons de cette étude), la carbonatation des hydroxydes d'aluminium s'accompagne de la précipitation de gibbsite (AH_3) (Fernández-Carrasco et al., 2008; Park et al., 2017). La présence de la vatérite en surface pourrait aussi s'expliquer par les conditions de pH puisque la précipitation de vatérite est prédominante pour un pH<10 (Oral & Ercan, 2018; Tai & Chen, 1998).

Même si des modifications minéralogiques sont identifiées en profondeur, on peut noter que le matériau reste dense et cohérent au cours de l'expérience malgré l'attaque acide. De plus, sa surface est toujours composée des phases cristallisées initialement présentes dans le matériau sain. La meilleure résistance du CAC comparée aux liants à base de ciment clinker (CEM I et CEM III notamment) pourrait être liée à sa faible porosité (24,0 % porosité H_2O, Tableau IV - 1) ou à la plus faible colonisation des pâtes de CAC par les microorganismes (Dalod et al., 2014; Govin et al., 2014). Herisson et al. (2014) expliquent cela par l'effet bactériostatique de l'aluminium, présent en grande quantité dans les ciments d'aluminate de

calcium. Cependant, lorsqu'on considère des conditions d'oxydation du soufre très agressives, comparables à celles se développant dans les réseaux d'assainissement en conditions sévères, Buvignier et al. (2017) n'ont montré qu'un effet temporaire de l'aluminium sur la croissance et l'activité des bactéries sulfo-oxydantes, ce que les auteurs ont attribué à l'adaptation du biofilm microbien aux hautes concentrations en aluminium en conditions agressives (pH 2 et pH 4) grâce au développement de bactéries sulfo-oxydantes acidophiles. L'effet particulier du CAC sur le biofilm microbien a aussi été observé dans différentes conditions moins agressives ou à court terme par Peyre Lavigne et al. (2015), Lors et al. (2018) et Grengg et al. (2020) (biofilms sulfo-oxydants), Dalod et al. (2014) (biofilms de microalgues photosynthétiques) et Voegel et al. (2019) (biofilm de la digestion anaérobie). Les résultats de ces études suggèrent que le développement du biofilm et/ou son activité ont été ralentis sur le CAC en comparaison avec celui qui s'est développé sur des matériaux à base de liant ordinaire. De plus, Peyre Lavigne et al. (2015) et Voegel et al. (2019) ont montré que le biofilm sur le CAC était moins dense, avec moins de microorganismes et une plus faible diversité microbienne que pour les autres matériaux étudiés (Grengg et al., 2020). De plus, d'après la littérature, la formation d'un gel d'aluminium (AH_3) en surface mènerait à une meilleure durabilité des matrices d'aluminate de calcium puisque ce gel est connu pour être stable à des pH modérément acides, i.e. jusqu'à pH 4 (Buvignier, Patapy, et al., 2019; Fryda et al., 2008). La plus faible colonisation des pâtes de CAC par les microorganismes n'a cependant pas été vérifiée dans notre étude à long terme (chapitre III) puisque les bioréacteurs contenant le CAC présentaient une communauté microbienne similaire à celles des bioréacteurs témoins et contenant les pâtes de CEM I et CEM III.

4.5 MKAA

Même si la minéralogie de la partie amorphe du matériau n'a pas pu être caractérisée, les échantillons de MKAA ont semblé montrer un comportement très stable face à l'attaque biochimique, avec une très faible profondeur dégradée.

Les profils de composition chimique ont mis en avant un phénomène de dissolution de la matrice (Si, Al, Fe, Na), qui avait déjà été identifié au cours d'attaques acides dans d'autres études. Ainsi, dans le cas du MKAA, qui est moins sensible à la carbonatation et ne bénéficie pas (ou moins) de l'effet stabilisateur de la précipitation de carbonates de calcium, l'attaque acide semble apporter un effet prédominant sur la matrice. Selon Burciaga-Díaz et Escalante-García (2012), la détérioration de la pâte en milieu acide est due à la destruction de la structure géopolymère et à la libération de Na, Al et Si dans la solution. Plusieurs auteurs (Bakharev, 2005; Burciaga-Díaz & Escalante-García, 2012) s'accordent à dire qu'elle provoque la rupture du réseau aluminosilicate des géopolymères. Malgré cela, dans les deux expériences, le MKAA n'a montré aucun signe de fissures intenses ou de manque de résistance mécanique et a montré un comportement intéressant.

Cependant, le MKAA a relargué une grande quantité d'alcalins au début de l'immersion, engendrant un plus grand effet tampon en comparaison avec les autres liants : plus de 90 % de l'eau introduite dans le géopolymère est de l'eau dite « libre » (Pouhet et al., 2019) et contient une grande quantité d'ions alcalins qui sont facilement libérés de la pâte via le réseau poreux. Cette libération de l'eau libre est favorisée par la porosité élevée du matériau (Tableau IV - 1 et Figure IV - 1) (48,6 % porosité H_2O et 32,5 % porosité Hg). D'après les analyses de composition chimique des matériaux, cette libération des alcalins a eu peu d'influence sur la teneur en alcalins dans le solide qui est modifiée sur une faible profondeur, inférieure à 100 µm. Dans l'étude de Grengg et al. (2020), un métakaolin similaire à celui utilisé dans cette étude, riche en quartz, de couleur brun rouille et riche en fer (GP-K2) activé avec du silicate de potassium,

a été placé dans un bassin de stockage fortement touché par la détérioration microbienne en Autriche avec un mortier géopolymère à base de métakaolin blanc de grande pureté (GP-K1), un ciment d'aluminate de calcium et un mortier à base de ciment Portland. Après 18 mois d'exposition, la perte d'alcalinité du GP-K2 est similaire à celle observée sur le CAC (profondeur de l'ordre de 5 mm), et est bien moins importante que pour le GP-K1 (perte d'alcalinité pour tout l'échantillon de dimension 40x40 mm). Cette perte d'alcalinité importante a aussi été observée dans l'étude de Khan et al. (2020) qui ont étudié la dégradation d'un mortier géopolymère à base de cendres volantes dans un réseau d'épuration naturellement agressif. Un mélange d'hydroxyde de sodium et de solution de silicate de sodium a été utilisé comme activateur. Même si le géopolymère a montré des dégradations plus faibles en comparaison avec un mortier de ciment Portland résistant aux sulfates (SR) en termes de perte de masse, densité apparente sèche, résistance mécanique et désintégration de surface, le géopolymère avait une profondeur de neutralisation, avec une perte d'alcalinité, beaucoup plus importante que les autres matériaux étudiés. Cela traduit une plus grande pénétration des agents agressifs et pourrait être préjudiciable pour les armatures de béton armé. Ce géopolymère a été comparé avec un mortier de laitier alcali-activé (même activation) dans une autre étude (Khan et al., 2018) et le géopolymère à base de cendres volantes a montré une détérioration globale de la matrice bien plus élevée. Néanmoins, les compositions chimiques très différentes de ces deux géopolymères ne permettent pas une comparaison qualitative avec l'étude présente. En outre, parmi les matériaux étudiés dans l'étude de Grengg et al. (2020), après 18 mois, le degré de fissuration en surface et la dégradation estimée étaient les plus faibles pour le GP-K2 mais les plus élevés pour le GP-K1. Ainsi, comme le montrent les études de Grengg et al. (2020) et Khan et al. (2020), selon la formulation des géopolymères, leur résistance aux attaques en milieu acide biologique peut varier grandement.

4.6 Analyse des détériorations en regard de la composition des milieux et du contexte normatif

D'après les documents normatifs (NF EN 206/CN (AFNOR, 2014b), FD P 18-011 (AFNOR, 2016a)), les milieux étudiés sont classés XA3 uniquement de par leur concentration en ammonium supérieure à 100 $mg.L^{-1}$ (Tableau IV - 2 et Tableau IV - 3). Cependant, même si la concentration dépasse significativement la valeur seuil de la classe, il n'est pas nécessaire d'après la note *d* du Tableau 1 du fascicule FD P18-011 (Tableau IV - 3) de prévoir une protection supplémentaire (AFNOR, 2016a). En effet, l'ammonium ici semble avoir un effet secondaire car les détériorations observées relèvent de phénomènes (i) de décalcification et dissolution de la matrice cimentaire, liés à la présence d'ammonium et d'acides gras volatils et (ii) principalement de carbonatation, liée à des concentrations élevées en CO_2 dissous.

A l'issue des 5 cycles de digestion de fumier bovin, la carbonatation semble être le mécanisme prépondérant dans ce milieu faiblement agressif (faibles concentration en AGV), et les profondeurs dégradées se stabilisent dans le temps. En revanche, la brisure de maïs en digestion a engendré un milieu riche à la fois en AGV, favorisant la dissolution de la matrice cimentaire et la pénétration des agents agressifs, en microorganismes et en CO_2. Dans ce milieu complexe, les matériaux à base de laitier granulé de haut fourneau (CEM III et AAS) présentent une moins bonne durabilité que les autres matériaux étudiés (et notamment le CEM I), alors que le CAC et le MKAA sont moins détériorés.

Pourtant, pour les milieux chimiquement agressifs, le guide français de prescription T47 (CIMbéton, 2009) préconise l'utilisation de ciments au laitier pour les classes XA1 à XA3 alors que l'utilisation des ciments type CEM I n'est pas conseillée. De plus, une note du fascicule FD P 18-011 établit que l'utilisation de ciments sursulfatés (liant hydraulique principalement constitué de laitier granulé de haut fourneau et de

sulfate de calcium, NF EN 15743+A1 (AFNOR, 2015)) est possible pour tous les environnements (XA1 à XA3), tout comme les ciments d'aluminate de calcium.

Le milieu liquide de la digestion anaérobie est un milieu complexe, et multicomposant. Les effets combinés des différents métabolites agressifs qu'il contient sont difficiles à prévoir et à quantifier, et il s'avère que la classification normative n'est pas ou peu adaptée à ces milieux : alors que les acides organiques et les microorganismes qui les produisent sont présents lors de la méthanisation mais aussi dans d'autres milieux biologiques complexes tels que les effluents agricoles, leur agressivité n'est pourtant pas prise en compte, ce qui pourrait mener à une conception des ouvrages en béton non adaptée, et nuirait à la pérennité des ouvrages. De plus, d'après les résultats de cette étude, l'utilisation de laitier de haut fourneau dans la formulation des bétons ne devrait pas systématiquement être préconisée pour les milieux chimiquement agressifs puisque ces matériaux sont susceptibles de présenter une faible durabilité lorsqu'ils sont soumis à de la carbonatation. A la lumière de ces constatations, une mise à jour pertinente de ces documents devrait être envisagée pour notamment :

- Traduire l'effet prépondérant éventuel de certains composés agressifs dans les mélanges complexes en fonction des situations ou type de biodéchets (par exemple du CO_2 et de la carbonatation au regard de l'effet de l'ammonium dans le cas des déchets utilisés dans cette étude) ;
- Traduire les effets combinés des composés agressifs ;
- Tenir compte de l'effet du biofilm.

Ceci afin d'aboutir à des recommandations pertinentes en termes de formulations recommandées.

Néanmoins, pour arriver à cet objectif, il est nécessaire de pouvoir évaluer un éventail très large de situations en termes de concentrations relatives en espèces agressives. Ceci n'est pas possible expérimentalement. Il apparait donc nécessaire d'évaluer les effets des déchets en tenant compte de leur grande variabilité de composition par l'utilisation de la modélisation, qui permettra d'ébaucher des recommandations sur la base de larges gammes de concentrations des espèces agressives. Dans cette perspective, une première étape nécessaire est la mise à jour des bases de données thermodynamiques de la réactivité des phases cimentaires exposées aux espèces agressives du milieu de la méthanisation.

CONCLUSION

Dans ce chapitre, 5 matériaux à base de ciment (CEM I, CEM III, CAC) ou de liants alternatifs alcali-activés (MKAA, AAS) ont été exposés à 5 cycles de digestion anaérobie en phase liquide, et cela pour deux types de substrat différents : le fumier bovin et la brisure de maïs.

Les objectifs étaient de déterminer les mécanismes d'altération de ces matériaux au cours d'expériences longues, et pour deux conditions d'agressivité différentes.

Lors de la digestion du fumier bovin, plusieurs phénomènes ont été détectés, la biodétérioration des pâtes de CEM I et CEM III s'est traduite par :

- la dissolution des hydrates et des grains anhydres en surface, vraisemblablement liée à des concentrations locales élevées en composés agressifs du fait de la présence du biofilm ;
- la carbonatation de la matrice cimentaire, qui s'est traduit par la précipitation des différents polymorphes de carbonates de calcium ;

- un enrichissement en soufre en profondeur associé à la lixiviation et qui se produit en zone de transition ;
- une perturbation magnésienne de faible intensité pour les pâtes de CEM III ;
- la décalcification de la surface du matériau, associée à un enrichissement en phosphore précipitant vraisemblablement sous forme amorphe.

Cependant, après 36 semaines d'expérience, malgré la dissolution probable de la zone extérieure du CEM I, la carbonatation semble avoir pris le dessus sur les autres phénomènes, ce qui a entraîné des profils de composition chimique plus réguliers en profondeur, peu différents des profils de la matrice saine.

Le CAC, et particulièrement le MKAA ont montré une très bonne résistance au milieu et présentent de très faibles dégradations : les modifications chimiques et structurales sont observées sur une faible profondeur et évoluent peu au cours de l'expérience.

Lors de la digestion de la brisure de maïs, le CAC et le MKAA se sont comportés de manière similaire à l'expérience précédente et présentent toujours une très bonne résistance face au milieu, avec des profondeurs dégradées ne dépassant pas 400 µm au terme des 5 cycles de digestion.

On observe en revanche un comportement différent pour les pâtes de CEM I et CEM III. Même si les phénomènes de décalcification, carbonatation et enrichissement en P_2O_5 en surface sont toujours observés, le laitier semble engendrer une zonation légèrement différente et une profondeur dégradée plus élevée, qui se retrouvent à la fois sur le CEM III en fin d'expérience et sur les échantillons d'AAS. On y retrouve une densification de la pâte en profondeur, probablement liée à la précipitation de carbonates.

En considérant l'intensité de l'altération, le maïs semble être le biodéchet le plus agressif. Ainsi, la concentration en acides organiques générée par la phase d'hydrolyse pourrait jouer un rôle dans cette intensification.

Malgré l'agressivité du milieu plus élevée, il ne semble pas que les profondeurs dégradées augmentent de manière significative au cours du temps, probablement du fait d'une dissolution de la pâte qui aurait faussé les mesures de profondeur. Cependant, on peut noter que les pâtes de ciment ont été structuralement plus affectées (densité plus faible, dissolution) lors de l'expérience avec la brisure de maïs que lors de l'expérience avec le fumier bovin.

Pour les deux substrats et les deux échéances, on observe que ce sont les pâtes de CAC et de MKAA qui présentent les meilleurs comportements dans les conditions de digestion anaérobie, et une tendance de résistance à l'attaque générée par des biodéchets en digestion a été établie sur la base des résultats de cette étude :

CEM III et AAS < CEM I < CAC < MKAA.

Les mécanismes de dégradation sont similaires à ceux identifiés dans les études de Voegel (2017) et Bertron et al. (2017). Cependant, la comparaison entre différentes études (Giroudon et al., 2021; Koenig & Dehn, 2016; Voegel, Durban, et al., 2019; Voegel, Giroudon, et al., 2019) a permis de mettre en évidence que, pour différents biodéchets/inoculum et donc différentes compositions du milieu liquide, les effets de chaque métabolite agressif sont plus ou moins marqués, et la dégradation ne se traduit pas toujours par l'effet prépondérant du même métabolite.

L'effet des métabolites, seuls ou combinés, va donc être étudié dans le chapitre suivant. En effet, si les attaques acides ont été étudiées en relatif détail dans la littérature (souvent pour des pH inférieurs à ceux de la méthanisation), l'effet de l'ammonium aux concentrations de l'étude n'a pas ou peu été étudié (les études traitent généralement de solution fortement concentrées, de l'ordre de 6 M), et l'effet combiné des métabolites en conditions contrôlées n'a jamais été rapporté. Ces nouvelles connaissances permettront d'aboutir à une meilleure compréhension des mécanismes de dégradation, et seront le support de bases de données numériques dans un but de simulation et prédiction des dégradations pour une plus large gamme de concentrations des différents composés agressifs.

CHAPITRE V – DEGRADATION PAR LES AGENTS CHIMIQUES METABOLISES LORS DE LA DIGESTION ANAEROBIE

INTRODUCTION

Dans le chapitre précédent, l'exposition des matériaux au milieu de la digestion anaérobie en bioréacteurs a montré des phénomènes de dégradation complexes, résultants de l'action combinée des métabolites agressifs et des microorganismes. La dégradation des pâtes de CEM I et CEM III s'est notamment traduite par :

- *la dissolution des hydrates et des grains anhydres en surface ;*
- *la carbonatation de la matrice cimentaire, qui s'est traduite par la précipitation de différents polymorphes de carbonates de calcium ;*
- *un enrichissement en soufre en profondeur associé à la lixiviation et qui se produit dans la zone de transition à proximité immédiate de la zone saine ;*
- *une perturbation magnésienne de faible intensité pour les pâtes de CEM III ;*
- *la décalcification de la surface du matériau, associée à un enrichissement en phosphore précipitant vraisemblablement sous forme amorphe.*

La comparaison entre différentes études mettant en œuvre la dégradation de matériaux cimentaires en milieux réels de digestion anaérobie (Giroudon et al., 2021; Koenig & Dehn, 2016; Voegel, Durban, et al., 2019; Voegel, Giroudon, et al., 2019) a permis de mettre en évidence que, pour différents couples biodéchets/inoculum et donc différentes compositions du milieu liquide, l'intensité et les cinétiques d'altération sont variables, et la dégradation ne se traduit pas toujours par l'effet prépondérant du même métabolite.

Afin de tenir compte d'un très large éventail de situations en termes de concentrations en agents agressifs et prévoir la dégradation résultant du couplage de plusieurs phénomènes, l'utilisation de la modélisation semble nécessaire. Pour cela, une première étape consiste à mettre à jour les bases de données sur la réactivité des phases cimentaires exposées aux agents agressifs du milieu liquide de la méthanisation.

Dans cette perspective, une première étape a consisté à appréhender les phénomènes induits par l'action des composés chimiques de la digestion anaérobie, en solutions synthétiques. Ces solutions correspondent aux métabolites agressifs de la digestion anaérobie, pris séparément ou mélangés dans les mêmes concentrations que dans les expériences sur les biodéchets. Les effets du phosphate et du magnésium ayant été jugés secondaires, seuls les acides acétiques, les carbonates et l'ammonium sont considérés.

Une seconde étape a consisté à exposer des pâtes réduites en poudre, afin d'éliminer les phénomènes de diffusion et ainsi par simulation recaler les réactions et constantes thermodynamiques des phases. Dans le cadre de la thèse, du fait du temps imparti, cette seconde partie a été réalisée complétement sur les acides organiques (solution d'acide acétique) et a été ébauchée pour l'ammonium (solution de nitrate d'ammonium). Le travail se poursuit dans le cadre du projet BIBENdOM.

1 EXPERIENCES SUR MONOLITHES

Cette partie vise à caractériser les cinétiques de dégradation et les modifications des matériaux susceptibles d'être utilisés pour la construction de structures de méthanisation face à l'agressivité des différents métabolites du milieu, et l'effet de chacun des métabolites agressifs au sein de la dégradation

globale. Le but est de pouvoir, à terme, modéliser les dégradations afin d'apporter une information rapide sur l'agressivité d'un milieu, pour des concentrations en agents agressifs variables et pour différents matériaux.

Pour cela, des solutions à base d'acide acétique, nitrate d'ammonium et bicarbonate de sodium ont été utilisées pour représenter respectivement l'attaque des acides gras volatils, de l'ion ammonium et du CO_2 dissous. Elles ont été utilisées seules ou combinées (solutions à base de plusieurs métabolites agressifs). Les essais ont d'abord consisté à immerger des pâtes de CEM I en solution. Un suivi de pertes de masse, des analyses chimiques par microsonde électronique (EPMA), des observations microscopiques (MEB en mode BSE), des analyses en DRX ainsi que des analyses de la composition du milieu liquide ont été réalisés au cours de l'expérience afin d'identifier les cinétiques de dégradation et les modifications microstructurales, chimiques et minéralogiques du matériau. Ces résultats pourront servir de support pour la modélisation de toutes les matrices à base de ciment Portland. Le MKAA étant une matrice originale non comparable à du CEM I, des essais ont aussi été effectués sur ce matériau.

En outre, ces informations pourront permettre, par différence avec les milieux biologiques, de mieux connaître l'influence du biofilm et des microorganismes sur la détérioration globale des matériaux de construction.

1.1 Matériaux et méthodes

1.1.1 Matériaux

Cette étude a été réalisée sur des pâtes fabriquées à partir de ciment Portland ordinaire CEM I 52,5 R (noté CEM I par la suite) et des pâtes de MKAA fabriquées à partir de métakaolin Argeco (noté MKAA par la suite) dont les compositions sont rappelées dans le Tableau V - 1.

Tableau V - 1 : Composition chimique des matériaux de l'étude

	Composition chimique en oxydes (%)											
	SiO_2	**CaO**	**Al_2O_3**	**Fe_2O_3**	**K_2O**	**Na_2O**	**MgO**	**Mn_2O_3**	**TiO_2**	**SO_3**	**P_2O_5**	p.a.f.
CEM I 52,5 R ou **CEM I**	20,0	66,2	4,85	2,64	0,00	0,14	1,06	0,03	0,27	3,01	0,06	1,64
Métakaolin	68,1	1,38	25,6	3,58	0,32	0,03	0,22	0,01	1,22	0,00	0,05	2,58

p.a.f. = perte au feu

Les pâtes de ciment ont été confectionnées selon la procédure explicitée au chapitre II. Avant l'expérience, les éprouvettes cylindriques de diamètre 35 mm et hauteur 70 mm ont été sciées en deux à mi-hauteur. Les demi-éprouvettes ont alors été immergées dans les solutions agressives décrites ci-dessous.

1.1.2 Solutions agressives

Trois solutions simples ont été préparées selon la description explicitée au chapitre II :

- la solution AA est une solution d'acide acétique à 0,30 $mol.L^{-1}$;
- la solution NA est une solution de nitrate d'ammonium NH_4NO_3 à 0,0444 $mol.L^{-1}$;
- la solution BS est une solution de bicarbonate de soude $NaHCO_3$ à 0,2429 $mol.L^{-1}$.

Des solutions supplémentaires (appelées solutions mixtes), correspondant au mélange de ces composés chimiques dans les mêmes concentrations que précédemment, ont aussi été étudiées. Elles visent à identifier les mécanismes d'altération des matrices cimentaires exposées à ces mélanges et de mettre en

évidence l'éventuelle prédominance d'un métabolite par rapport aux autres. La concentration en acide acétique a été fixée à 0,30 mol.L^{-1}, soit une valeur légèrement supérieure à la concentration de 0,28 mol.L^{-1} utilisée par Bertron et al. (2005b) et étant la plus forte concentration d'acides trouvée dans les effluents agricoles. Les concentrations des solutions NA et BS ont été choisies en fonction des résultats des expériences en bioréacteurs afin de représenter fidèlement des conditions de digestion anaérobie. Ces solutions sont les suivantes :

- la solution AA+NA est une solution à 0,30 mol.L^{-1} d'acide acétique et 0,0444 mol.L^{-1} de NH_4NO_3 ;
- la solution AA+BS est une solution à 0,30 mol.L^{-1} d'acide acétique et 0,2429 mol.L^{-1} de $NaHCO_3$;
- la solution AA+BS+NA est une solution à 0,30 mol.L^{-1} d'acide acétique, 0,2429 mol.L^{-1} de $NaHCO_3$ et 0,0444 mol.L^{-1} de NH_4NO_3.

Comme précisé au chapitre II, il a été choisi de ne pas tamponner les solutions pour ne pas ajouter de composés chimiques supplémentaires pouvant interagir avec le matériau.

Les échantillons de CEM I ont été immergés dans toutes les solutions décrites ci-dessus alors que les échantillons de MKAA ont seulement été immergés dans les solutions AA, NA, BS et AA+BS.

1.1.3 Conditions d'exposition et analyses – CEM I

Pour chaque solution, 4 échantillons ont été immergés dans 2,5 L ce qui équivaut à un rapport solide/liquide d'environ 1/17 et un rapport surface/volume d'environ 97 $cm^2.L^{-1}$. Ce rapport a été choisi en accord avec les expériences précédentes de l'équipe (Bertron, Duchesne, et al., 2005a, 2005b; Larreur-Cayol, Bertron, & Escadeillas, 2011) pour permettre la comparaison. Il est différent de celui des bioréacteurs. Les solutions ont été maintenues dans une pièce à 20°C dans des bacs en plastique fermés. Le pH des solutions a été régulièrement mesuré après une agitation manuelle (tous les jours au début de l'expérience puis plusieurs fois par semaine par la suite). Dès que le pH d'une des solutions dépassait 8,6 (limite haute des conditions de digestion anaérobie), quelques millilitres de chaque solution étaient prélevés après une agitation manuelle et toutes les solutions étaient renouvelées avec de la solution neuve.

Dans chaque bac, deux des quatre échantillons étaient dédiés au suivi de la perte de masse et les deux autres étaient dédiés aux analyses du solide. Pour le suivi de perte de masse, les échantillons étaient retirés des solutions, le liquide en excès était éliminé grâce à du papier absorbant, et les échantillons étaient pesés après 5 minutes à l'air libre. Pour les analyses du solide, la partie supérieure d'un échantillon était sciée précautionneusement avec une scie en diamant puis partagée en deux. Une moitié était utilisée pour les analyses DRX et l'autre était réservée aux analyses MEB/EDS et EPMA.

La composition des échantillons liquides a été analysée par spectroscopie ICP-OES (Optima 7000DV ICP/OES Perkin Elmer) (Si, Na, K, Ca, Al, Fe) et chromatographie ionique (Thermo Electron ICS 300, colonne CS16) (SO_4^{2-}, NH_4^+).

Les expériences avec les solutions AA+NA et AA+BS+NA ayant été faites plus tard, le planning initial n'a pas pu être reproduit à l'exact identique : pour ces deux solutions les expériences ont duré 18 semaines au lieu de 16 semaines. De plus, un bac de 1,25 L de solution dans lequel seulement deux échantillons ont été immergés a été utilisé pour la solution AA+NA. Seules deux échéances d'analyse du solide sont donc disponibles pour cette expérience (4 semaines et fin d'expérience). Les échéances de pesées et d'analyses du solide ainsi que la répartition des échantillons pour un bac sont présentées sur la Figure V - 1.

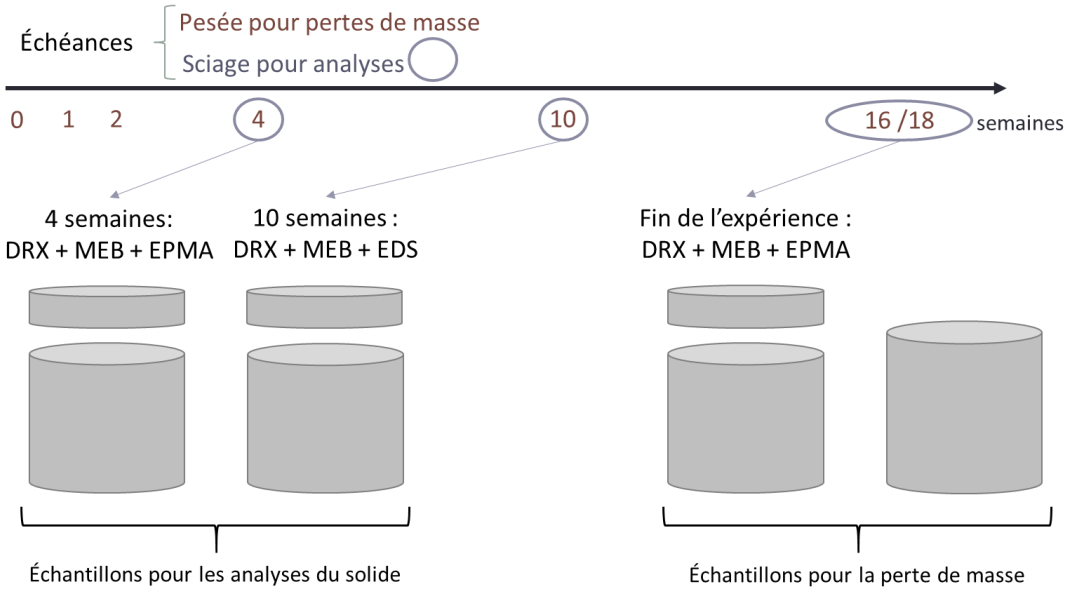


Figure V - 1 : Échéances de pesées et d'analyses du solide et répartition des échantillons pour un bac de solution

1.2 Résultats – CEM I

Cette partie présente l'évolution du pH des différentes solutions au cours de l'expérience, le suivi de pertes de masse des échantillons dégradés, les concentrations d'éléments lixiviés en solutions ainsi que les modifications structurales, chimiques et minéralogiques des matériaux après 4, 10 et 16 (ou 18) semaines d'immersion.

1.2.1 Evolution du pH des différentes solutions

La Figure V - 2 montre l'évolution du pH des solutions dans le temps. Chaque chute de pH correspond à un renouvellement des solutions. La Figure V - 2 nous renseigne donc aussi sur la fréquence des renouvellements.

Les gammes de pH diffèrent assez sensiblement en fonction de la nature de la solution agressive (Figure V - 2) :

- les solutions AA et AA+NA présentent les pH les plus faibles, avec des variations assez fortes comprises entre 2,4 et 4 ;
- la solution AA+BS+NA présente une gamme de pH intermédiaire avec de faibles variations (entre 4,9 et 5,5) ;
- la solution AA+BS est la solution montrant le moins de variations de pH, puisque les valeurs sont comprises entre 5,3 et 5,5, ce qui traduit un fort pouvoir tampon de la solution ;
- contrairement aux autres solutions, la solution NA présente de fortes variations de pH, entre 5,6 et 9, traduisant le faible pouvoir tampon de cette solution ;
- la solution BS présente le pH initial le plus élevé et les variations de pH sont comprises entre 8,2 et 9.

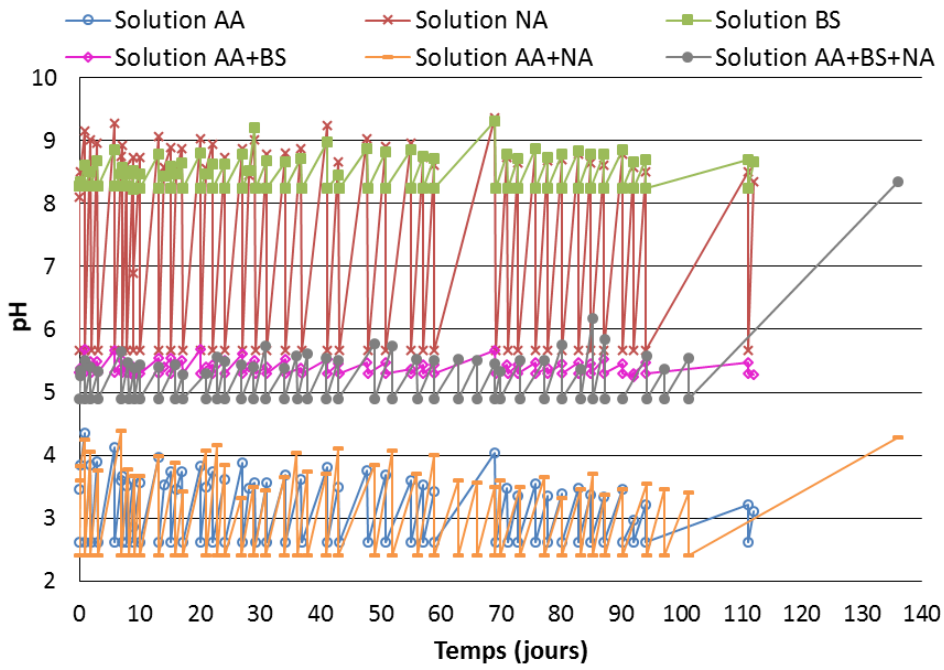


Figure V - 2 : Evolutions du pH des solutions en fonction du temps d'immersion – CEM I

1.2.2 Pertes de masse

La Figure V - 3 présente les pertes de masse des échantillons en fonction du temps.

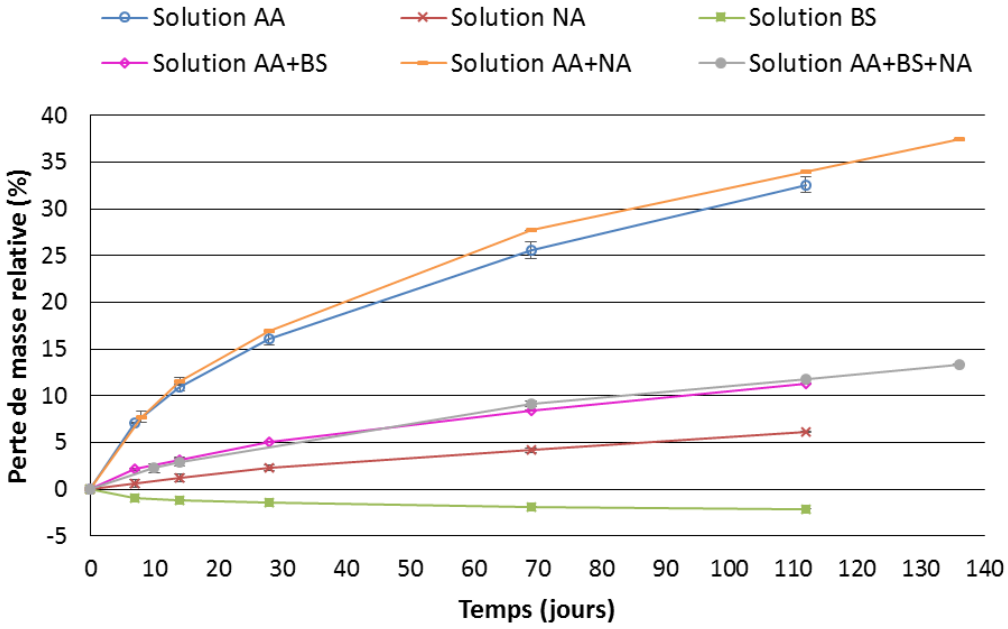


Figure V - 3 : Pertes de masse des pâtes de CEM I en fonction du temps d'immersion

Après 16 semaines d'immersion, les pâtes de CEM I ont subi les pertes de masse les plus fortes, de l'ordre de 33 %, pour les solutions d'acide acétique AA et de mélange acide acétique et nitrate d'ammonium AA+NA, avec une attaque légèrement plus sévère pour la solution AA+NA. A contrario, un gain de masse de 2,1 % a été observé sur les échantillons immergés dans la solution de bicarbonate de sodium BS. Les autres solutions ont une agressivité intermédiaire. Les plus faibles pertes de masse sont observées pour la solution de nitrate d'ammonium seul NA (environ 6,1 % de perte de masse en fin d'expérience), alors

que les solutions mélangeant acide acétique et bicarbonate de sodium AA+BS et AA+BS+NA sont plus agressives tout en ayant entrainé une perte de masse bien significativement moins forte (13,4 %) qu'avec les solutions à base d'acide acétique sans bicarbonate (AA et AA+NA). D'après ces résultats et pour ces concentrations, le nitrate d'ammonium semble apporter une agressivité bien plus faible pour la matrice cimentaire que celle de l'acide acétique, et le bicarbonate semble apporter un effet protecteur. Dans les mélanges, l'effet supplémentaire du nitrate d'ammonium en termes d'agressivité paraît quasiment négligeable. On note que le classement de perte de masse est cohérent avec les pH des solutions (Figure V - 2) : les solutions AA et AA+NA présentent des pH et des pertes de masse identiques et il en est de même pour les solutions AA+BS et AA+BS+NA. Les solutions NA et BS sont celles qui présentent les pH les plus élevés et les pertes de masse les plus faibles. Au-delà de l'agressivité des composés en solution, il y a donc aussi un effet de l'acidité sur les dégradations.

1.2.3 Lixiviation des éléments en solution

La Figure V - 4 présente les concentrations des éléments lixiviés en solutions en concentration cumulée. Il n'a pas été possible de mesurer précisément la quantité de sodium lixivié en solution pour les solutions contenant du bicarbonate de sodium (les solutions BS et AA+BS). En effet, comme ces solutions sont intrinsèquement très concentrées en sodium, les variations de la concentration mesurée ne sont pas assez importantes pour être significatives.

Les solutions contenant de l'acide acétique sans bicarbonate, i.e. AA et AA+NA, sont les plus agressives en termes de lixiviation avec des concentrations mesurées légèrement plus faibles pour la solution AA+NA. En effet, on observe un effet étonnant d'une moindre libération des ions Ca, Si, Al, Fe et sulfates pour cette solution alors que la perte de masse y est plus importante. En revanche, la solution AA+NA a lixivié d'avantage de sodium (7,8 mmol.L^{-1}) que la solution AA (2,9 mmol.L^{-1}). Dans ces deux solutions, on retrouve en particulier des fortes concentrations de calcium (419 ± 5,1 mmol.L^{-1}), de silicium (17 ± 1,6 mmol.L^{-1}) et de sulfates (2 ± 0,3 mmol.L^{-1}). Les concentrations de sulfates lixiviés sont bien plus importantes que dans les autres solutions puisqu'elles sont environ 3 fois supérieures. De plus, ces deux solutions sont les seules à avoir lixivié de l'aluminium (9 ± 0,1 mmol.L^{-1}) et du fer (3 ± 0,3 mmol.L^{-1}), ce qui est probablement lié à leur pH faible. Dans ces deux solutions on retrouve un relargage relatif des ions $Ca^{2+} > Si^{4+} > Al^{3+} > K^{+} > Fe^{3+} > SO_4^{2-}$.

Les solutions de nitrate d'ammonium NA, et d'acide acétique contenant du bicarbonate avec ou sans nitrate d'ammonium, AA+BS et AA+BS+NA sont moins agressives et montrent des valeurs de lixiviation intermédiaires pour le calcium (163 ± 25 mmol.L^{-1}), le silicium (5 ± 1.2 mmol.L^{-1}), les sulfates (1 ± 0,1 mmol.L^{-1}) et le potassium (1 ± 1,2 mmol.L^{-1}). Elles ne provoquent pas la lixiviation du fer et de l'aluminium. Le relargage relatif des ions pour ces solutions est le suivant : $Ca^{2+} > Si^{4+} > SO_4^{2-}$ et K^{+}.

La solution de bicarbonate de sodium BS est la moins agressive et n'a relargué qu'une faible quantité de potassium (4,1 mmol.L^{-1}) et de silicium (1,2 mmol.L^{-1}). On a donc un relargage relatif des ions comme suit : $K^{+} > Si^{4+}$.

Le potassium a été trouvé en quantité similaire dans toutes les solutions mais on peut remarquer une plus faible concentration en potassium dans la solution BS alors que l'élément semble plus lixivié dans les solutions AA, AA+NA et AA+BS+NA. En outre, le comportement du sodium vis-à-vis des solutions (seules les solutions AA, NA et AA+NA sont prises en compte) est particulier puisque cet élément est particulièrement lixivié pour la solution AA+NA et moins dans les solutions AA et NA.

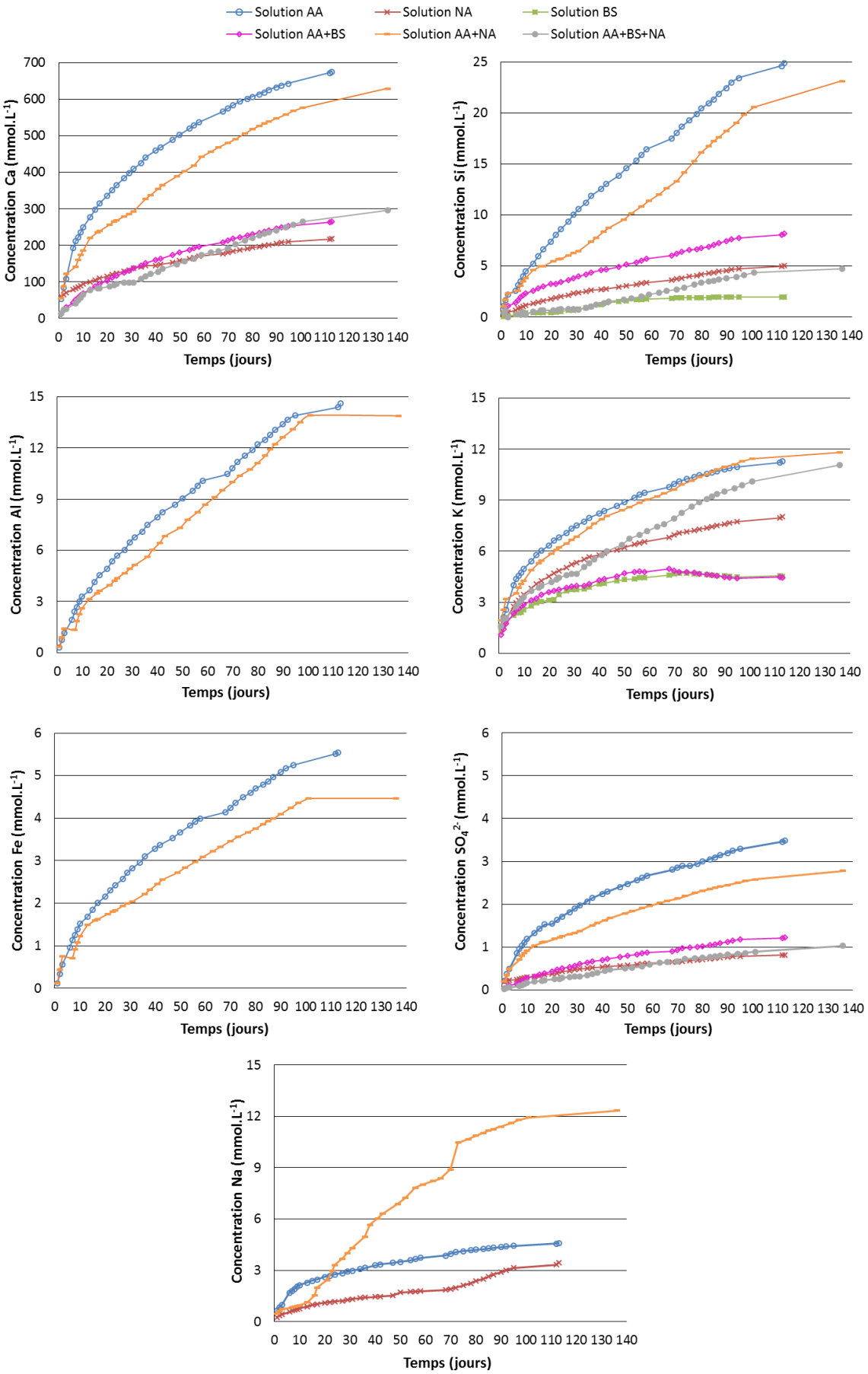


Figure V - 4 : Concentrations cumulées des éléments lixiviés en solution : Ca, Si, Fe, SO_4^{2-}, Al, K, Na – CEM I

1.2.4 Modifications des pâtes de CEM I

1.2.4.1 Observations macroscopiques

La Figure V - 5 présente l'aspect visuel des échantillons à la fin des expériences d'immersion.

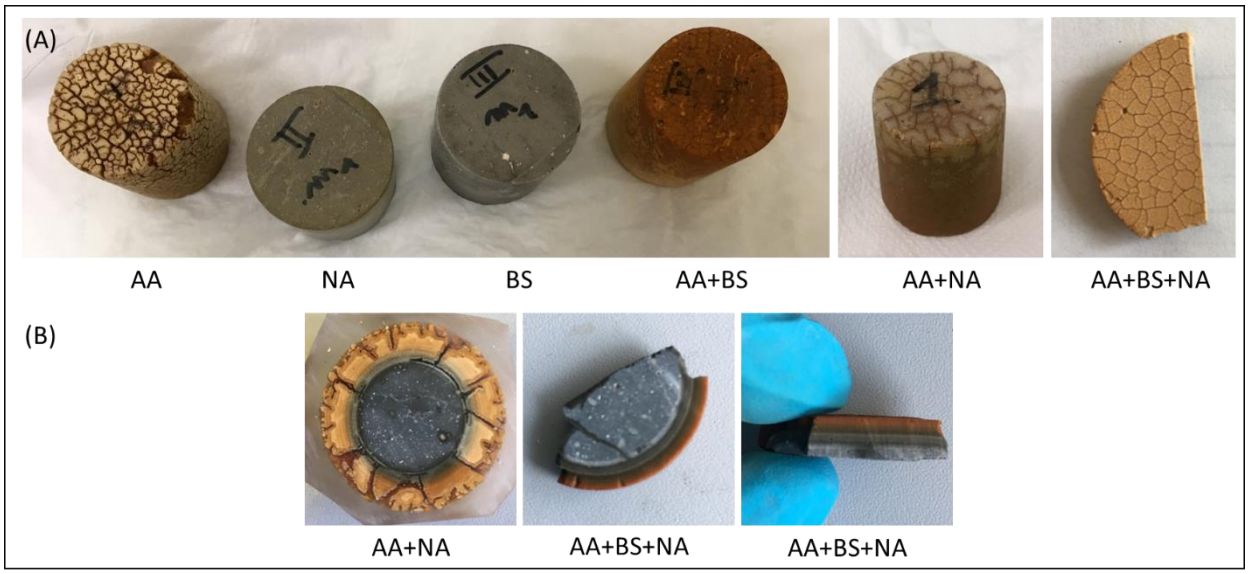


Figure V - 5 : (A) Aspect visuel de la surface des échantillons en fin d'expérience et (B) aspect visuel des tranches des échantillons AA+NA et AA+BS+NA en fin d'expérience

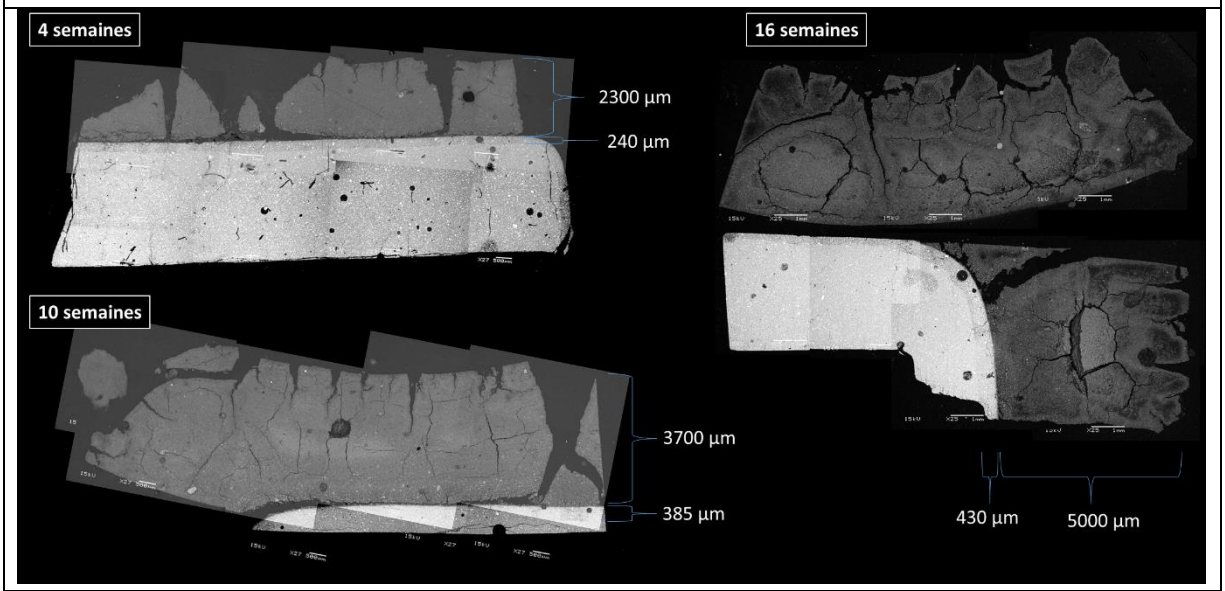
Les échantillons immergés dans les solutions contenant de l'acide acétique (AA, AA+BS, AA+NA et AA+BS+NA) présentent une couleur orangée liée à la décalcification intense de la matrice cimentaire qui permet l'expression de la couleur de l'oxyde de fer. Pour les solutions AA, AA+NA et AA+BS+NA on observe une forte fissuration lorsque ces échantillons sont sortis des solutions et laissés à sécher sur une paillasse. Cette fissuration est liée au retrait chimique suite au départ massif du calcium. La Figure V - 5.B permet d'observer que la zonation colorée est fonction de la distance à la surface exposée. Enfin, la teinte est préservée pour la pâte de ciment exposée à la solution de bicarbonate de sodium (BS) alors que l'échantillon immergé dans la solution de nitrate d'ammonium (NA) présente une coloration légèrement orangée, sans fissuration.

1.2.4.2 Observations microscopiques

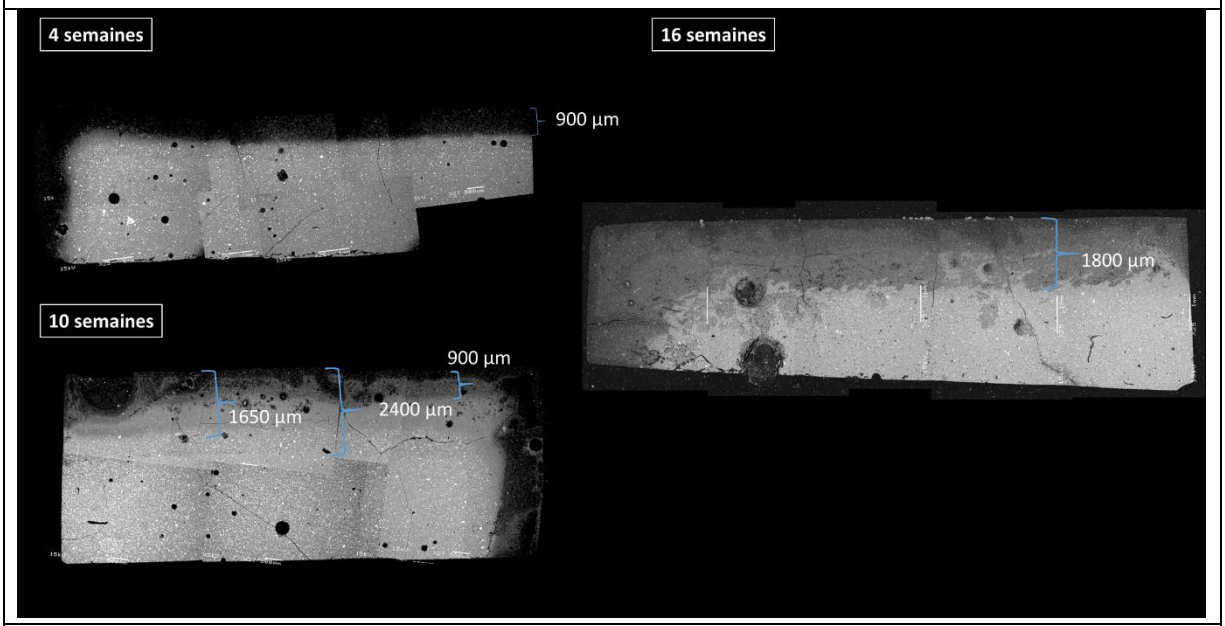
Le Tableau V - 2 présente les images MEB des échantillons de CEM I immergés dans les solutions agressives après 4 semaines, 10 semaines et à la fin de l'expérience. Les échantillons immergés dans la solution BS n'ayant pas présenté de modifications importantes seules deux échéances (10 semaines et fin d'expérience) sont présentées. De plus, il faut noter que sur un même échantillon, la différence de densité entre la zone dégradée et le cœur sain était parfois tellement importante que les deux zones ne pouvaient pas être correctement visibles avec le même contraste. Certaines des images présentées sont donc l'assemblage de deux images avec des contrastes différents.

Tableau V - 2 : Images MEB d'échantillons de pâte de CEM I immergés dans les différentes solutions agressives après 4 semaines, 10 semaines et à la fin de l'expérience (16 ou 18 semaines)

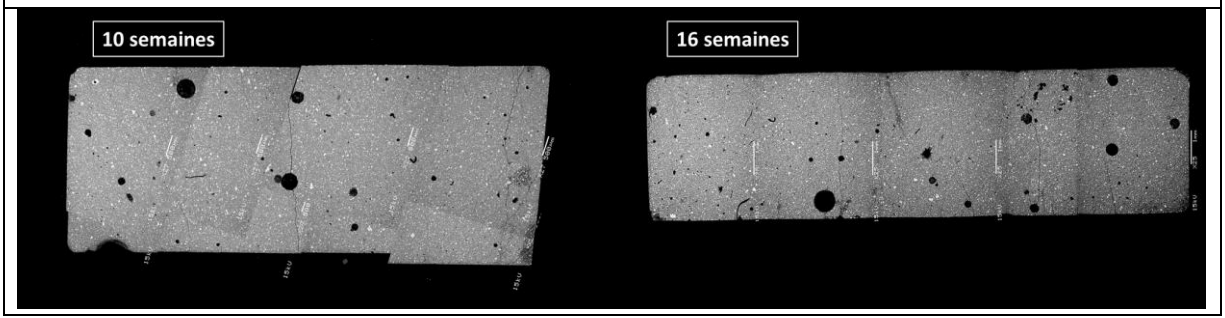
Solution AA



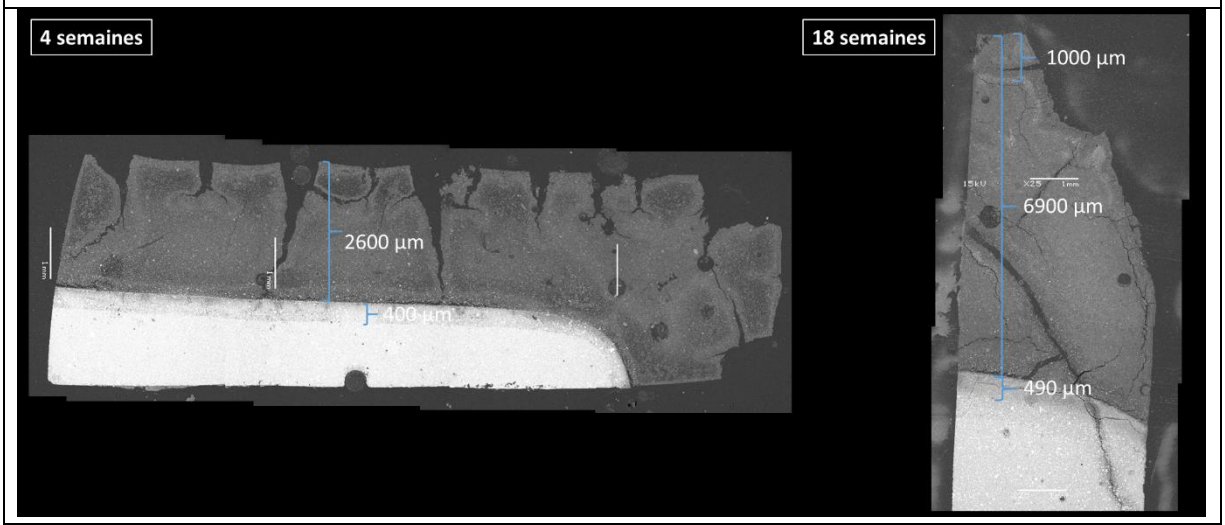
Solution NA



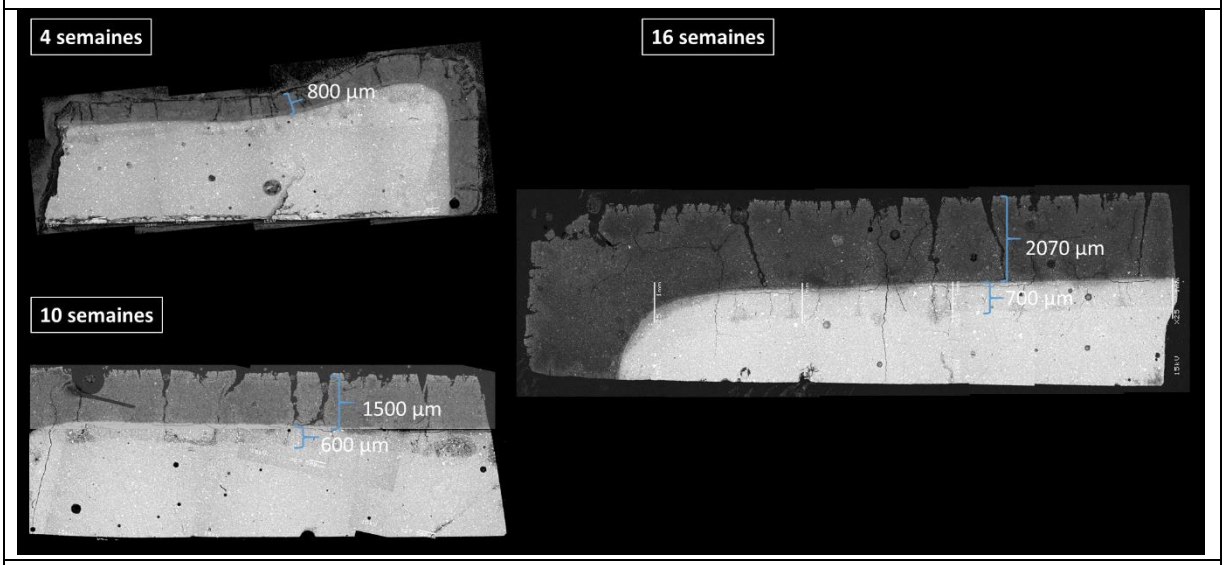
Solution BS



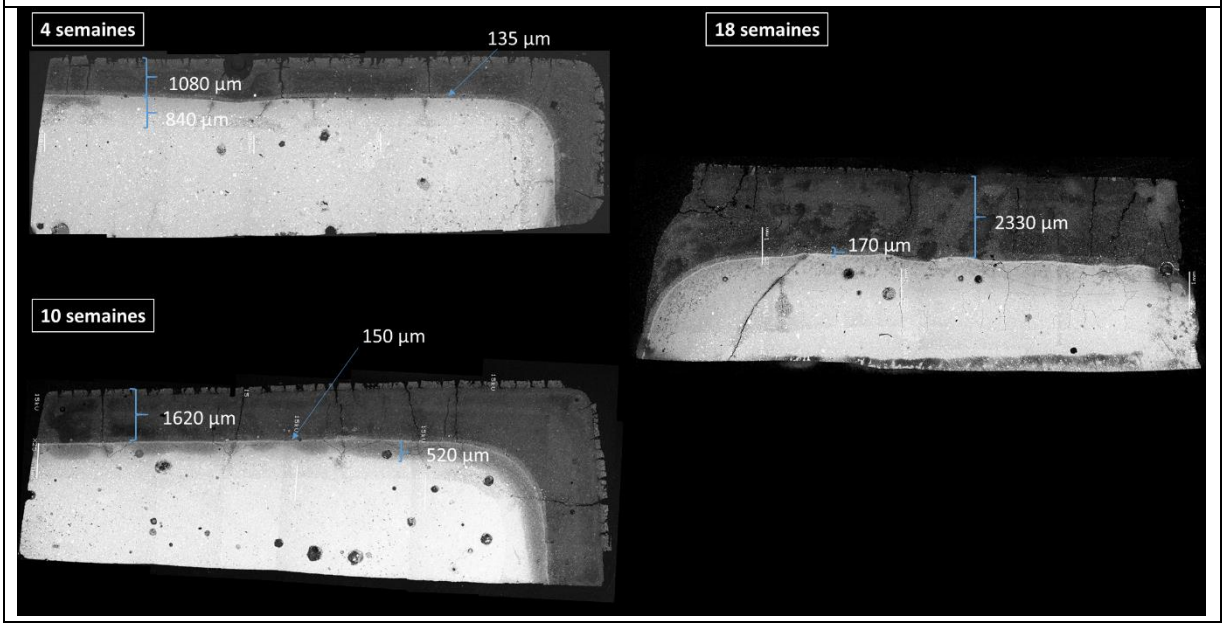
Solution AA+NA



Solution AA+BS



Solution AA+BS+NA



Les images MEB (Tableau V - 2) mettent en évidence la morphologie et la profondeur de la zone dégradée, ainsi que son évolution au cours du temps. On remarque trois types de modifications :

- En présence d'acide acétique les échantillons présentent une zone extérieure dégradée (appelée zone dégradée par la suite) de très faible densité, de couleur jaunâtre à brunâtre, friable et sujette au retrait de dessiccation lorsque les échantillons sont sortis des bacs et séchés avant observation (zone probablement très poreuse) (voir Figure V - 5, échantillons AA, AA+BS, AA+NA et AA+BS+NA). La fissuration observée sur échantillons humides est liée au retrait chimique associé au départ des ions. Cette zone a une structure totalement différente de la pâte saine : les grains anhydres n'y sont plus visibles et elle présente une très faible résistance mécanique comme le soulignent plusieurs auteurs dans des études sur les acides acétique, lactique ou succinique (Bertron, Duchesne, et al., 2005a; Bertron et al., 2007b; Oueslati & Duchesne, 2012; Pavlík, 1994). En dessous de la zone dégradée, une zone plus fine apparaît légèrement plus foncée que le cœur sain, et donc légèrement moins dense. Dans cette zone, on peut encore observer des grains de ciment anhydres. Les démarcations entre les différentes zones sont franches et les fronts sont parallèles à la surface. La zone dégradée a tendance à se décrocher du reste de l'échantillon une fois sèche ;
- Les échantillons exposés à la solution NA présentent une zone extérieure de plus faible densité, non homogène avec une démarcation non rectiligne entre le cœur sain et la zone de plus faible densité ;
- Pour les échantillons exposés à la solution BS, aucune modification n'est clairement visible sur les images MEB, que cela soit après 4, 10 ou 16 semaines. On remarque cependant une intensification du signal du calcium en surface sur les cartographies EDS (non montrées ici).

Sur les échantillons exposés à la fois à l'acide acétique et au bicarbonate de sodium (AA+BS et AA+BS+NA) on remarque une fine couche extérieure craquelée avec une densité légèrement plus élevée que la partie dégradée juste au-dessous.

1.2.4.3 Evolution des profondeurs dégradées

L'évolution des profondeurs dégradées a été reportée sur la Figure V - 6.

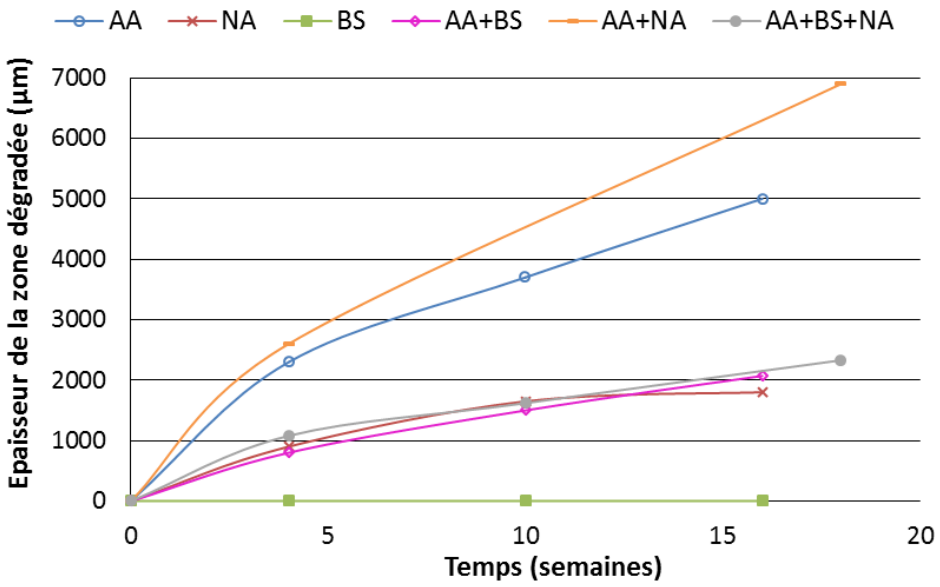


Figure V - 6 : Evolutions de la profondeur dégradée des échantillons (MEB) au cours du temps en fonction de la solution agressive

Hormis pour la solution NA pour laquelle il est difficile de repérer précisément les différentes zones de dégradation et leur évolution, on observe clairement l'augmentation de l'épaisseur de la zone dégradée avec le temps, avec une évolution semblable pour les solutions AA et AA+NA et pour les solutions AA+BS et AA+BS+NA. Cette évolution est corrélée avec les pertes de masse présentées sur la Figure V - 3, et avec le pH. La tendance d'agressivité dégagée par les pertes de masse est confirmée puisqu'au terme de l'expérience, les profondeurs dégradées (mesurées grâce aux images MEB) ont atteintes des épaisseurs de 0 µm, 1800 µm, 2070 µm, 2330 µm, 5000 µm et 6900 µm respectivement pour les solutions BS, NA, AA+BS, AA+BS+NA, AA et AA+NA.

1.2.4.4 Modifications chimiques

Les résultats des analyses EPMA des pâtes de CEM I sont présentés sur les Figure V - 7 à Figure V - 12. Les données sont en quantité d'oxydes en fonction de la distance à la surface. Afin d'améliorer la lisibilité, les courbes ont été lissées, chaque point étant la moyenne de 5 points des analyses initiales. Afin d'alléger la lecture, seuls les profils chimiques en fin d'expérience sont présentés (sauf pour la solution BS où c'est le profil après 4 semaines qui est présenté).

- Solution AA

La Figure V - 7 présente les analyses EPMA de la pâte de CEM I immergée dans une solution d'acide acétique pendant 16 semaines.

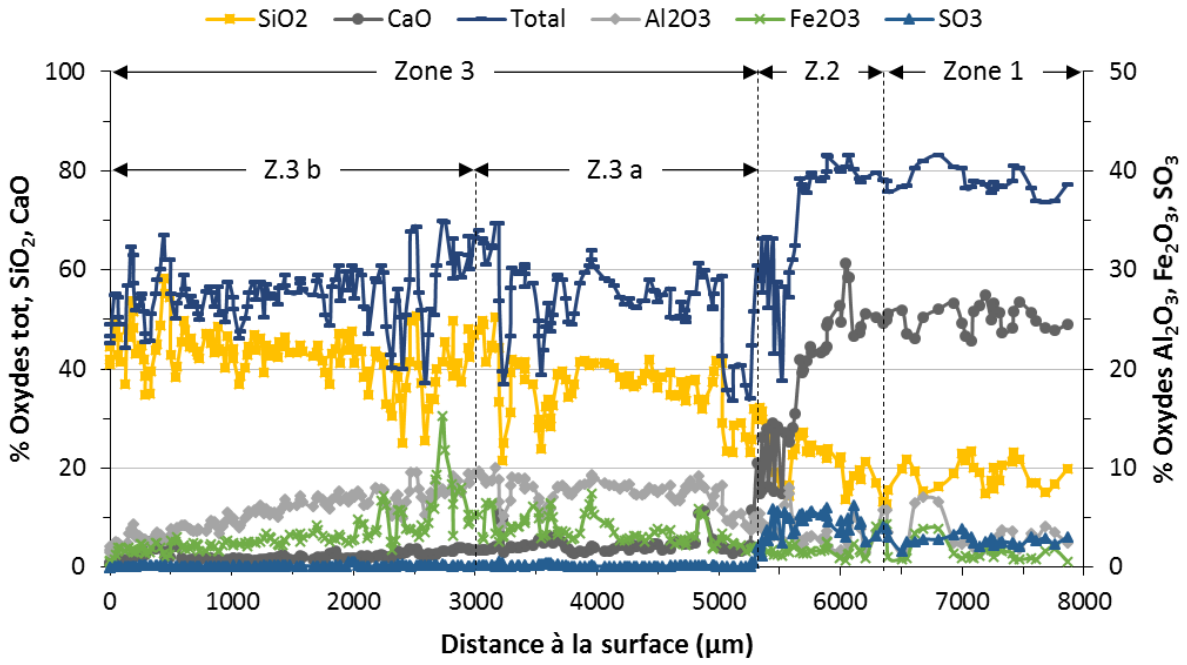


Figure V - 7 : Profils de composition chimique en fonction de la distance à la surface (analyses EPMA) de la pâte de CEM I immergée dans la solution AA (0,30 mol.L^{-1}) pendant 16 semaines

Elle montre une zone dégradée importante avec une décalcification brutale et totale de la pâte entre 6400 et 5400 µm de profondeur (zone 2). Cette chute est associée avec la chute de la teneur en SO_3 alors qu'un léger enrichissement en cet oxyde était observé en zone 2. A partir de 5500 µm, les courbes de l'aluminium et du silicium augmentent relativement à cause de la diminution importante de la teneur en calcium (zone 3.a). Dans la zone extérieure (zone 3), il reste de l'aluminium, du silicium et du fer mais on observe une diminution progressive de l'aluminium en zone 3.b, à partir de 3000 µm de profondeur. La surface extérieure n'est plus composée que d'un gel de silice. Un enrichissement en fer est détecté entre

2000 et 4000 µm de profondeur. On peut considérer que la pâte est saine au-delà de 6400 µm de profondeur (zone 1). L'évolution de la composition chimique est en accord avec les résultats précédemment obtenus sur des attaques par l'acide acétique seul (Bertron, Duchesne, et al., 2005a, 2005b; Bertron et al., 2007b; Larreur-Cayol, Bertron, & Escadeillas, 2011; Pavlík, 1994).

- Solution NA

La Figure V - 8 présente les analyses EPMA de la pâte de CEM I immergée dans une solution de nitrate d'ammonium pendant 16 semaines. On peut observer une décalcification très progressive de la pâte à partir de 3100 µm de profondeur (début de la zone 2) sans zonation franche ni chute soudaine de la teneur en calcium, traduisant une attaque moins agressive que la solution AA. Relativement, la teneur des autres oxydes augmente légèrement à partir de 3100 µm de profondeur. Cette augmentation relative s'accentue pour SiO_2 et Al_2O_3 quand la teneur en SO_3 diminue entre 2250 et 1500 µm pour finalement atteindre 0 % en zone 3. La teneur en SiO_2 et la teneur totale en oxydes diminuent à partir de 1150 µm jusqu'à la surface (zone 3.b). La teneur en ion fer reste stable dans la profondeur. On peut remarquer que la composition de la pâte de ciment est stable sur les derniers 100 µm. Au-delà de 3100 µm (zone 1), la pâte semble inaltérée avec une composition chimique similaire à celle d'une pâte de ciment Portland saine.

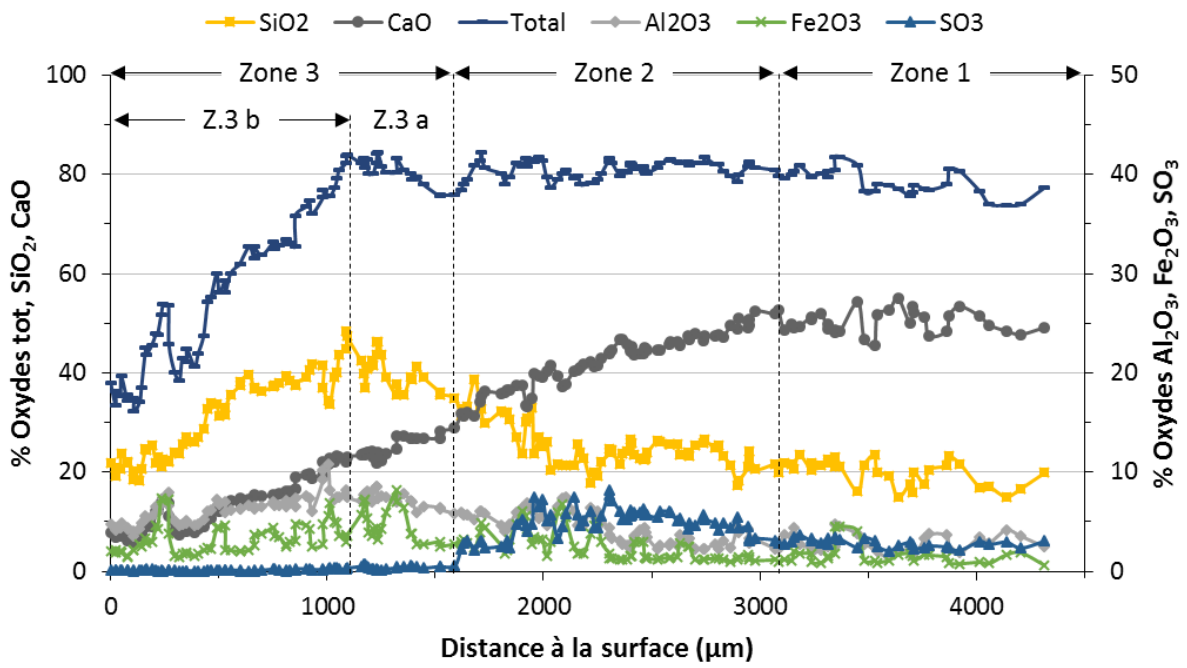


Figure V - 8 : Profils de composition chimique en fonction de la distance à la surface (analyses EPMA) de la pâte de CEM I immergée dans la solution NA (0,0444 mol.L^{-1}) pendant 16 semaines

- Solution BS

La Figure V - 9 présente les analyses EPMA de la pâte de CEM I immergée dans une solution de bicarbonate de sodium pendant 4 semaines. Par soucis de disponibilité de l'équipement et puisque l'échantillon ne semblait pas montrer au MEB de modifications importantes dans le temps, seules les analyses EPMA à 4 semaines ont été faites sur cet échantillon. Les profils de composition chimique EPMA sont très stables sur la profondeur. Une fine couche extérieure de 50 µm (zone 2) montre la diminution du total des oxydes avec la diminution des oxydes de soufre, d'aluminium et de silicium. Le calcium semble rester stable, probablement dû à des phénomènes de dissolution et précipitation de carbonates de calcium.

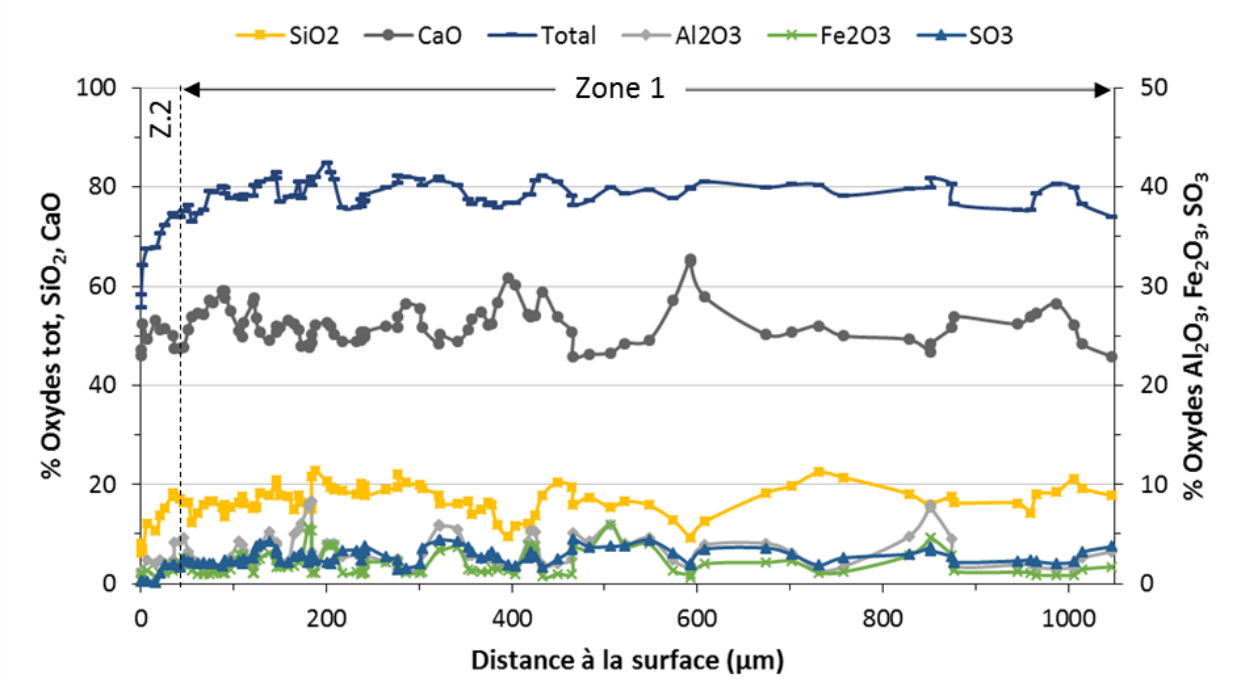


Figure V - 9 : Profils de composition chimique en fonction de la distance à la surface (analyses EPMA) de la pâte de CEM I immergée dans la solution BS (0,2429 mol.L^{-1}) pendant 4 semaines

- Solution AA+NA

La Figure V - 10 présente les analyses EPMA de la pâte de CEM I immergée dans la solution AA+NA pendant 18 semaines.

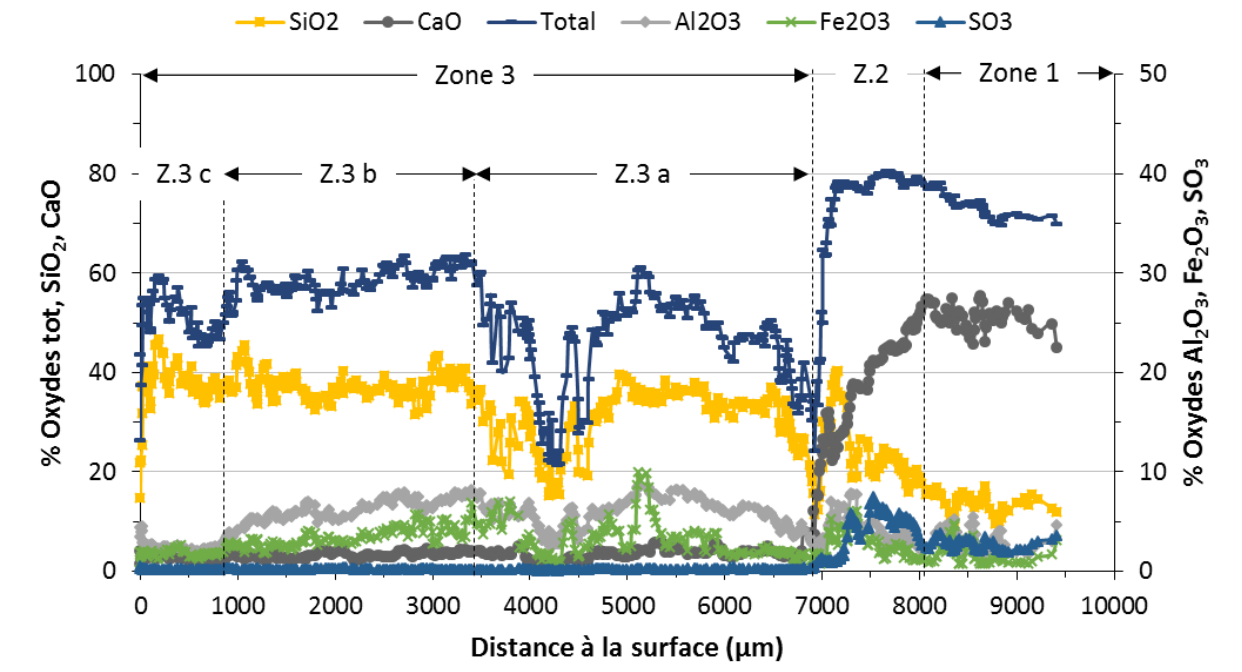


Figure V - 10 : Profils de composition chimique en fonction de la distance à la surface (analyses EPMA) de la pâte de CEM I immergée dans la solution AA+NA (0,30 mol.L^{-1} d'acide acétique et 0,0444 mol.L^{-1} de nitrate d'ammonium) pendant 18 semaines

C'est l'échantillon qui montre la plus grande profondeur dégradée. Les chutes de signal aux profondeurs 4200 µm et 7000 µm correspondent à des fissures dans l'échantillon. Les modifications chimiques

observées sont similaires à celles de l'échantillon immergé dans la solution d'acide acétique seul, avec une intensité plus grande. La décalcification se produit dans la zone 2 : elle commence à 8100 µm de profondeur et est totale à 7000 µm de profondeur. Comme pour la solution de nitrate d'ammonium, la décalcification s'est échelonnée sur plus d'un millimètre, alors que la chute de la teneur totale en oxydes est soudaine et brutale à environ 7000 µm de profondeur. Comme pour les autres solutions contenant de l'acide acétique, on observe un enrichissement en soufre dans la zone 2, juste avant que cet élément soit totalement lessivé. En zone 3, les oxydes d'aluminium, fer et silicium sont toujours présents mais l'extérieur de la pâte (zone 3.c) est composé uniquement d'un gel de silice. Comme pour la solution AA, on observe une rupture de pente pour la teneur en aluminium qui augmente en zone 3.a mais diminue en zone 3.b.

- Solution AA+BS

La Figure V - 11 présente le profil de composition chimique d'une pâte de CEM I immergée dans la solution AA+BS pendant 16 semaines. On remarque que la composition chimique de cette pâte varie de manière similaire à celle de la pâte immergée dans la solution AA, mais avec une profondeur dégradée plus faible. La zone 2 présente la chute brutale de l'oxyde de calcium ainsi que du total des oxydes et un enrichissement en soufre. La zone 3 est marquée par une teneur nulle en SO_3 et par la stabilisation d'une partie du calcium, probablement du fait de précipitations de phases riches en calcium dans cette zone. La zone 4 présente une matrice décalcifiée avec une teneur totale en oxydes inférieure à 40 %. Dans cette solution, en comparaison avec la solution AA, les oxydes d'aluminium et de fer sont mieux conservés en surface, ce qui engendre une plus faible augmentation relative de la teneur en oxyde de silicium. La surface est composée d'un gel silico-ferro-alumineux. On observe l'augmentation de la teneur totale en oxydes dans la zone 4.b (400 µm) due à l'augmentation de la teneur en Fe_2O_3.

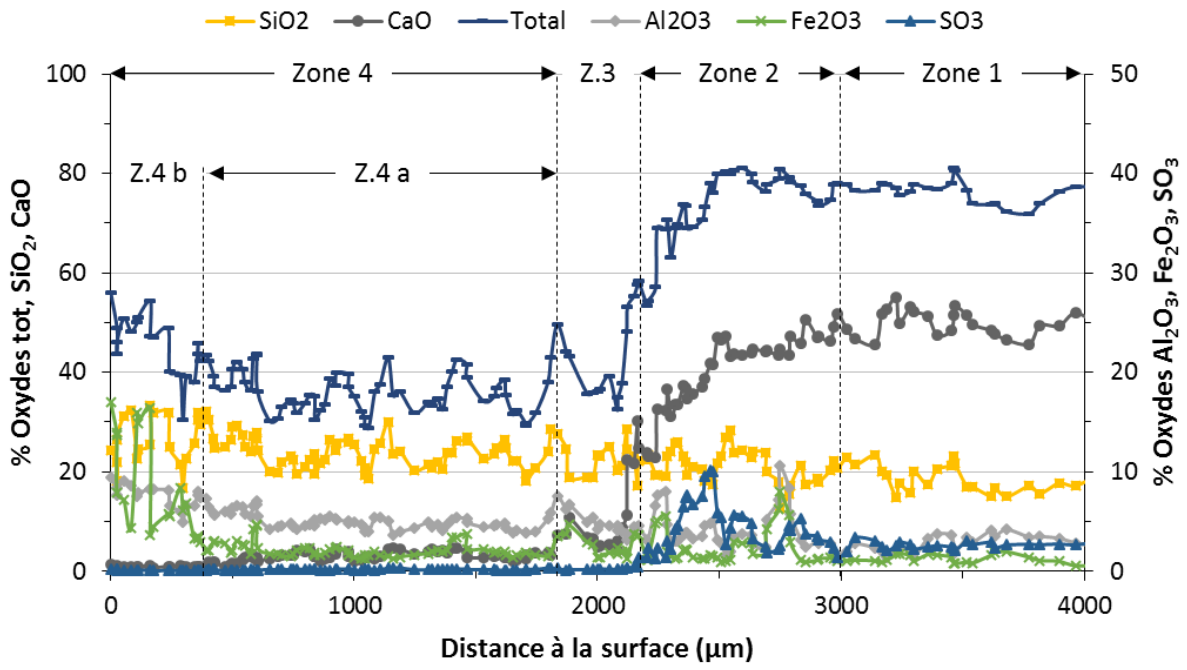


Figure V - 11 : Profil de composition chimique en fonction de la distance à la surface (analyses EPMA) de la pâte de CEM I immergée dans la solution AA+BS (0,30 mol.L^{-1} d'acide acétique et 0,2429 mol.L^{-1} de bicarbonate de sodium) pendant 16 semaines

- Solution AA+BS+NA

La Figure V - 12 présente les analyses EPMA d'une pâte de CEM I immergée dans la solution AA+BS+NA pendant 18 semaines. Comme pour l'échantillon immergé dans la solution de nitrate d'ammonium seul, on observe une décalcification progressive de la pâte (dans les zones 2 et 3 entre 3600 et 2100 µm de profondeur) puis une décalcification plus brutale (comme pour une solution d'acide acétique seul) dans la zone 4 (entre 2000 et 1700 µm). On observe un enrichissement en soufre dans la zone 2 entre 3000 et 3600 µm de profondeur puis la teneur de cet oxyde diminue jusqu'à atteindre 0 % à partir de la zone 4. La zone 3 est marquée par la stabilisation d'une partie du calcium, probablement du fait de précipitations de phases riches en calcium, qui induit une teneur totale en oxydes élevée. Cet effet est beaucoup plus marqué dans cette solution, en présence de NA, que pour la solution AA+BS (Figure V - 11). La zone extérieure (zone 5) est constituée d'un gel silico-alumineux puisque l'aluminium est toujours présent en surface. La profondeur de dégradation est plus faible que pour une solution d'acide acétique seul puisqu'elle est de 3600 µm.

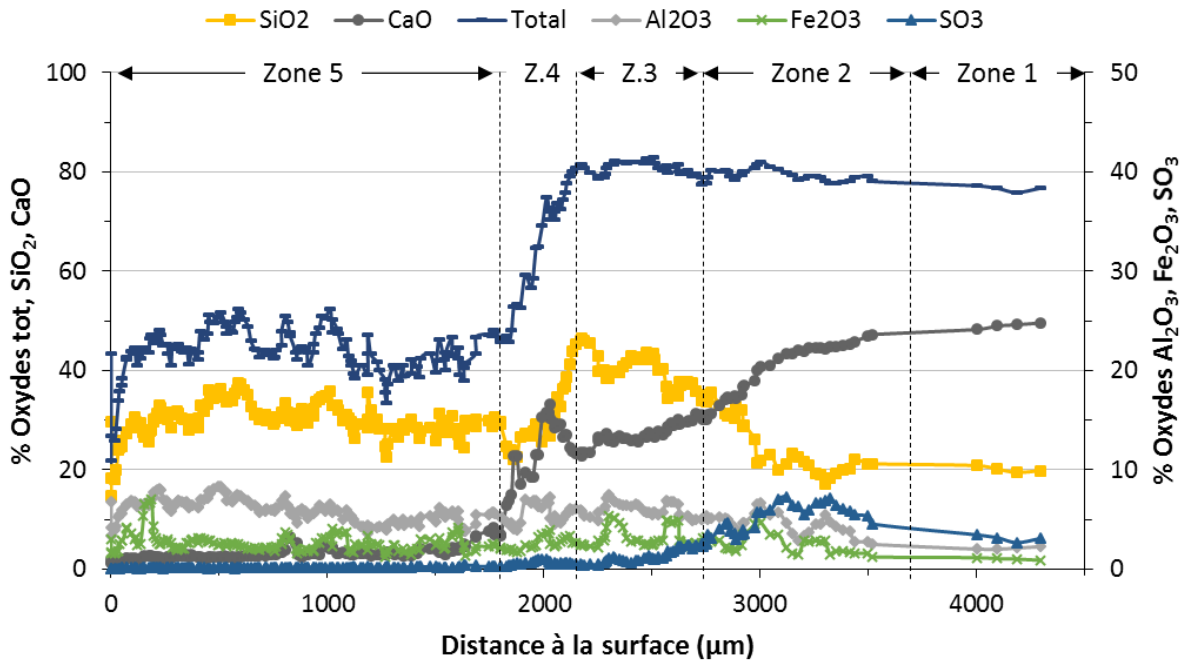


Figure V - 12 : Profils de composition chimique en fonction de la distance à la surface (analyses EPMA) de la pâte de CEM I immergée dans la solution AA+BS+NA (0,30 mol.L^{-1} d'acide acétique, 0,2429 mol.L^{-1} de bicarbonate de sodium et 0,0444 mol.L^{-1} de nitrate d'ammonium) pendant 18 semaines

1.2.4.5 Modifications minéralogiques

Les analyses DRX finales (à la fin de l'expérience) des pâtes de ciment exposées aux solutions chimiques sont présentées de la Figure V - 13 à la Figure V - 18. Les fiches PDF (powder diffraction file) qui ont été utilisées sont les suivantes : C_3S – Hatrurite (PDF 86-0402 & PDF 42-0551) ; C_2S – Larnite (PDF 29-0371) ; C_3A – Aluminate tricalcique (PDF 38-1429) ; Ettringite (PDF 41-1451) ; CH – Portlandite (PDF 44-1481) ; C_4AF – Brownmillerite (PDF 30-0226) ; Kuzelite-monosulphate (PDF 83-1289) ; $CaCO_3$ – Calcite (PDF 05-0586) ; $CaCO_3$ – Vatérite (PDF 33-0268) ; $CaCO_3$ – Aragonite (PDF 41-1475) ; SiO_2 – Quartz (PDF 46-1045).

- Solution AA

La Figure V - 13 présente les diffractogrammes de rayons X d'une pâte de CEM I immergée dans la solution AA pendant 16 semaines. La zone 1 correspond à la zone saine, et contient des phases typiques d'une pâte de CEM I (portlandite, ettringite, brownmillerite, C_3S, et C_2S). La zone 2 est le siège de la dissolution de la portlandite et de la précipitation de calcite. On y décèle un léger enrichissement en ettringite qui peut être associé à l'augmentation de la teneur en soufre dans cette zone. Enfin, la zone 3 présente une amorphisation de la pâte, avec une zone extérieure majoritairement amorphe sur plus de 4 mm.

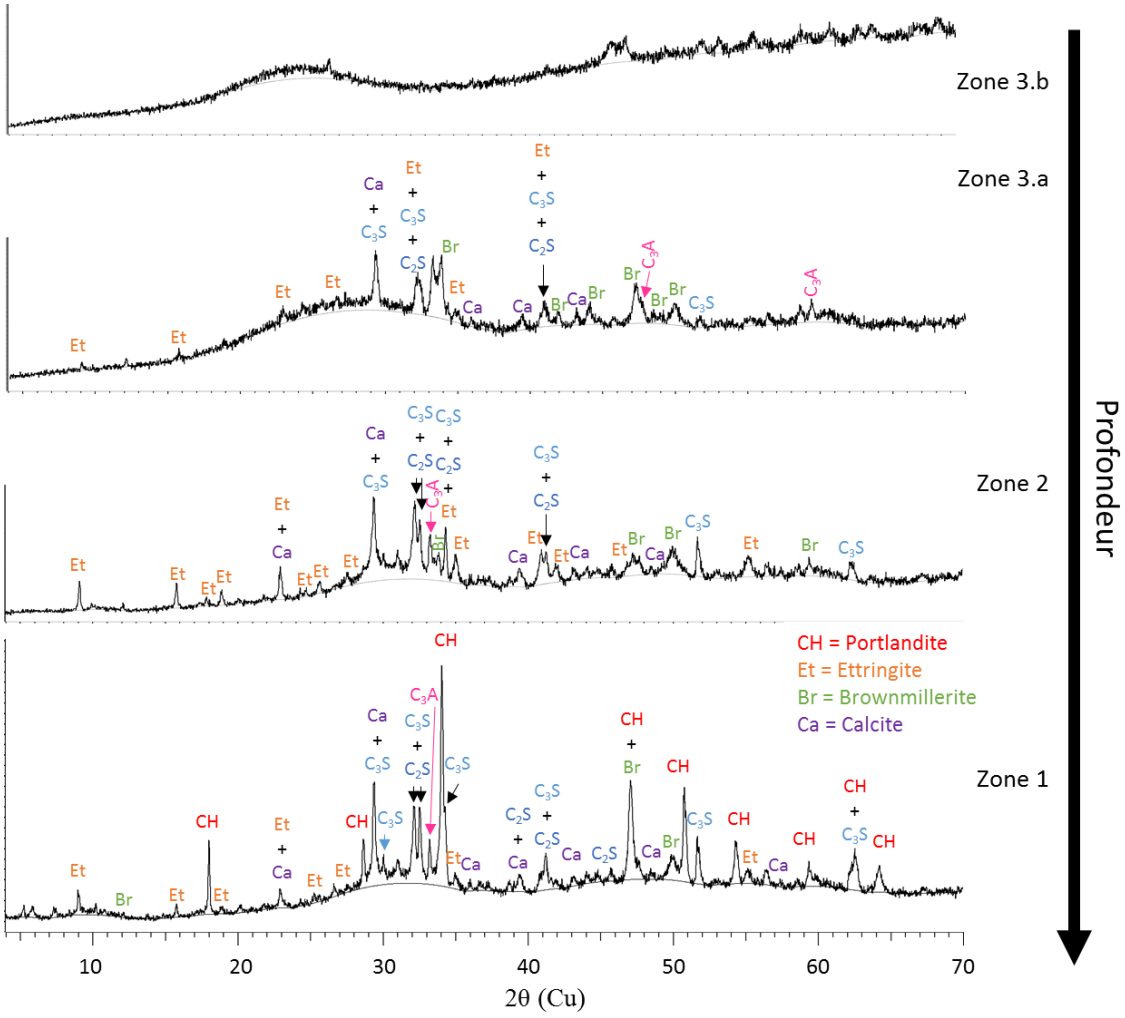


Figure V - 13 : Diffractogrammes de rayons X d'une pâte de CEM I immergée dans la solution AA pendant 16 semaines en fonction de la profondeur

- Solution NA

La Figure V - 14 présente les diffractogrammes de rayons X d'une pâte de CEM I immergée dans la solution NA pendant 16 semaines. Le diffractogramme de la zone 1 est typique d'une pâte de CEM I saine. La zone 2 est caractérisée par la dissolution de la portlandite et l'intensification des pics d'ettringite. La précipitation de calcite y est détectée. Sur la zone extérieure (zone 3), la calcite est la phase principale et seules les phases de brownmillerite et d'ettringite restent de la composition initiale de la pâte de ciment Portland.

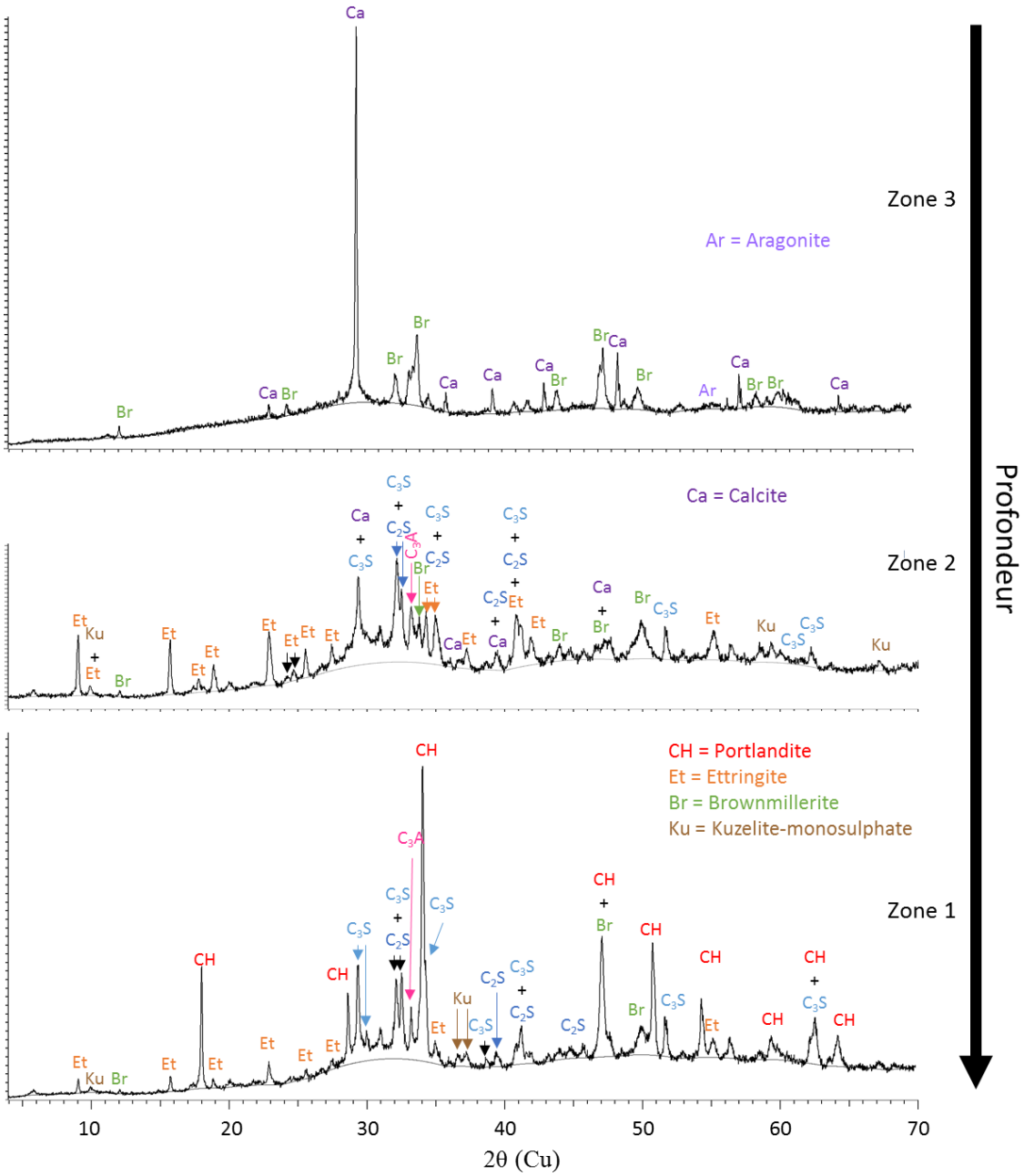


Figure V - 14 : Diffractogrammes de rayons X d'une pâte de CEM I immergée dans la solution NA pendant 16 semaines en fonction de la profondeur

- Solution BS

La Figure V - 15 présente les diffractogrammes de rayons X d'une pâte de CEM I immergée dans la solution BS pendant 16 semaines. Sur cet échantillon, la zone extérieure (zone 2) est uniquement composée de carbonates de calcium : principalement de l'aragonite mais aussi de la calcite et de la vatérite. On retrouve très rapidement la zone saine, à 50 µm sous la surface.

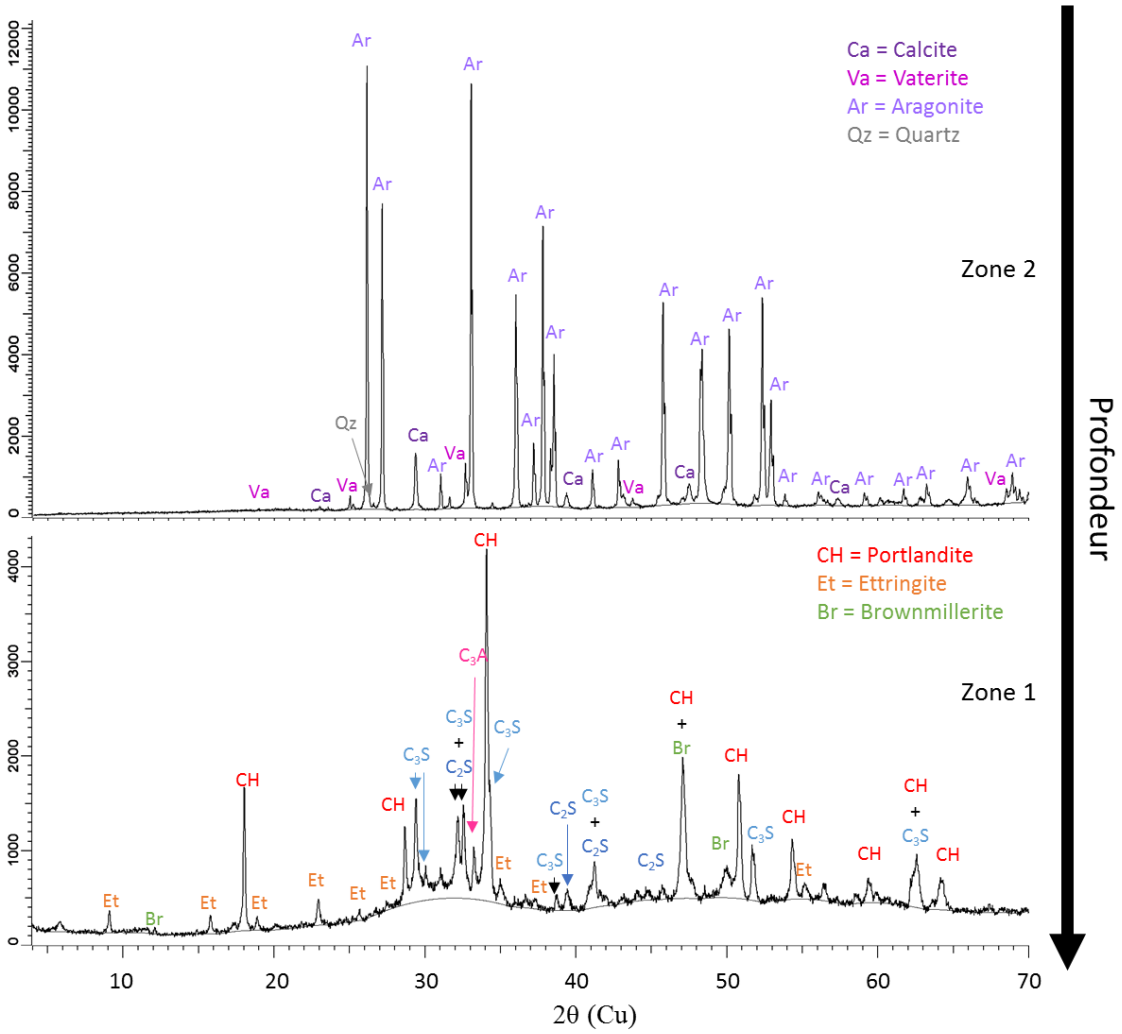


Figure V - 15 : Diffractogrammes de rayons X d'une pâte de CEM I immergée dans la solution BS pendant 16 semaines en fonction de la profondeur

- Solution AA+NA

Après 18 semaines d'immersion dans la solution AA+NA, les dégradations de la pâte de CEM I étaient tellement importantes que le matériau était devenu très fragile, cassant et que l'analyse DRX sur le solide n'a pas pu être faite correctement. Il est tout de même apparu que le matériau avait une structure amorphe sur plus de 6 mm de profondeur. Afin de comprendre les mécanismes de dégradation, la Figure V - 16 présente donc les diffractogrammes de rayons X de la pâte de CEM I immergée dans la solution AA+NA pendant 4 semaines.

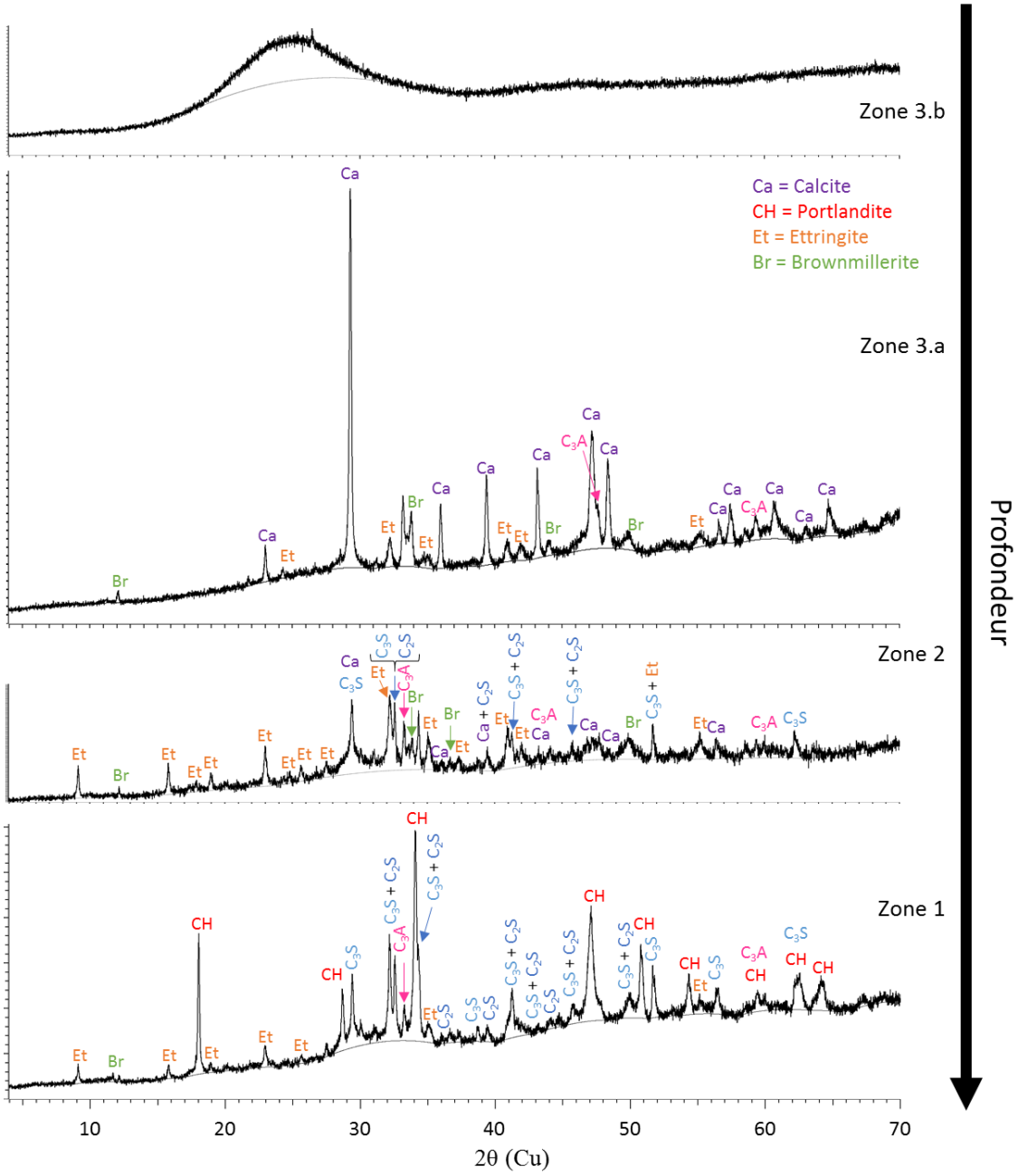


Figure V - 16 : Diffractogrammes de rayons X d'une pâte de CEM I immergée dans la solution AA+NA pendant 4 semaines en fonction de la profondeur

La zone 1 correspond à la zone saine. La zone 2 montre l'intensification des pics d'ettringite, et la dissolution de la portlandite. Après 4 semaines d'immersion, la zone 3.a est majoritairement composée de calcite mais aussi d'ettringite, de brownmillerite et de C_3A. Après 16 semaines d'immersion, il est peu

probable que cette zone soit composée de calcite puisque sa teneur en calcium est nulle dans cette zone (Figure V - 10). On serait probablement face à une zone présentant une amorphisation (dissolution des phases initiales cristallisées). La zone 3.b est totalement amorphe.

- <u>Solution AA+BS</u>

La Figure V - 17 présente les diffractogrammes de rayons X d'une pâte de CEM I immergée dans la solution AA+BS pendant 16 semaines.

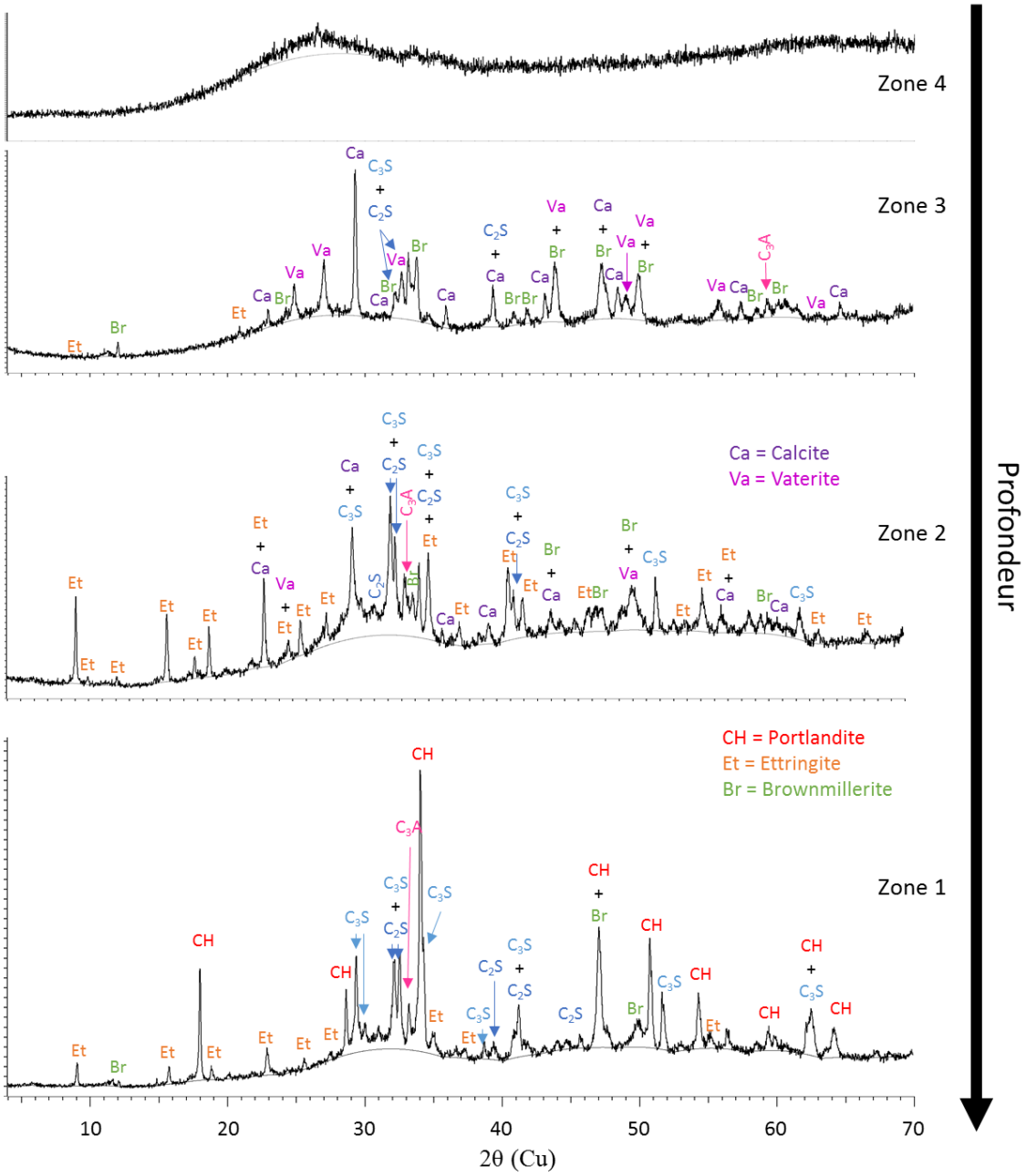


Figure V - 17 : Diffractogrammes de rayons X d'une pâte de CEM I immergée dans la solution AA+BS pendant 16 semaines en fonction de la profondeur

La zone 1 correspond à la composition minéralogique d'un échantillon de pâte de CEM I sain. Des similitudes avec la solution AA sont observées : la zone 2 est marquée par la dissolution de la

portlandite et l'intensification des pics d'ettringite. Des carbonates de calcium, calcite et vatérite, y sont détectés. La zone 3 présente la dissolution des phases initiales de la pâte au profit des carbonates de calcium, calcite et vatérite, dont l'intensité des pics augmente. Comme pour la solution AA, la zone extérieure (zone 4) est totalement amorphe.

- Solution AA+BS+NA

La Figure V - 18 présente les diffractogrammes de rayons X d'une pâte de CEM I immergée dans la solution AA+BS+NA pendant 18 semaines. La zone 1 correspond à la pâte saine. La zone 2 est le siège de la dissolution de la portlandite et l'intensification des pics d'ettringite. La zone 3 est principalement constituée de calcite et minoritairement de brownmillerite. Enfin, la zone 4 présente la dissolution de ces phases et la zone 5 est principalement amorphe, mais des pics de faible intensité de brownmillerite y sont détectés.

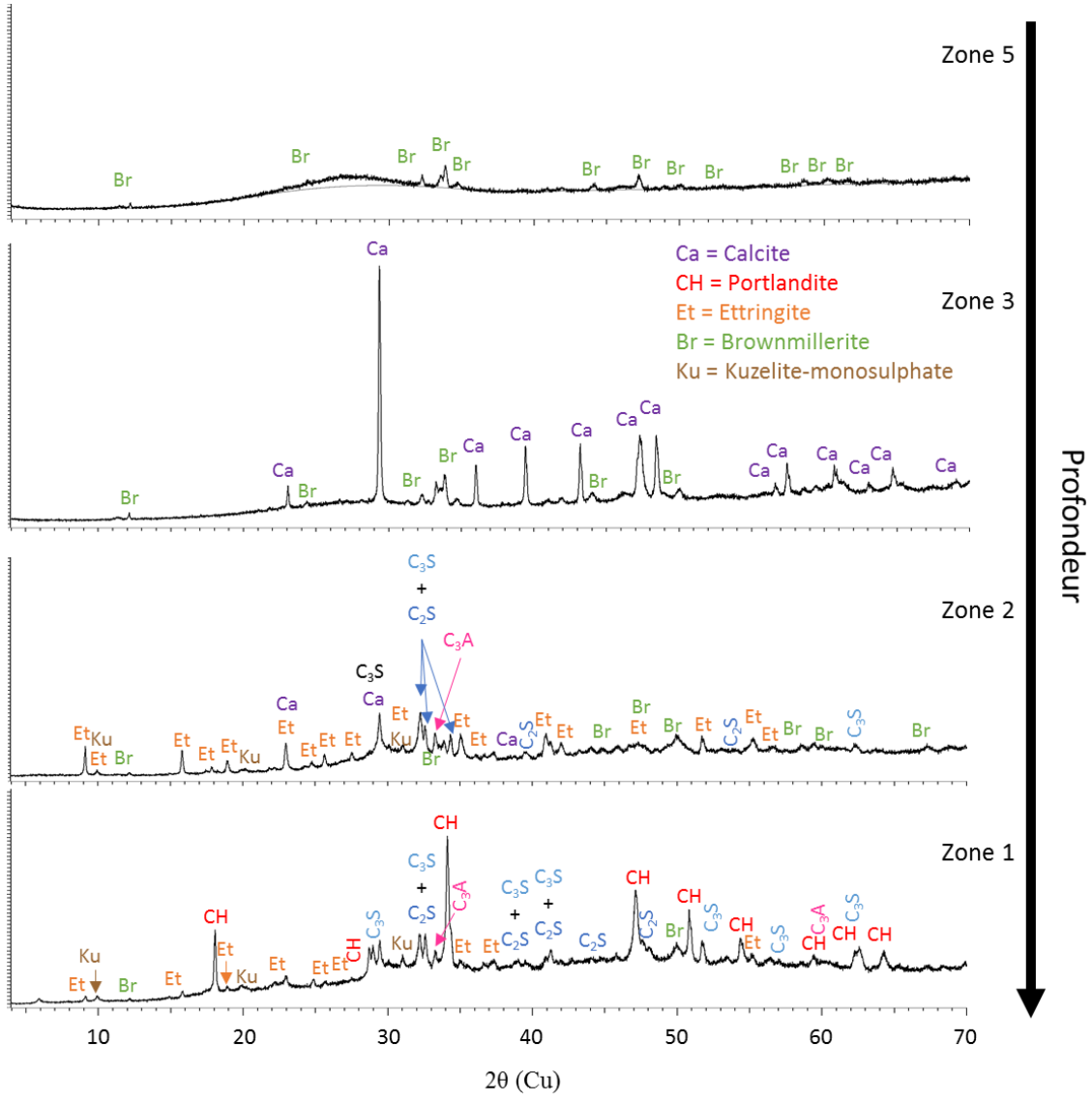


Figure V - 18 : Diffractogrammes de rayons X d'une pâte de CEM I immergée dans la solution AA+BS+NA pendant 18 semaines en fonction de la profondeur

1.3 Discussion – CEM I

1.3.1 Effets des solutions simples

1.3.1.1 Solution AA

Les mécanismes de dégradation des pâtes de CEM I immergées dans la solution AA sont identiques à ceux classiquement rencontrés lors d'attaques acides pour les acides dont les sels de calcium sont solubles dans l'eau (Bertron, 2004; Bertron et al., 2004; Bertron & Duchesne, 2013) :

- Une dissolution progressive des phases initiales de la pâte de ciment ;
- Des pertes de masse importantes ;
- Une zonation minéralogique et chimique bien marquée ;
- Une zone dégradée presqu'entièrement décalcifiée et constituée de silicium, d'aluminium et de fer, de caractère amorphe et s'apparentant à un gel de silice ou un gel silico-alumineux. La composition de la zone dégradée a pu être vérifiée grâce à une cartographie EDS semi-quantitative de la zone de transition entre le gel dégradé et le cœur de l'échantillon (Figure V - 19). On observe qu'une petite partie des anhydres résiduels n'est que partiellement dissoute dans la zone 3a (les squelettes de ces anhydres ne sont pas totalement décalcifiés dans cette zone la plus proche de la zone de transition).

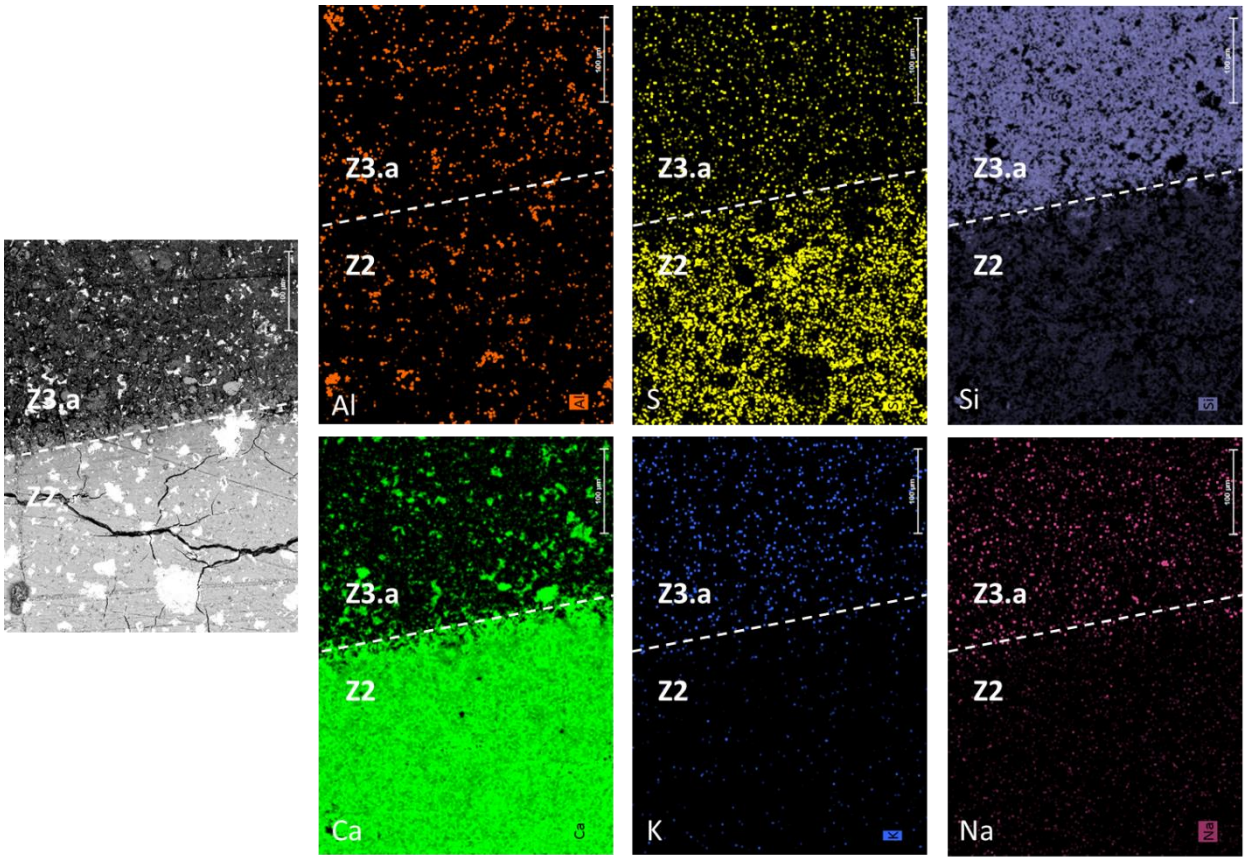


Figure V - 19 : Images MEB et cartographies semi-quantitatives EDS de l'aluminium (Al), du soufre (S), du silicium (Si), du calcium (Ca), du potassium (K) et du sodium (Na) de la pâte de CEM I immergée dans la solution AA pendant 16 semaines

De plus, dans l'étude de Bertron et al. (2005a), un léger enrichissement en soufre est observé entre la zone amorphe et la zone saine, correspondant à l'intensification des pics d'ettringite sur les diagrammes DRX. De la calcite a aussi été observée dans cette étude.

Les éléments les plus lessivés (calcium et sulfates) (Figure V - 4) ont été quasi-totalement éliminés de la zone dégradée (Figure V - 7, Figure V - 19).

Comme dans l'étude de Bertron et al. (2005a), la zone altérée présente une faible résistance mécanique mais n'est pas dissoute et permet probablement de ralentir la pénétration des agents agressifs vers le cœur de l'échantillon.

1.3.1.2 Solution NA

D'après la littérature (Escadeillas, 2013; Escadeillas & Hornain, 2008), les sels d'ammonium sont très agressifs pour la matrice cimentaire et réagissent suivant un mécanisme d'échange 2 $NH_4^+ \rightarrow Ca^{2+}$ provoquant la lixiviation et la décalcification de la matrice cimentaire (Lea, 1965), la dégradation étant gouvernée par le phénomène de diffusion (Gallé et al., 2004). Des solutions de nitrate d'ammonium fortement concentrées ((6 mol.L^{-1} ou plus) sont ainsi utilisées pour réaliser des essais accélérés de lixiviation en remplacement de l'eau déminéralisée (Carde et al., 1996, 1997; Carde & François, 1997; Perlot et al., 2007). L'eau déminéralisée et la solution de nitrate d'ammonium provoquent toutes deux la totale dissolution de la portlandite et la décalcification des C-S-H, la différence étant que les cinétiques de dégradation de la solution de nitrate d'ammonium sont de 60 à 300 fois plus élevées que celles d'une eau dé-ionisée (Carde et al., 1997; Gérard et al., 2002; Heukamp et al., 2001). L'attaque par la solution de nitrate d'ammonium crée une zone dégradée périphérique (Carde et al., 1996; Carde & François, 1997; Kamali et al., 2008; Perlot et al., 2007) et provoque une augmentation importante de la porosité (Carde & François, 1997; Gallé et al., 2004).

Dans cette étude, une solution de nitrate d'ammonium faiblement concentrée a été utilisée (0,0444 mol.L^{-1}) afin de représenter les conditions de digestion anaérobie. Dans ce contexte, l'attaque au nitrate d'ammonium a provoqué la décalcification très progressive de la pâte avec la dissolution des phases porteuses de calcium (CH et C-S-H) et la carbonatation de la surface. La carbonatation est sûrement due à la présence du CO_2 de l'atmosphère et a probablement permis de ralentir la progression de l'agent agressif en comblant la porosité (Baroghel-Bouny et al., 2008; Shah et al., 2018). Comme pour la solution AA, les sulfates et le calcium sont les ions les plus lessivés pour cette solution. Cependant, la solution NA étant moins concentrée, la quantité lixiviée est sensiblement plus faible que pour la solution AA, ce qui est cohérent avec les plus faibles épaisseurs dégradées et pertes de masse de ces échantillons, ainsi que la décalcification qui n'est que progressive dans la zone dégradée alors qu'elle est totale sur l'ensemble de la zone pour la solution AA. Au contraire de l'attaque acide, le fer reste dans la zone extérieure de l'échantillon.

1.3.1.3 Solution BS

Après 16 semaines immergée dans la solution BS, la pâte de CEM I était toujours intacte à part sur une fine couche extérieure de 50 µm seulement composée de carbonates de calcium : calcite, vatérite et aragonite. Ces échantillons ont été les seuls à présenter des gains de masse, liés à la carbonatation de la surface de la pâte. Seules de petites quantités de silicium et potassium ont été lessivés. On peut noter que la quantité de potassium lessivé était plus faible que pour les autres solutions alors que cet élément a été lixivié en quantités similaires dans les autres solutions peu importe leur agressivité. Ainsi, il semblerait que la solution de bicarbonate de sodium limite la lixiviation, probablement en comblant la porosité de la pâte grâce aux carbonates de calcium (Baroghel-Bouny et al., 2008; Shah et al., 2018). Alors que la calcite est connue pour être le polymorphe de carbonate de calcium le plus stable en conditions atmosphériques ambiantes (Knez et al., 2006), la couche externe de la pâte est principalement composée d'aragonite (phase métastable) et contient aussi de la vatérite (phase instable) en faible quantité. D'après plusieurs auteurs (Cailleau et al., 1979; El Fil, 1999; Zidoune, 1996) l'ion Na^+ n'aurait aucun effet sur le

type de polymorphe formé. Cependant, des phases d'aragonite pure ont été synthétisées en ajoutant du carbonate de sodium Na_2CO_3 à une solution contenant de la portlandite $Ca(OH)_2$ en conditions contrôlées (Jimoh et al., 2018; Kitamura et al., 2002). D'après Kitamura et al. (2002), la teneur en aragonite augmente quand le taux d'addition de carbonates de sodium diminue, et pour des taux d'addition élevés, la calcite précipite préférentiellement. Les auteurs spécifient que si la concentration en ions calcium est équivalente ou presque à la solubilité de la portlandite, la faible sursaturation locale est avantageuse pour la cristallisation de l'aragonite. Ce phénomène pourrait expliquer la présence d'aragonite sur la couche externe de la pâte. De plus, la présence de vatérite pourrait être liée au plus faible pH de la zone extérieure puisque, à température ambiante, la vatérite précipite pour un pH<10 (Oral & Ercan, 2018; Tai & Chen, 1998).

1.3.2 Effets des solutions mixtes

L'immersion des pâtes de CEM I dans les solutions mixtes a permis d'établir une tendance d'agressivité relative des solutions, dans l'ordre d'agressivité croissante : AA+BS < AA+NA+BS < AA+NA. Les résultats ont montré que l'agressivité du nitrate d'ammonium est faible devant celle de l'acide acétique et apporte peu d'altération supplémentaire dans les solutions mixtes, pour ces concentrations. Le bicarbonate de sodium permet quant à lui de réduire sensiblement l'agressivité de la solution lorsqu'il est mélangé avec l'acide acétique.

1.3.2.1 Solution AA+NA

Les mécanismes de dégradation de cette pâte de ciment peuvent être expliqués par la combinaison des mécanismes de dégradation des solutions AA et NA, l'intensité et les cinétiques de l'attaque étant principalement liées à l'attaque AA. Les dégradations structurelles et le profil de composition chimique de cette pâte de ciment sont en effet similaires à ceux de la pâte de ciment immergée dans la solution AA, même si des différences peuvent être notées. La présence du nitrate d'ammonium a intensifié la dégradation puisque la profondeur dégradée et l'épaisseur de la zone extérieure amorphe sont supérieures pour la solution composée. On observe une décalcification brutale comme pour une attaque acide, combinée à une décalcification plus progressive en profondeur, probablement liée à la présence du nitrate d'ammonium. Cependant, aucun mécanisme d'échange 2 $NH_4^+ \rightarrow Ca^{2+}$ n'a pu être identifié puisque les concentrations de NH_4^+ mesurées sont restées constantes à environ 800 $mg.L^{-1}$ dans la solution au cours de l'expérience. Des produits de carbonatation ont été détectés en profondeur et n'ont pas semblé ralentir la dégradation du matériau. Ils ont pu se former pendant l'analyse DRX. A 16 semaines, la perte de masse était très importante (estimée à environ 33,5 %) et légèrement supérieure à celle de l'échantillon immergé dans la solution AA. La quantité d'éléments lessivés dans la solution AA+AN était similaire à celle de la solution AA, hormis pour les teneurs en sodium et en sulfates. La présence du nitrate d'ammonium semblerait donc accentuer la lixiviation du sodium et la dégradation globale, mais limiter la lixiviation des sulfates.

1.3.2.2 Solution AA+BS

La dégradation de la pâte de CEM I immergée dans la solution AA+BS est similaire à celle d'une attaque acide (attaque de la solution d'acide acétique). Cependant, la présence du bicarbonate de sodium semble protéger la matrice cimentaire puisque la quantité d'éléments lixiviés est bien inférieure à celle mesurée dans la solution AA. L'effet de la solution BS est vraisemblablement associé, au moins partiellement, à un effet sur le pH de la solution AA+BS (pH initial de 5,3), significativement supérieur à celui de la solution AA seule (pH initial de 2,6). De plus, le fer et l'aluminium sont encore présents en surface de l'échantillon. La perte de masse est aussi plus faible que pour la solution AA mais reste cependant importante. Les carbonates de calcium (calcite et vatérite) sont détectés, non pas en surface comme pour la solution BS

mais en profondeur (zone 3) où les conditions sont favorables à la précipitation puisque le matériau est totalement décalcifié plus en surface. Une fois de plus, la présence de la vatérite à l'extérieur de la zone carbonatée est probablement due à un pH<10.

1.3.2.3 Solution AA+BS+NA

Les mécanismes de dégradation de la pâte de ciment immergée dans la solution AA+BS+NA sont une combinaison des effets de chaque agent agressif présent en solution. Cette solution finale permet donc de déterminer l'influence de chaque agent agressif sur une pâte de CEM I.

Tout d'abord, l'intensité de dégradation plus faible de cette pâte de ciment en comparaison avec la pâte de ciment immergée dans la solution AA+NA permet de confirmer l'effet protecteur du bicarbonate de sodium. On y observe une zone dégradée et une perte de masse plus faibles. La présence du bicarbonate de sodium empêche la lixiviation de l'aluminium et du fer, éléments lixiviés uniquement en présence d'acide acétique et en absence de bicarbonate de sodium. De plus, la présence du bicarbonate de sodium diminue fortement les quantités de calcium, sulfates et silicium lessivées. Dans cette solution, la carbonatation se produit en profondeur (zone 3), juste avant la zone de transition contenant l'enrichissement en soufre (zone 2). Son effet sur la composition chimique est plus marqué que dans le cas de la solution AA+BS. En outre, la présence de bicarbonate de sodium dans la solution AA+BS+NA induit un pH initial de la solution significativement plus élevé (4,9) que pour la solution AA+NA (2,4).

Malgré les renouvellements réguliers de la solution, qui est le facteur le plus influent pour l'attaque par une solution de nitrate d'ammonium de concentration donnée (Poyet et al., 2012), la présence du nitrate d'ammonium, pour cette concentration, n'a pas semblé augmenter de manière significative la dégradation du matériau. En effet, si on compare les dégradations de la pâte de ciment immergée dans la solution AA+BS et de celle immergée dans la solution AA+BS+NA, on observe que la présence du nitrate d'ammonium n'a que peu augmenté la perte de masse de l'échantillon : en présence de nitrate d'ammonium, certains éléments sont plus lixiviés (le calcium, le potassium et le silicium) mais on observe à nouveau que la lixiviation des sulfates y est limitée. La profondeur dégradée est tout de même supérieure pour la solution AA+BS+NA, ce qui est probablement lié à la lixiviation supérieure du calcium et du silicium, composants majeurs de la matrice cimentaire.

L'acide acétique, présent dans toutes les solutions mixtes, provoque la lixiviation de tous les éléments, des pertes de masse et des profondeurs dégradées importantes.

1.3.3 Effet du pH

D'après les pertes de masse et les profondeurs dégradées identifiées sur les profils de composition chimiques EPMA, les solutions étudiées, dans ces conditions, peuvent être classées par ordre d'agressivité croissante : solution BS < solution NA < solution AA+BS < solution AA+BS+NA < solution AA < solution AA+NA. Cependant, il est important de noter que c'est aussi l'ordre décroissant des valeurs de pH initiales Figure V - 20) : solution BS (pH initial = 8,28) < solution NA (pH initial = 5,67) < solution AA+BS pH initial = 5,32) < AA+BS+NA solution (pH initial = 4,9) < solution AA (pH initial = 2,62) < solution AA+NA (pH initial = 2,41). Ainsi, l'agressivité des solutions peut être corrélée avec leurs pH initiaux, ce qui est cohérent avec les normes de classification pour les environnements chimiquement agressifs pour le béton (EN 206 et FD P 18-011 (AFNOR, 2014b, 2016b)). Ce biais pourrait être corrigé en tamponnant les solutions afin d'atteindre un pH d'environ 7,5 rencontré en digestion anaérobie, mais cela demanderait l'ajout d'espèces chimiques supplémentaires en solution, qui pourraient influencer les mécanismes de dégradation des pâtes de ciment.

1.4 Conclusions – CEM I

Dans les conditions expérimentales de l'étude (concentrations maximales observées en digestion anaérobie) :

- L'immersion dans la solution d'acide acétique a provoqué une décalcification brutale et totale de la pâte de CEM I, avec une perte de masse (32,6 %) et une profondeur dégradée (5000 µm sur les images MEB et 5500 µm sur les profils de composition chimique) importantes après 16 semaines. Dans les solutions mixtes, l'acide acétique a un effet prédominant qui entraîne la décalcification totale de la zone dégradée, avec l'apparition d'une zonation structurale, minéralogique et chimique marquée.
- L'attaque par la solution de nitrate d'ammonium s'est exprimée par la décalcification progressive de la pâte, avec une perte de masse (6,1 %) et une profondeur dégradée (1800 µm sur les images MEB) significatives. Cependant, dans les solutions mixtes, il semble que le nitrate d'ammonium ait un effet négligeable, même si la concentration utilisée (800 $mg.L^{-1}$) est bien supérieure à la gamme de concentration maximale considérée par les normes EN 206 et FD P18-011 pour les environnements chimiquement agressifs (classe XA3 : 60 à 100 $mg.L^{-1}$ d'ion NH_4^+ en solution) (AFNOR, 2014b, 2016b).
- En comblant la porosité grâce à la carbonatation et en augmentant le pH de la solution par son pouvoir tampon fort, la solution de bicarbonate de sodium a apporté un effet protecteur à la matrice cimentaire, même combinée à d'autres agents agressifs. On remarque cependant que son effet n'est pas prédominant puisque les pâtes restent fortement dégradées en présence d'acide acétique.
- Malgré les mécanismes de détérioration différents et spécifiques à chaque agent agressif, le pH joue un rôle important dans l'agressivité des solutions étudiées.

1.5 Perspectives – CEM I

L'effet significatif du pH sur l'agressivité des solutions semble difficile à séparer de l'action spécifique de chaque agent étudié sur la matrice cimentaire. Ainsi, pour aller plus loin, un travail de modélisation basé sur cette étude permettrait, comme dans des digesteurs industriels, d'obtenir un pH neutre sans changer la concentration des agents agressifs ou ajouter des espèces chimiques supplémentaires. Cela pourrait apporter une connaissance nouvelle de l'action de chaque métabolite sur l'attaque des pâtes de ciment en milieu réel, et, en comparant avec les dégradations réellement rencontrées dans les digesteurs, fournirait des informations sur la participation des microorganismes à la détérioration. Alors que les résultats obtenus sur les pâtes de CEM I sur la base de cette étude peuvent être élargis à tous types de pâtes de ciment, ils ne permettent pas de comprendre les mécanismes de détérioration de la pâte de MKAA. Ainsi, des essais ont aussi été effectués sur les pâtes de MKAA.

1.6 Résultats – MKAA

Les conditions d'immersion étaient identiques à celles des pâtes de CEM I (cf §1.1.3). Les analyses du liquide et des échantillons solides ont été effectuées conformément à la méthodologie décrite au §1.1.3. Les analyses du solide (MEB, EPMA, DRX) ont été effectuées à la fin de la totalité de l'expérience. Les analyses DRX ne seront pas présentées puisqu'aucune modification n'a pu être observée entre les analyses de la surface dégradée et les analyses de la profondeur. En effet, la phase réactive principale du MKAA, le métakaolin, est amorphe et la diffraction de rayons X n'est donc pas adaptée pour identifier les modifications minéralogiques de ce matériau. Les pertes de masse n'ont pas été suivies dans le temps.

1.6.1 Evolution du pH des différentes solutions

La Figure V - 20 montre l'évolution du pH des solutions dans le temps. Les solutions ont été renouvelées régulièrement après prélèvement de quelques millilitres de solution, selon les échéances visibles sur la Figure V - 20 (chaque chute de pH correspond à un renouvellement des solutions). L'expérience a duré 15 semaines environ (106 jours).

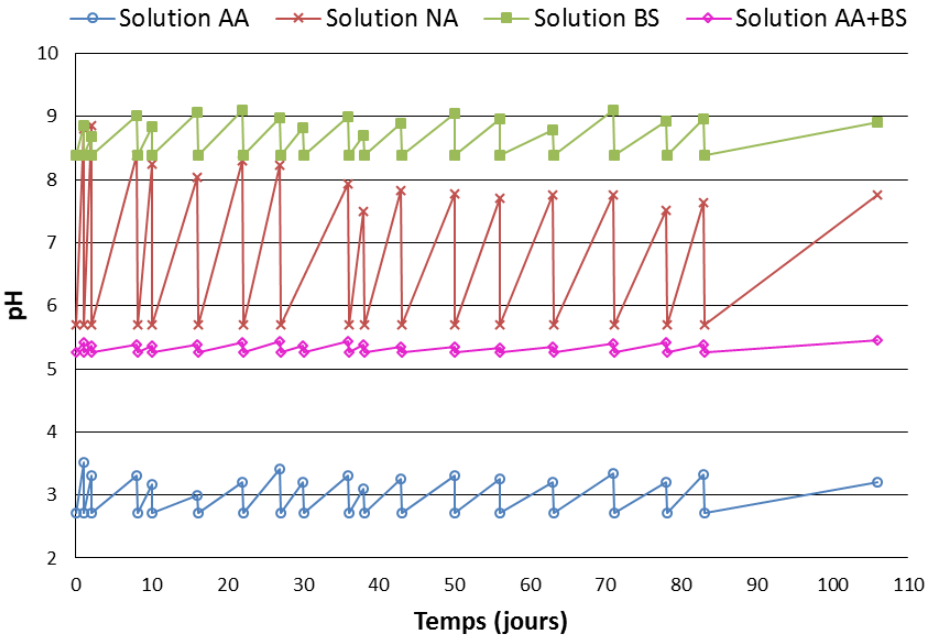


Figure V - 20 : Evolutions du pH des solutions en fonction du temps d'immersion - MKAA

Les gammes de pH sont variables pour les différentes solutions (Figure V - 20), et on retrouve les mêmes tendances que pour l'immersion des pâtes de CEM I (cf. §1.2.1) :

- la solution AA présente le pH le plus faible, avec des variations comprises entre 2,7 et 3,3 ;
- la solution AA+BS est la solution montrant le moins de variations de pH, avec des valeurs comprises entre 5,25 et 5,35, ce qui traduit un fort pouvoir tampon de la solution ;
- la solution NA est celle qui présente les plus fortes variations de pH, entre 5,7 et 8,7, traduisant le faible pouvoir tampon de cette solution ;
- la solution BS présente le pH initial le plus élevé et les variations de pH sont comprises entre 8,3 et 9.

1.6.2 Lixiviation des éléments

La Figure V - 21 présente les concentrations cumulées des éléments lixiviés en solutions. Les concentrations de calcium et de sulfates ne sont pas présentées puisque le matériau n'a pas lessivé ces éléments. En effet, si on se réfère au Tableau V - 1, on remarque que le métakaolin ne contient pas de SO_3 et très peu de CaO et ces deux éléments ne sont pas amenés par la solution d'activation (silicate de sodium). Pour le métakaolin alcali-activé, ce sont les ions Si^{4+}, Al^{3+} et Na^{+} qui sont majoritairement lixiviés.

Parmi les solutions agressives, c'est à nouveau la solution AA qui a conduit au plus grand lessivage des ions silicium (19,6 mmol.L^{-1}), fer (0,66 mmol.L^{-1}) et aluminium (34,6 mmol.L^{-1}), comparativement aux autres solutions où les concentrations sont significativement plus faibles, même si la solution AA+BS a tout de même lessivé 7,1 mmol.L^{-1} de silice. Les concentrations en solution des alcalins Na et K se comportent de manière similaire dans toutes les solutions. On remarque cependant que dans les deux cas ces éléments semblent relativement plus relargués dans la solution AA+BS.

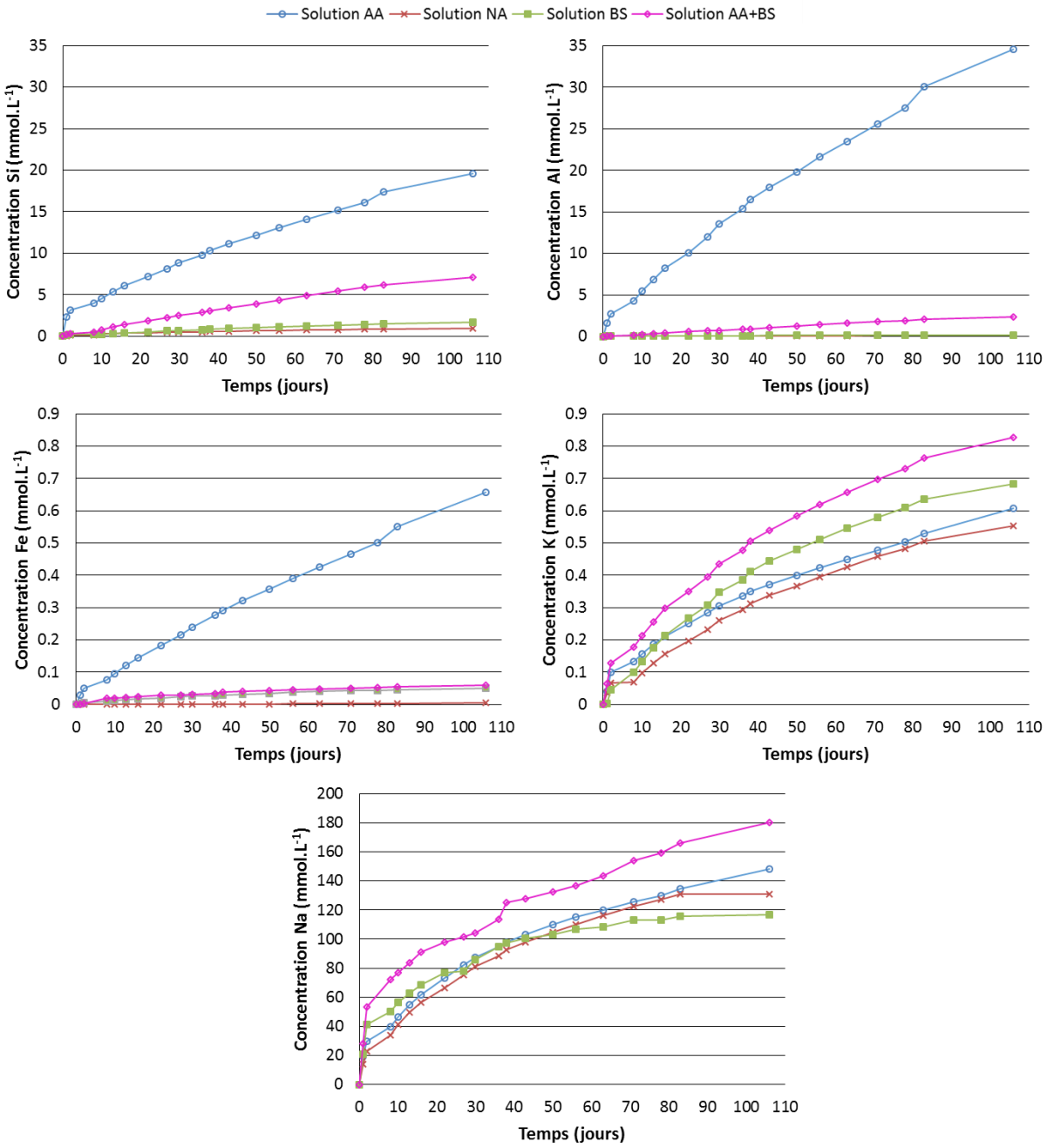


Figure V - 21 : Concentrations cumulées des éléments lixiviés en solution : Si, Fe, Al, K, Na – MKAA

1.6.3 Modifications des pâtes de MKAA

1.6.3.1 Modifications microstructurales

La Figure V - 22 présente les images MEB des échantillons de MKAA immergés dans les solutions agressives à la fin de l'expérience. On y observe des modifications structurelles des échantillons, et notamment une fissuration des échantillons immergés dans des solutions contenant de l'acide acétique (AA et AA+BS). Cette fissuration n'est pas due à la préparation des échantillons mais bien à l'agressivité de la solution chimique puisqu'on retrouvait ces fissurations en surface des échantillons avant la préparation comme le montre la Figure V - 23. Une fois sec, l'échantillon exposé à la solution AA est très fragile, cassant.

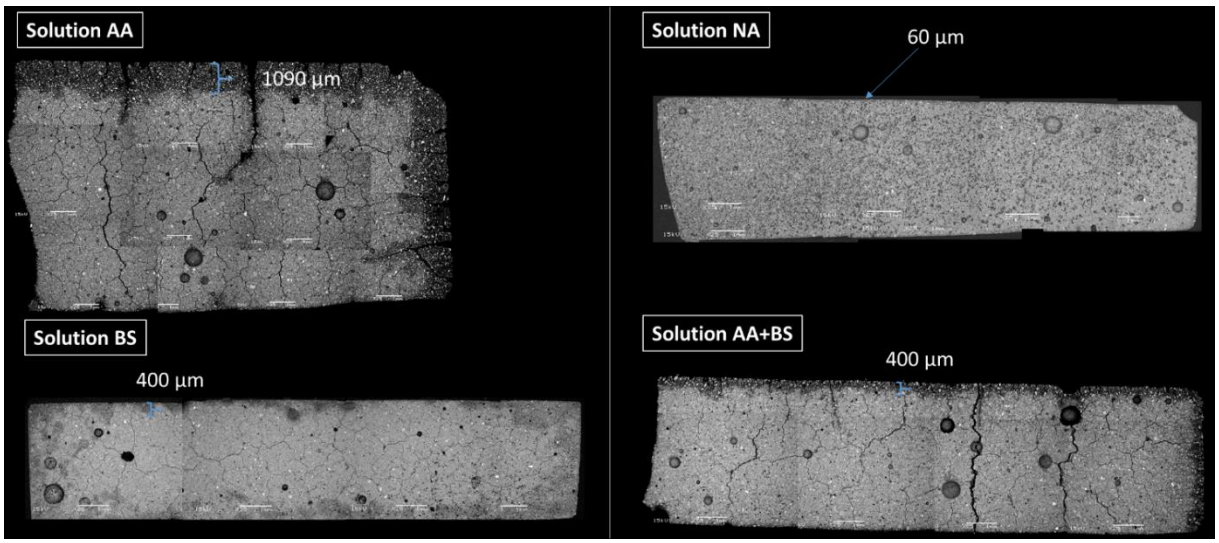


Figure V - 22 : Images MEB d'échantillons de pâte de MKAA immergés dans les différentes solutions agressives à la fin de l'expérience

En plus de la fissuration, on observe une zone externe de moindre densité sur les échantillons immergés dans des solutions contenant de l'acide acétique, de 1090 µm et 400 µm respectivement pour les solutions AA et AA+BS. Seuls quelques grains de métakaolin non réagis semblent avoir résisté. Les échantillons immergés dans la solution NA ne semblent pas avoir subi de modification majeure. Seule une fine couche (60 µm) présente une moindre densité, et aucune fissuration n'est observée. L'échantillon immergé dans la solution BS présente une faible fissuration et des zones de plus faible densité en partie extérieure de l'échantillon. Cependant, au contraire des échantillons immergés dans des solutions contenant de l'acide acétique, ces zones de plus faible densité ne sont pas réparties de manière homogène dans l'échantillon. L'agressivité des solutions semble moindre sur les échantillons de MKAA en comparaison avec les échantillons de CEM I, en particulier pour les solutions contenant de l'acide acétique et/ou du nitrate d'ammonium.

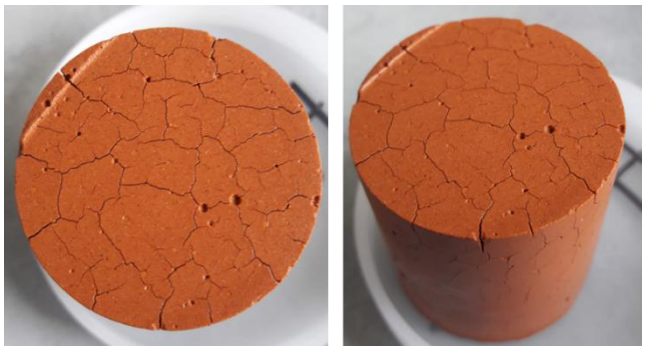


Figure V - 23 : Echantillon de MKAA après 15 semaines d'immersion dans la solution AA

1.6.3.2 Modifications chimiques

Les modifications chimiques des pâtes de MKAA ont été mises en évidence grâce aux analyses EPMA et sont présentées sur les Figure V - 24 à Figure V - 27. Comme pour les analyses de la pâte de CEM I, les courbes ont été lissées, chaque point étant la moyenne de 5 points des analyses initiales.

- Solution AA

La Figure V - 24 présente le profil de composition chimique d'une pâte de MKAA après 15 semaines d'immersion dans la solution AA. La zone 1 correspond à la zone saine. On observe une chute de la teneur

totale en oxydes à environ 1250 µm de profondeur (zone 2), associée à la chute de la teneur en silicium, qui passe d'environ 60 à 50 %. De plus, la teneur en aluminium diminue progressivement jusqu'à la surface. A cette même profondeur, on observe la diminution de la teneur en sodium alors que la teneur en potassium augmente légèrement. Tout au long du profil de composition, la teneur en fer varie fortement, probablement à cause de zones fortement enrichies en fer. Les 100 µm extérieurs (zone 2.b) sont très appauvris en silicium et enrichis en fer (probablement un enrichissement relatif). Le faciès d'altération est tout à fait différent de celui de l'échantillon de CEM I.

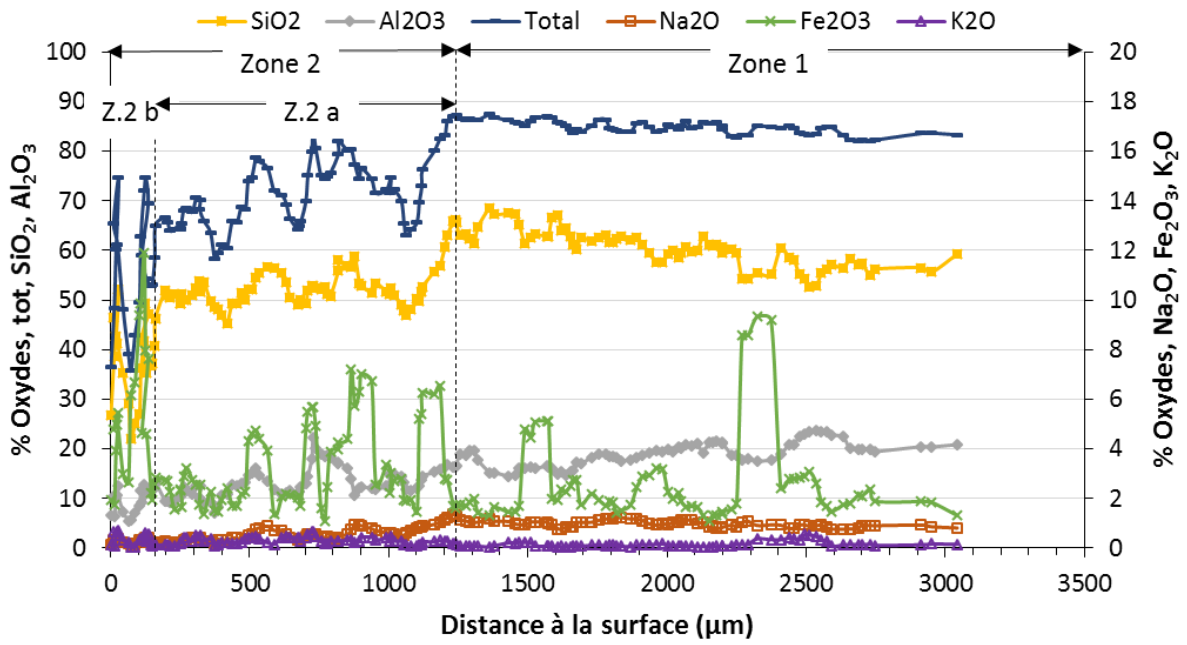


Figure V - 24 : Profils de composition chimique en fonction de la distance à la surface (analyses EPMA) de la pâte de MKAA immergée dans la solution AA (0,30 mol.L^{-1}) pendant 15 semaines

- Solution NA

La Figure V - 25 présente les modifications de composition chimique d'une pâte de MKAA immergée 15 semaines dans la solution NA. En accord avec les observations au MEB, seule une fine couche extérieure d'environ 100 µm (zone 2) semble avoir été touchée par l'attaque par la solution de nitrate d'ammonium. On y observe la chute brutale des oxydes de silicium, d'aluminium, de sodium et de fer, et donc la chute de la teneur totale en oxydes. La teneur en potassium ne varie pas significativement en fonction de la profondeur. On retrouve les variations importantes de la teneur en fer, comme pour la solution AA.

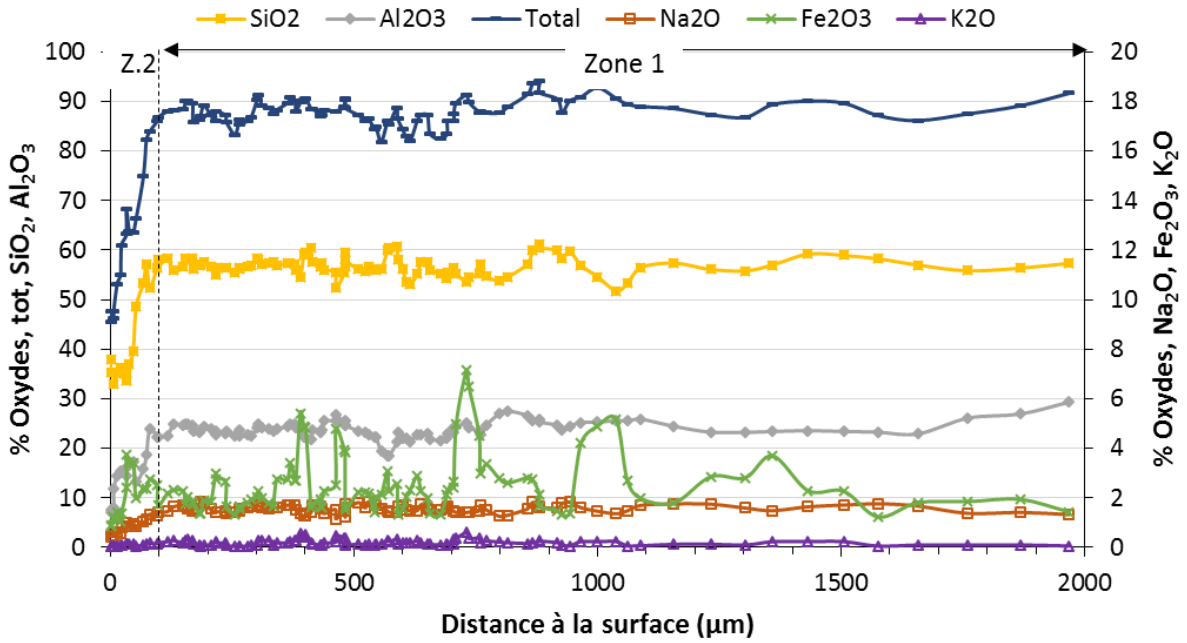


Figure V - 25 : Profils de composition chimique en fonction de la distance à la surface (analyses EPMA) de la pâte de MKAA immergée dans la solution NA (0,0444 mol.L^{-1}) pendant 15 semaines

- Solution BS

La Figure V - 26 présente le profil de composition chimique de la pâte de MKAA immergée dans la solution BS pendant 15 semaines.

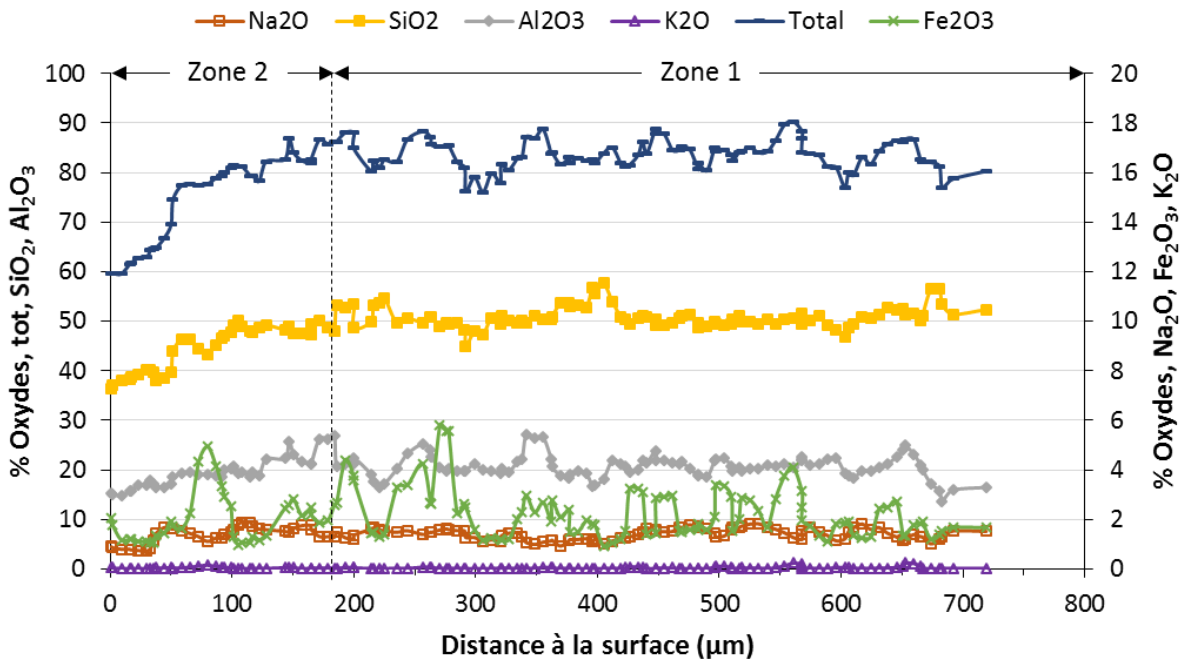


Figure V - 26 : Profils de composition chimique en fonction de la distance à la surface (analyses EPMA) de la pâte de MKAA immergée dans la solution BS (0,2429 mol.L^{-1}) pendant 15 semaines

La zone 1 correspond à la composition d'un échantillon de MKAA sain. On observe la diminution progressive des teneurs en oxydes de silicium, aluminium et sodium à partir d'une profondeur de 180 µm (zone 2). Au contraire des échantillons immergés dans les solutions AA et NA, il reste du sodium et de

l'aluminium en surface de l'échantillon, de plus, la teneur totale en oxydes finale est de 60 %, ce qui est plus élevé que pour les autres solutions. La teneur en potassium est très faible (environ 0,2 %) et varie peu avec la profondeur.

- Solution AA+BS

La Figure V - 27 présente les modifications chimiques en fonction de la profondeur de la pâte de MKAA immergée dans la solution AA+BS pendant 15 semaines (analyses EPMA).

Sur ce profil, on peut observer à partir de 580 µm de profondeur (zone 2) la diminution de la teneur totale en oxydes, associée à la diminution des teneurs en oxydes de silicium et de sodium et la légère diminution de la teneur en aluminium. Une augmentation de la teneur en oxydes de silicium et de fer est observée sur les 200 µm extérieurs, associée à l'augmentation de la teneur totale en oxydes. La zone 1 correspond à la zone saine.

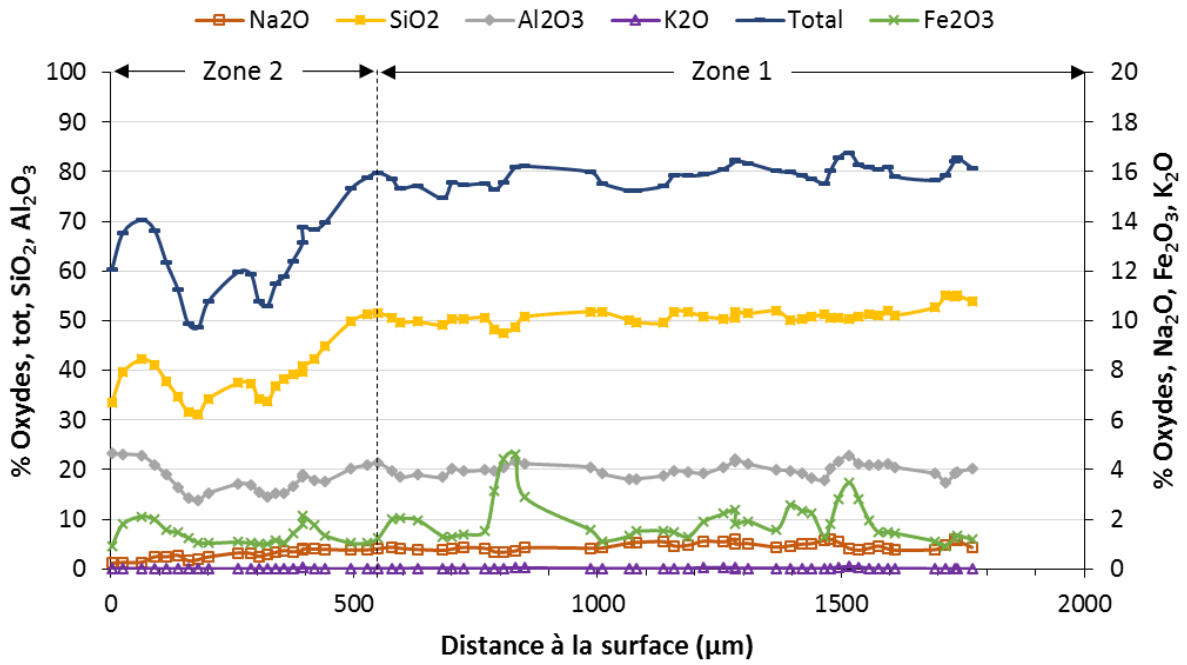


Figure V - 27 : Profils de composition chimique en fonction de la distance à la surface (analyses EPMA) de la pâte de MKAA immergée dans la solution AA+BS (0,030 mol.L^{-1} d'acide acétique et 0,2429 mol.L^{-1} de bicarbonate de sodium) pendant 15 semaines

1.6.4 Discussion - MKAA

1.6.4.1 Effets des solutions agressives

1.6.4.1.1 Solution AA

Les géopolymères, et notamment ceux à base de métakaolin, sont connus dans la littérature pour présenter une meilleure durabilité en milieu acide que le ciment ordinaire Portland (Bakharev, 2005; Drugă et al., 2018; Duan et al., 2015; Singh et al., 2015). C'est le cas aussi dans cette étude puisqu'après 15 à 16 semaines, la profondeur dégradée est environ 4,6 fois plus grande pour les échantillons de CEM I (5500 µm) que pour les échantillons de MKAA (1200 µm). Cependant, on observe aussi des dégradations importantes dans le cas de la pâte de MKAA. D'un point de vue structurel, le matériau est fissuré et semble présenter une baisse significative de sa résistance mécanique (matériau très fragile à la découpe). Les profils chimiques ainsi que l'analyse des éléments relargués en solution permettent de mettre en

évidence un phénomène de dissolution de la matrice (Si, Al, Fe, Na), ce qui mène à une couche extérieure de très faible densité sur plus d'un millimètre.

Ces phénomènes ont déjà été mis en évidence dans l'étude de Burciaga-Díaz et Escalante-García (2012) où les auteurs ont exposé des pâtes de géopolymère fabriquées à partir de kaolin blanc calciné à des solutions acides à 0,5N HCl. Dans cette étude, la dégradation s'est traduite par la dissolution de Si, Al et Na en solution et par une zone dégradée de faible densité où les grains de métakaolin non réagis semblaient mieux persister que la pâte, associée avec une fissuration de cette zone (appelée gel). D'après les auteurs, la détérioration de la pâte en milieu acide serait due à la destruction de la structure géopolymérique et à la libération de Na, Al et Si dans la solution. De plus, la fissuration de la matrice permet la pénétration de l'agent agressif plus en profondeur. Les auteurs (Bakharev, 2005; Burciaga-Díaz & Escalante-García, 2012) s'accordent à dire que l'attaque acide provoque la rupture du réseau aluminosilicate des géopolymères.

1.6.4.1.2 Solution NA

L'attaque des géopolymères à base de métakaolin par du nitrate d'ammonium n'est pas renseignée dans la littérature. Dans cette étude, on observe que la solution NA n'a eu que très peu d'effet sur la pâte de MKAA, tant du point de vue des modifications microstructurales que chimiques. En effet, seule une fine couche (estimée à environ 60 µm) présente une plus faible densité sur l'image MEB. Cela se traduit par la dissolution de Si, Al et Na sur les 100 µm externes sur le profil de composition chimique. Cette épaisseur dégradée est environ 30 fois plus faible que celle retrouvée sur la pâte de CEM I immergée 16 semaines dans la solution NA. L'épaisseur dégradée étant très faible, on ne retrouve que de faibles concentrations des éléments lessivés en solution. On note cependant que même si sa teneur ne diminue qu'à partir d'une faible profondeur de 100 µm, le sodium reste très lessivé en solution, comme dans les autres solutions. Cela peut s'expliquer par la forte concentration en alcalins de la solution porale du géopolymère. Les alcalins y sont fortement mobiles, et facilement lessivés dans la solution (Lloyd et al., 2010). La bonne résistance de la matrice de MKAA dans la solution NA peut s'expliquer par la nature de la dégradation par l'ammonium, et par la composition du matériau. En effet, pour les matrices cimentaires à base de ciment Portland, la littérature met en avant un mécanisme d'échange entre les ions Ca^{2+} et les ions NH_4^+ (Escadeillas, 2013; Escadeillas & Hornain, 2008) alors que le MKAA contient très peu de calcium (1,38 %) (Tableau V - 1). Par ailleurs, l'attaque par le nitrate d'ammonium est également associée à l'attaque acide liée au couple NH_4^+/NH_3. Ce phénomène est peut-être celui qui s'exprime ici. Le phénomène d'adsorption identifié au chapitre III n'a pas été identifié ici mais pourrait également jouer un rôle.

1.6.4.1.3 Solution BS

Le pH de la solution BS est le plus élevé (entre 8,36 et 9,1) parmi les solutions étudiées, pourtant la pâte de MKAA immergée dans cette solution n'est pas celle qui a été la moins dégradée. En effet, les images MEB montrent une zone extérieure de profondeur hétérogène ayant une densité plus faible que la pâte saine. En outre, les profils de composition chimique montrent une dissolution de la pâte avec la diminution des teneurs en Si et Al. Comme pour la solution NA, les éléments sont lixiviés en très faibles quantités. La profondeur dégradée identifiée sur le profil de composition chimique est plus élevée (180 µm) que celle observée dans le cas de l'immersion de la pâte de CEM I dans la solution BS (50 µm).

Dans sa thèse, Pouhet (2015) a étudié l'effet de la carbonatation sur le MKAA. En conditions naturelles atmosphériques (20°C, 95 % HR), la carbonatation mène à l'abaissement du pH de la solution porale tout au long de la première année, avec un pH final de 10,5 contre 12 lorsque les échantillons sont stockés de manière endogène. Cette diminution du pH est associée à la carbonatation de la solution, par réaction

de l'ion hydroxyde avec l'acide carbonique dissous pour former des carbonates CO_3^{2-} en solution. L'auteure précise qu'au contraire de la carbonatation du ciment Portland, la réaction de carbonatation semble se stabiliser très rapidement : après seulement 7 jours d'exposition au CO_2 atmosphérique, les concentrations en carbonates de sodium dans la solution porale étaient stables. La carbonatation du MKAA ne semble pas avoir influencé de manière négative la durabilité du matériau puisque la résistance mécanique du matériau ne diminue pas avec la baisse de pH et le pH de 10,5 permet de maintenir la dépassivation des aciers et évite la corrosion. Cependant la carbonatation mène à la production d'efflorescence en surface des matériaux, principalement du carbonate de sodium monohydraté en conditions naturelles.

Dans notre étude, les échantillons de MKAA n'ont pas présenté d'efflorescence, que ce soit avant ou après l'immersion dans la solution BS : en solution, la solubilité de ce sel dans l'eau (21,5 g de Na_2CO_3 /100 g de H_2O à 20°C et 1 atm) ne permet pas sa formation. De plus, il apparaît qu'au pH de la solution (entre 8,36 et 9,1), c'est l'espèce HCO_3^- qui est prédominante, la formation de nahcolite $NaHCO_3$ serait donc probablement privilégiée. Alors que l'étude de Pouhet (2015) ne mentionne pas de dégradation de la pâte de MKAA due à la carbonatation, un travail supplémentaire serait nécessaire pour conclure quant à l'attaque du CO_2 dissous sur cette matrice.

1.6.4.1.4 Solution AA+BS

Alors que la pâte de MKAA immergée dans la solution BS était détériorée sur la couche externe, la présence de bicarbonate de sodium dans la solution AA+BS semble avoir protégé la matrice puisque la pâte de MKAA montre des dégradations plus faibles que lors de l'immersion dans la solution AA (profondeur dégradée estimée à 550 µm à l'EPMA contre 1200 µm pour la solution AA). Cet effet est probablement dû au pH supérieur de cette solution (environ 5,4) en comparaison du pH de la solution AA (entre 2,71 et 3,51). La profondeur dégradée est environ deux fois plus faible que celle observée lors de l'immersion de la pâte de CEM I dans la même solution. Les mécanismes de détérioration semblent similaires à ceux de la solution AA puisqu'on retrouve le même type de microstructure lors des observations au MEB : dissolution de la pâte de MKAA avec apparition d'une couche extérieure de très faible densité et fissuration de la matrice. Comme pour la solution AA, le silicium est fortement lixivié (7,1 $mmol.L^{-1}$ en fin d'expérience). En revanche, le fer et l'aluminium sont peu retrouvés dans la solution, et on n'observe pas de diminution significative de la teneur de ces éléments en approchant de la surface. Ainsi, la présence de bicarbonate de sodium, ou la valeur du pH, permettent de réduire la lixiviation des éléments en solution, et notamment le fer et l'aluminium qui sont mieux préservés dans la matrice. Les auteurs (Bakharev, 2005; Burciaga-Díaz & Escalante-García, 2012) s'accordent à dire que l'attaque acide provoquerait la rupture des structures polymériques, libérant les éléments Si, Al et Na en solution. Ainsi, la zone dégradée serait donc appauvrie en silicium et sodium, relargués en solution, et principalement constituée d'un gel silico-alumineux, riche en aluminium. Cette hypothèse est cohérente avec les cartographies EDS présentées sur la Figure V - 28.

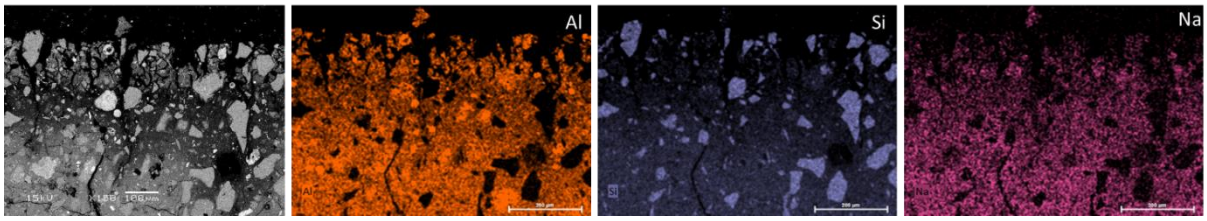


Figure V - 28 : Image MEB et cartographies semi-quantitatives EDS de l'aluminium (Al), du silicium (Si) et du sodium (Na) de la pâte de MKAA immergée dans la solution AA+BS pendant 15 semaines

1.6.4.2 Effet du pH

Au contraire de la pâte de CEM I, l'effet du pH semble moins marqué pour la dégradation de la matrice de MKAA puisque l'ordre d'agressivité croissante des solutions est le suivant : solution NA (pH initial = 5,7) < solution BS (pH initial = 8,39) < solution AA+BS (pH initial = 5,27) < solution AA (pH initial = 2,71).

1.7 Conclusions – MKAA

Cette étude préliminaire a permis de mettre en évidence des phénomènes déjà connus mais aussi des lacunes quant à la connaissance des mécanismes de dégradation de la pâte de MKAA dans des solutions agressives diverses. On a observé que :

- L'immersion des pâtes de MKAA dans la solution d'acide acétique a provoqué la dissolution de la zone extérieure sur 1200 µm, avec une perte de densité importante. L'échantillon est fissuré et présente une faible résistance mécanique après séchage. Dans la solution composée AA+BS, l'acide acétique a un effet prédominant puisqu'on retrouve tous les mécanismes de dégradation liés à une attaque acide, avec une plus faible intensité de dégradation.
- Les pâtes de MKAA ont semblé très peu détériorées par la solution de nitrate d'ammonium. Cela pourrait être dû au faible pouvoir tampon de la solution dont le pH augmente rapidement jusqu'à environ 8 lors de la lixiviation des alcalins, permettant un milieu moins agressif pour la matrice, ou par la nature de la dégradation par l'ammonium mettant en jeu un mécanisme d'échange entre les ions Ca^{2+} et les ions NH_4^+ pour les matrices à base de ciment Portland, alors que la matrice de MKAA contient moins de 2 % de calcium. Après 15 semaines d'immersion, seule une fine couche, d'épaisseur comprise entre 60 et 100 µm, montre des détériorations.
- Malgré un pH élevé compris entre 8,39 et 9,1, la solution de bicarbonate de sodium a mené à la dégradation de la matrice de MKAA sur la zone extérieure, avec une perte de densité et une lixiviation des éléments. La littérature ne traitant pas du sujet de la carbonatation aqueuse des géopolymères à base de métakaolin, les phénomènes de dégradation du bicarbonate de sodium sur la matrice restent à investiguer. Dans la solution AA+BS, l'ajout de bicarbonate de sodium permet d'augmenter le pH et de diminuer de manière considérable la profondeur de la zone dégradée, ainsi que la quantité d'éléments lixiviés, notamment l'aluminium.

De manière générale, les dégradations observées après l'immersion dans les solutions agressives sont moins importantes en termes de profondeurs dégradées que celles observées sur les pâtes de CEM I.

1.8 Perspectives – MKAA

Afin de comprendre l'effet des métabolites agressifs sur la pâte de MKAA, cette étude devrait être complétée, notamment avec des analyses complémentaires sur la pâte de MKAA immergée dans la solution BS : il serait intéressant de mesurer les carbonates en solution et d'analyser plus finement les dégradations de la pâte. De plus, ces essais pourraient être enrichis grâce à l'immersion des pâtes de MKAA dans d'autres solutions composées, comme celles utilisées pour la pâte de CEM I (AA+NA et AA+BS+NA). Une fois les mécanismes de détérioration connus, il pourrait être envisageable d'effectuer un travail de modélisation permettant d'étudier ces solutions dans ces concentrations, mais avec un pH neutre. Ainsi, il serait possible de s'affranchir du pH et de dégager les mécanismes de détérioration de chaque métabolite. Cependant, contrairement aux phases minéralogiques des matrices cimentaires à base de ciment Portland, les phases amorphes du MKAA sont moins bien connues, et les interactions avec le milieu agressif font sans doute intervenir des phénomènes plus complexes tels que des échanges d'ions.

2 EXPERIENCES SUR POUDRE ET MODELISATION

Cette partie vise à reproduire numériquement les réactions de dégradation de la pâte de ciment en termes de cinétique et phases minéralogiques en présence. Les objectifs sont de compléter la compréhension des mécanismes d'attaque, d'identifier les phases minéralogiques néoformées et de compléter la base de données thermodynamiques sur ces phases mal connues, en particulier les phases amorphes silico-alumineuses. Il s'agit également d'explorer l'attaque par le nitrate d'ammonium, qui reste peu évaluée d'un point de vue réactionnel et thermodynamique.

Pour cela, des expériences ont été mises en place sur de la poudre de pâte de ciment afin de s'affranchir des phénomènes de diffusion. La totalité de la poudre a été introduite en 50 ajouts successifs dans des solutions d'acide acétique, d'une part et de nitrate d'ammonium, d'autre part. Ces solutions étaient identiques à celles utilisées pour l'immersion des monolithes (§1.1.2). Un suivi du pH, des analyses de la composition du milieu liquide, des analyses DRX et des analyses RMN ont été réalisés pour différents points de l'expérience afin de quantifier les cinétiques de relargage des éléments lixiviés en solution et les modifications minéralogiques de la poudre au cours de la dégradation. Ces essais ont été le support d'une modélisation de l'évolution chimique et minéralogique des phases liquide et solide au cours de la dégradation et en fonction du métabolite étudié. Cette modélisation est basée sur des calculs d'équilibres thermodynamiques qui ont été effectués en utilisant le logiciel PhreeqC.

2.1 Matériaux et méthodes

2.1.1 Matériaux

Cette étude a été réalisée sur des pâtes fabriquées à partir de ciment Portland ordinaire CEM I 52,5 R (noté CEM I par la suite) dont la composition est rappelée dans le Tableau V - 3, et qui ont été broyées à 80 µm selon le protocole décrit au chapitre II.

Tableau V - 3 : Composition chimique du matériau de l'étude – CEM I

	Composition chimique en oxydes (%)											
	SiO_2	**CaO**	**Al_2O_3**	**Fe_2O_3**	**K_2O**	**Na_2O**	**MgO**	**Mn_2O_3**	**TiO_2**	**SO_3**	**P_2O_5**	p.a.f.
CEM I 52,5 R ou **CEM I**	20,0	66,2	4,85	2,64	0,00	0,14	1,06	0,03	0,27	3,01	0,06	1,64

p.a.f. = perte au feu

2.1.2 Solutions agressives

Deux solutions agressives ont été utilisées dans cette étude :

- Une solution d'acide acétique (0,28 M additionnée de 0,0563 M de soude pour tamponner le pH à environ 4)
- Une solution de nitrate d'ammonium (0,0444 mol.L^{-1} de NH_4NO_3)

2.1.3 Protocole expérimental

La Figure V - 29 présente une schématisation du dispositif expérimental utilisé.

La solution a été insérée dans un réacteur fermé hermétiquement et équipé d'une entrée pour placer une sonde pH. L'air a été chassé du réacteur par de l'azote pour éviter la carbonatation au cours de l'expérience. La poudre de CEM I est ajoutée en 50 pas de 2 g dans 2 L de solution d'acide acétique, ou en 100 « demi-pas » de 1 gramme dans la solution de nitrate d'ammonium, agitées en permanence (200 à 250 tours/minute). Comme dans l'étude de Bertron (2004), le rapport liquide/solide a été fixé à 20 et

est atteint après le 50ème ajout. Le pH, mesuré toutes les minutes, a été un facteur déterminant pour l'avancement de l'expérience puisqu'il a été estimé qu'une nouvelle addition de poudre de CEM I pouvait être faite dès lors que l'équilibre chimique était atteint, soit dès lors que le pH était stable. L'expérience avec l'acide acétique a été réalisée deux fois successivement (essai A et essai B), ce qui a permis de valider la répétabilité de l'expérience, mais également d'explorer des étapes clés de l'expérience qui n'avaient pas pu l'être au cours du premier essai.

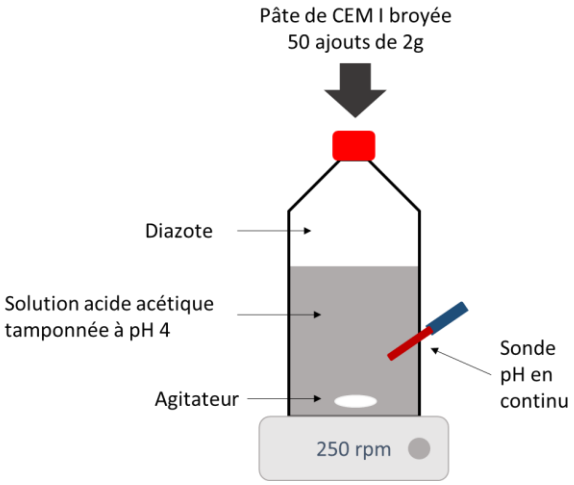


Figure V - 29 : Schéma du dispositif expérimental de l'exposition de pâte de CEM I broyée à une solution d'acide acétique

Des prélèvements liquides ont été réalisés pour certains pas de l'expérience (notés 1 à 50), comme présentés ci-dessous. Le pas « 50 bis » correspond à l'analyse de la solution deux semaines après la fin de l'expérience. Les pas apparaissant en gras dans l'expérience B sont ceux qui ont été ajoutés pour explorer des étapes d'intérêt, identifiés à la suite de l'expérience A.

- Acide acétique – A : 1 ; 2 ; 3 ; 9 ; 10 ; 11 ; 12 ; 13 ; 14 ; 16 ; 17 ; 18 ; 19 ; 20 ; 21 ; 30 ; 40 ; 50 ; 50bis
- Acide acétique – B : 1 ; 2 ; 3 ; **4** ; 9 ; 10 ; 11 ; 13 ; 14 ; 15 ; 16 ; 17 ; 18 ; 19 ; 20 ; 21 ; **25** ; 30 ; 40 ; 50
- Nitrate d'ammonium : ½ ; 1 ; 1 ½ ; 2 ; 2 ½ ; 3 ; 3 ½ ; 4 ; 4 ½ ; 5 ; 5 ½ ; 6 ; 7 ; 8 ; 10 ; 30 ; 50

Les concentrations en Ca, Al, Si, Mg, Fe et SO_4^{2-} ont été mesurées par ICP-OES (Optima 7000DV ICP/OES Perkin Elmer) (Ca, Al, Si, Mg, Fe) et Chromatographie Ionique (Dionex Ion Chromatography System, ICS-300) (SO_4^{2-}).

2.1.4 Caractérisation de la fraction solide

Afin d'apporter une meilleure connaissance de la fraction solide au cours du temps, des essais complémentaires de caractérisation de la phase solide ont été effectués. Pour les pas 4, 10, 12, 15 et 25, de la poudre de pâte de CEM I a été ajoutée dans une solution d'acide acétique avec agitation, selon les rapports suivants :

4 - ratio solide/liquide de 1/250 : 20 g de CEM I broyé pour 5 kg de solution

10 - ratio solide/liquide de 1/100 : 9,3 g de CEM I broyé pour 920,23 g de solution

12 - ratio solide/liquide de 3/250 : 8,51 g de CEM I broyé pour 709,17 g de solution

15 - ratio solide/liquide de 3/200 : 7,27 g de CEM I broyé pour 484,67 g de solution

25 - ratio solide/liquide de 1/40 : 5,48 g de CEM I broyé pour 219,2 g de solution

Une fois le pH stabilisé, chaque solution a été centrifugée pour collecter la poudre de CEM I. Cette poudre a ensuite été immergée pendant 15 minutes dans de l'isopropanol pour un séchage par échange de solvant (Scrivener et al., 2016; Snellings et al., 2018). Après une nouvelle centrifugation, la poudre a été récupérée et placée dans un dessiccateur sous vide pendant 1 heure pour faciliter le départ du solvant et terminer le séchage. Ces poudres ont été analysées par résonance magnétique nucléaire (RMN) ^{27}Al, ^{29}Si et DRX.

2.2 Interaction entre la pâte de CEM I et l'acide acétique

2.2.1 Résultats expérimentaux

La Figure V - 30 présente les résultats expérimentaux avec les concentrations de calcium (Figure V - 30.A), silicium, aluminium, fer (Figure V - 30.B), sulfates et magnésium (Figure V - 30.C) en solution au cours du temps, associées à l'évolution du pH (Figure V - 30.D) après la mise à l'équilibre de la solution, pour chaque ajout et pour les deux expériences.

Les éléments ont été répartis sur trois graphes différents puisque l'on remarque des comportements similaires entre certains éléments, notamment le silicium, l'aluminium et le fer, qui suivent des évolutions similaires.

On observe que la concentration en calcium (Figure V - 30.A) croît de manière linéaire jusqu'à l'ajout n°14, signifiant que cet élément est entièrement dissous pour ces pas. Par la suite, la concentration du calcium diminue, à cause de phénomènes de précipitations (phases cimentaires calciques telles que les C-S-H), puis semble se stabiliser sur les derniers pas à une concentration d'environ 120 – 130 mmol.L^{-1}.

De la même manière que pour le calcium, les concentrations en silicium, aluminium et fer (Figure V - 30.B) augmentent de manière linéaire jusqu'au 8 ou 9ème ajout atteignant respectivement des concentrations maximales de 9,9 mmol.L^{-1}, 2,6 mmol.L^{-1} et 1,2 mmol.L^{-1}. A partir du pas n°10, les concentrations de ces éléments diminuent de manière brutale, signe de la précipitation de phases riches en silicium, aluminium et fer. Rapidement après cette diminution, les concentrations en fer et aluminium deviennent très faibles et passent sous la limite de détection, alors que les concentrations en silicium diminuent de manière moins rapide.

Les concentrations en sulfates et en magnésium (Figure V - 30.C) ont un comportement légèrement différent. Les concentrations augmentent de manière linéaire au début, montrant leur passage en solution, pour atteindre un maximum en même temps que le calcium au 16ème ajout pour les sulfates (5,2 mmol.L^{-1}) et au 12ème ajout pour le magnésium (2,2 mmol.L^{-1}). Par la suite les concentrations diminuent de manière significative pour atteindre des valeurs proches de 0 au pas 30-35 pour les sulfates et au pas 17 pour le magnésium.

La Figure V - 30.D présente les valeurs de pH des deux expériences et peut être mis en corrélation avec les résultats précédents. Sur la première partie de la courbe, le pH augmente de sa valeur initiale (3,95 et 3,96 respectivement pour les essais A et B) à une valeur d'environ 5,5 au pas 11. Entre le pas 12 et le pas 17, le pH augmente de manière significative et atteint une valeur d'environ 11,3. Cette augmentation de pH correspond à la diminution des concentrations en silicium, aluminium et fer, et donc à la précipitation de phases nouvellement formées. De plus, c'est à la fin de cette augmentation que les concentrations en calcium et sulfates commencent à diminuer. Le pH continue ensuite à augmenter doucement pour attendre un palier stable à partir du pas 30 (fin de la consommation des sulfates de la solution).

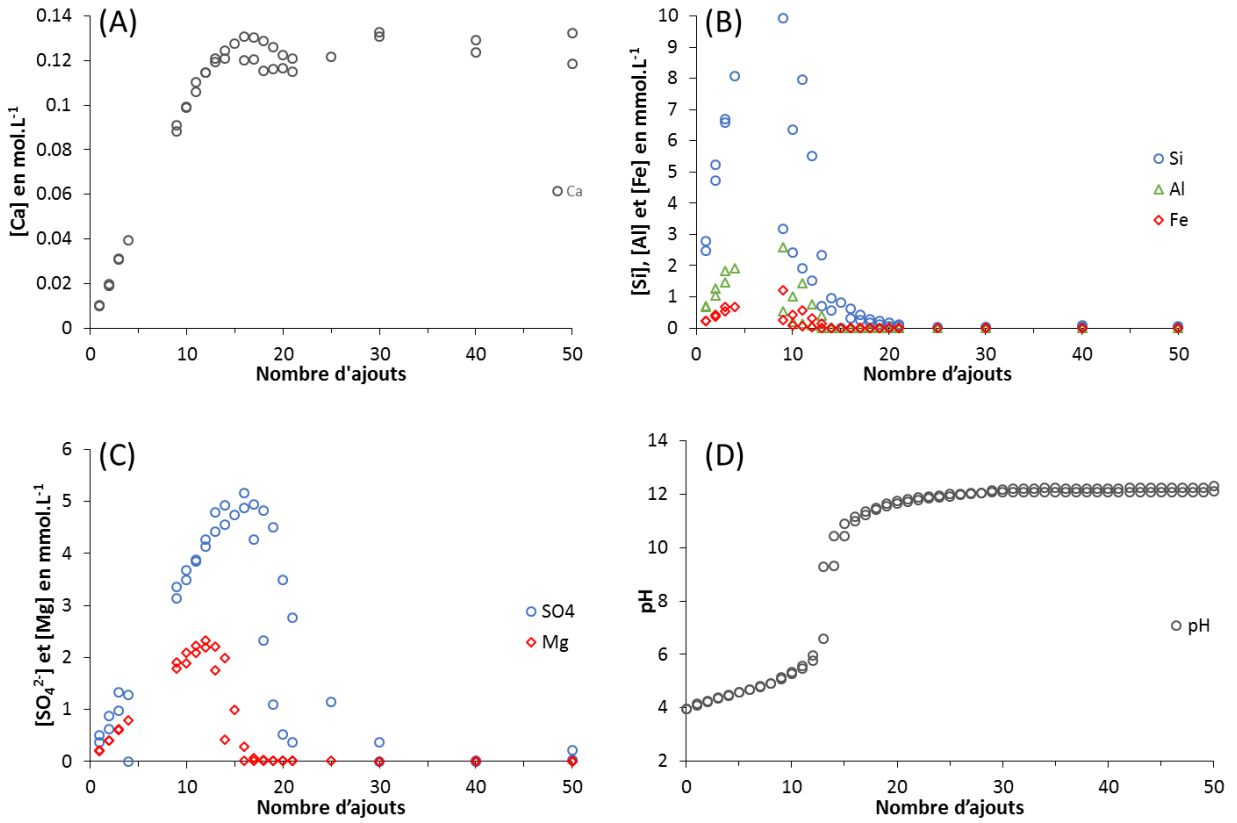


Figure V - 30 : Données expérimentales de concentration en calcium (A), en silicium, aluminium et fer (B), en sulfates et en magnésium (C) et valeurs du pH à l'équilibre (D) pour chaque ajout pour les deux expériences avec la solution d'acide acétique (0,28 mol.L^{-1})

2.2.2 Résultats de la modélisation - discussion

La Figure V - 31 (Roosz et al., 2021) présente les concentrations des éléments Ca, Al, Si, Mg et SO_4^{2-} en solution calculées d'après les données expérimentales et d'après le calcul à l'équilibre de la fraction solide en utilisant les bases de données de De Windt et al. (2015) et la base de données [B] de cette étude (voir chapitre II, Tableau II - 4).

Les valeurs de pH sont plutôt bien représentées par les deux versions de bases de données (Figure V - 31.A). Pour les concentrations en calcium (Figure V - 31.B), la première pente entre les ajouts 1 et 14 est due à la solubilité du calcium en solution et n'est donc pas affectée par le changement de bases de données. Les modifications entre les ajouts 15 et 50 peuvent être attribuées à la modification de la composition des C-S-H dans la base de données de cette étude, puisqu'on observe un rapport C/S différent sur la Figure V - 31.D. L'absence de C_3AH_6 dans la base de données De Windt et al. (2015) mène à une surestimation de la teneur en Portlandite (Figure V - 31.G et H).

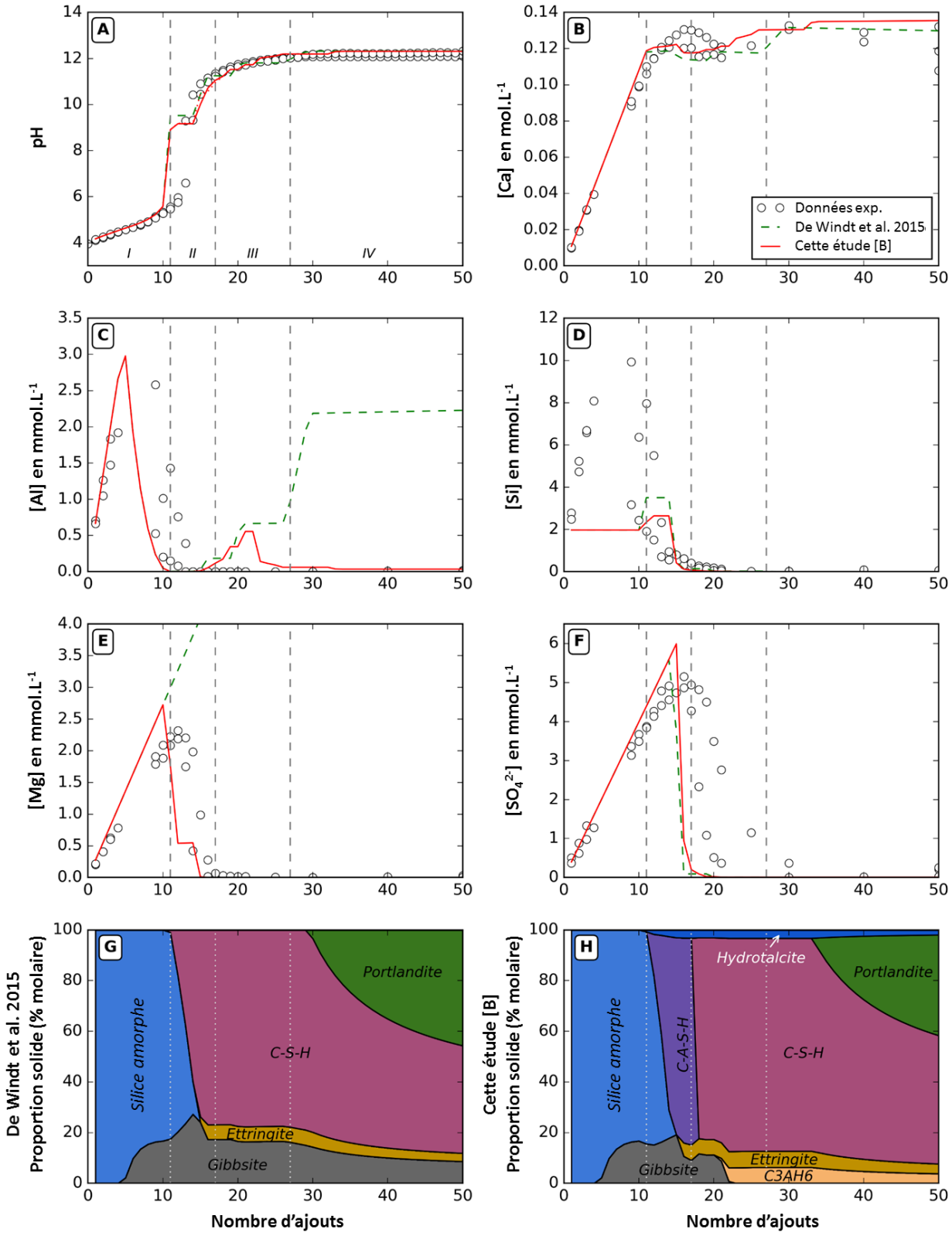


Figure V - 31 : Composition des solutions calculées par rapport aux données expérimentales en fonction de la base de données de De Windt (2015) et de la base de données [B] de cette étude. (A) valeurs de pH, concentrations en calcium (B), aluminium (C), silicium (D), magnésium (E) et sulfates (F) calculées à l'équilibre avec la fraction solide ((G) et (H)) pour chaque ajout (Roosz et al., 2021)

Les concentrations en aluminium (Figure V - 31.C) sont plus compliquées à reproduire du fait de la compétition entre plusieurs phases pouvant précipiter. D'après les données des modèles, la concentration maximale en aluminium est atteinte à l'ajout n°5 alors qu'elle est atteinte

expérimentalement à l'ajout n°9. Cette différence est principalement due à la grande stabilité de l'AH_3 imposée par le modèle, et la gibbsite précipite donc plus vite qu'en réalité. Entre les ajouts 15 et 50, deux comportements sont modélisés en fonction des bases de données. L'utilisation de la base de données de De Windt et al. (2015) mène à une augmentation de la concentration en aluminium entre les ajouts 20 et 30 jusqu'à atteindre un plateau à 2,25 $mmol.L^{-1}$, à cause de l'absence de C_3AH_6 et d'hydrotalcite dans la base de données. Dans ce cas, la gibbsite et l'ettringite seules ne peuvent pas consommer tout l'aluminium du système. La base de données utilisée dans cette étude représente mieux les données expérimentales, avec seulement un maximum à l'ajout n°21, qui correspond au passage entre le domaine de stabilité de l'AH_3 et celui de l'ettringite (Figure V - 31.H).

Les concentrations en silicium (Figure V - 31.D) sont déterminées par de multiples phases. Pour un pH inférieur à 9, la silice amorphe est la seule phase pouvant précipiter dans les deux bases de données (Figure V - 31.G et H). Le maximum observé expérimentalement à l'ajout n°9 n'est pas reproduit à cause de la saturation en silice amorphe dans le modèle. Les données expérimentales peuvent s'expliquer par des facteurs cinétiques induits par la solubilité du silicium (G. B. Alexander et al., 1954; Dove et al., 2008), négligés dans les modèles. Après l'ajout n°10, les petites différences observées entre les deux bases de données sont dues à la différence de stabilité des C-S-H de bas rapports C/S (Figure V - 31.D).

Les concentrations en magnésium (Figure V - 31.E) sont bien reproduites par la base de données de cette étude. En effet, les concentrations en magnésium sont seulement déterminées par la précipitation de l'hydrotalcite, qui n'est pas prise en compte dans la base de données de De Windt et al. (2015).

Enfin, les concentrations en sulfates (Figure V - 31.F) calculées sont proches des données expérimentales. Dans les deux bases de données, l'ettringite est la seule phase contenant des sulfates, ainsi les différences observées entre les deux bases de données sont seulement dues à la considération d'autres phases alumineuses (C-A-S-H, C_3AH_6, hydrotalcite), qui sont en compétition pour l'aluminium (Figure V - 31.G et H).

Même si la base de données utilisée dans cette étude permet de reproduire une majeure partie des résultats expérimentaux, les concentrations en silicium restent mal reproduites entre les ajouts 0 et 9. Cela pourrait être dû aux facteurs cinétiques de la solubilité du silicium non pris en compte dans ce modèle. Cependant, dans ces gammes de pH, certaines études rapportent la présence non pas de silice amorphe uniquement mais d'un gel silico-alumineux (Bertron, Duchesne, et al., 2005b; Bertron et al., 2007b; De Windt et al., 2015; Voegel, Giroudon, et al., 2019). Ainsi, la fraction solide de la poudre de CEM I après dégradation a été analysée afin de caractériser les phases qui ont précipité, et notamment les phases riches en silice et aluminium.

La Figure V - 32 (Roosz et al., 2021) présente les diffractogrammes de rayons X de la poudre de CEM I brute et après les ajouts 12, 15 et 50. Elle permet d'observer une amorphisation de la pâte entre le matériau sain et les ajouts 12 puis 15. La précipitation des carbonates de calcium a pu se produire lors du séchage des échantillons ou de l'analyse DRX. On retrouve la précipitation de phases hydratées (CH notamment) pour l'analyse de la poudre après l'ajout 50.

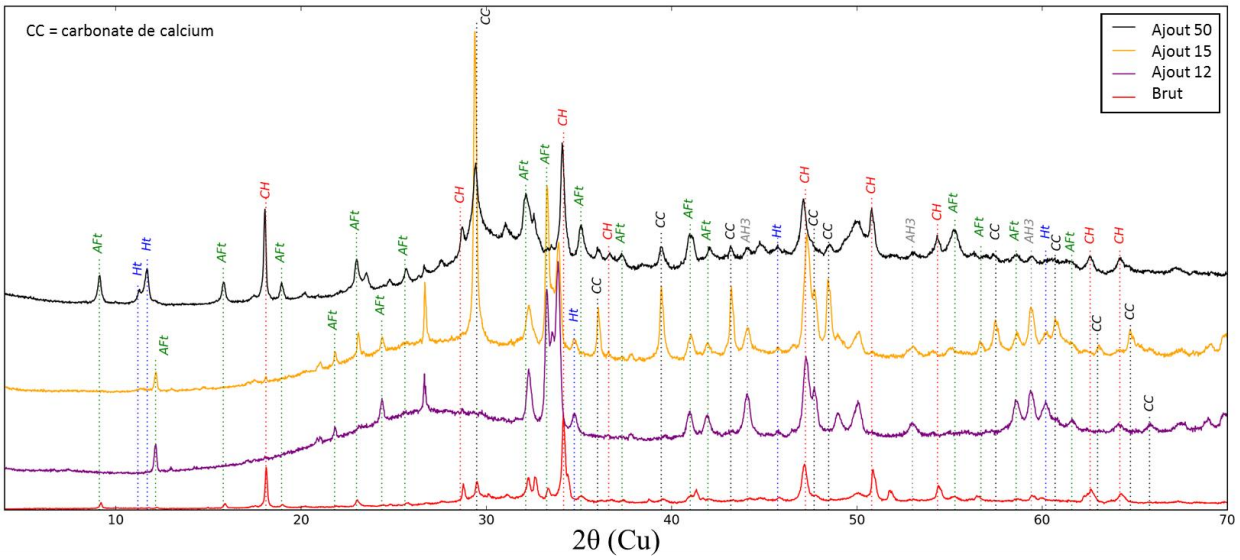


Figure V - 32 : Diffractogrammes de rayons X de la poudre de CEM I brute et après les ajouts 12, 15 et 50 (Roosz et al., 2021)

La Figure V - 33 (Roosz et al., 2021) présente les analyses RMN ^{29}Si et ^{27}Al de la poudre de CEM I brute et après les ajouts 4, 10, 12, 15, 25 et 50.

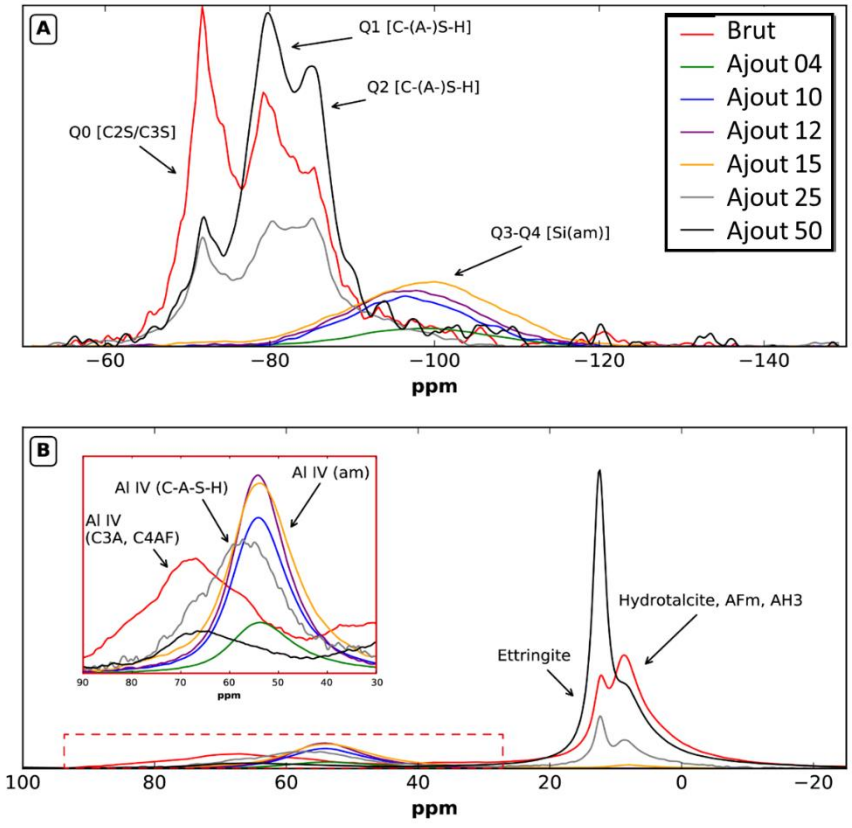


Figure V - 33 : (A) RMN ^{29}Si et (B) RMN ^{27}Al de la poudre de CEM I brute et après les ajouts 4, 10, 12, 15, 25 et 50 (Roosz et al., 2021)

Des déconvolutions ont été réalisées sur ces spectres (Gaboreau et al., 2017; Myers et al., 2013), et sont reportées dans le Tableau V - 4. On peut observer que jusqu'à l'ajout n°15 inclus, il y a seulement une large contribution de la silice, centrée autour de -95/-100ppm ^{29}Si, montrant que cet élément n'est présent sous la forme que d'une seule phase amorphe, associée à une contribution de l'aluminium sous

forme amorphe lui aussi (contribution centrée sur 50/55 ppm ^{27}Al). Ainsi, l'hypothèse du gel amorphe silico-alumineux semble être confirmée, et la composition de ce gel semble identique du premier au quinzième ajout (bilan réalisé à l'aide des analyses ICP). A partir de l'ajout n°25, on observe des contributions provenant des C-A-S-H et C-S-H ou des anhydres C_2S et C_3S pour la silice, et des contributions provenant des C-A-S-H, C_4AF, C_3A, ettringite, AFm, Hydrotalcite et AH_3 pour l'aluminium. Pour l'aluminium, le spectre de l'échantillon brut montre que ce sont surtout les anhydres qui sont présents pour l'aluminium IV (environ 70 ppm ^{27}Al), alors que pour l'ajout n°25 ce sont surtout les C-A-S-H (environ 58 ppm ^{27}Al).

Tableau V - 4 : Résultats des déconvolutions réalisées sur les spectres RMN ^{29}Si et ^{27}Al

	RMN ^{29}Si			RMN ^{27}Al		
Phase(s)	**C_2S/C_3S**	**C-S-H**	**Si(am)**	**Aluminates**	**Ettringite**	**Al(IV)**
ppm	-65/-70	-75/-85	-95/-110	8/10	12/15	56/70
AJOUT 00	30,0 %	48,5 %	21,5 %	67,3 %	8,0 %	24,7 %
AJOUT 04	/	/	100,0 %	1,0 %	/	99,0 %
AJOUT 10	/	/	100,0 %	0,9 %	/	99,1 %
AJOUT 12	/	/	100,0 %	1,1 %	/	98,9 %
AJOUT 15	2,0 %	2,9 %	95,1 %	5,7 %	/	94,3 %
AJOUT 25	17,7 %	64,0 %	18,4 %	33,8 %	11,3 %	54,9 %
AJOUT 50	13,3 %	72,4 %	14,4 %	44,6 %	49,3 %	5,4 %

La Figure V - 34 (Roosz et al., 2021) présente les concentrations des éléments Ca, Al, Si, Mg et SO_4^{2-} en solution calculées d'après les données expérimentales et d'après le calcul à l'équilibre de la fraction solide en utilisant la base de données [C] de cette étude (voir chapitre II, Tableau II - 4), considérant la présence d'un gel silico alumineux dont le rapport Al/Si=0,31 a été estimée à partir d'un bilan de masse réalisé considérant (i) la composition du CEM I et de sa masse ajoutée dans le système à chaque pas, et (ii) des analyses ICP réalisées.

La prise en compte du gel silico-alumineux a assez peu d'influence sur le calcul des valeurs de pH et des valeurs de concentrations en calcium et sulfates, qui restent plutôt bien représentées (Figure V - 34.A, B et F). Alors que les concentrations en silicium sont mieux représentées par le modèle (Figure V - 34.D), les concentrations en aluminium semblent minimisées sur les premiers ajouts (Figure V - 34.C), ce qui pourrait être lié à une surestimation de l'aluminium dans le gel (seule phase précipitée jusqu'à l'ajout n°10), ou à une sursaturation de la solution par rapport à ce gel, qui précipite trop rapidement (cinétiques de précipitations non prises en comptes). Cependant, on observe que les concentrations en silice calculées sont supérieures aux données expérimentales entre les ajouts 1 et 9. Cette différence pourrait être liée à des facteurs cinétiques induits par la solubilité du silicium (G. B. Alexander et al., 1954; Dove et al., 2008), négligés dans les modèles. La précipitation plus tardive de l'hydrotalcite avec cette base de données (ajout n°12) (Figure V - 34.G) semble être concourante avec la précipitation de phases riches en magnésium pendant l'expérience (Figure V - 34.E). Cependant, les concentrations estimées en magnésium sont plus élevées que dans la réalité, ce qui pourrait être dû à l'incertitude sur la constante de solubilité de l'hydrotalcite.

Ainsi, la prise en compte du gel silico-alumineux dans cette nouvelle base de données a permis d'améliorer la représentation des données expérimentales par le modèle. Cependant, l'utilisation d'un modèle de calcul à l'équilibre a atteint ses limites puisqu'il ne permet pas la considération des cinétiques

de dissolution et précipitation ce qui mène à des différences entre les calculs du modèle et les données expérimentales.

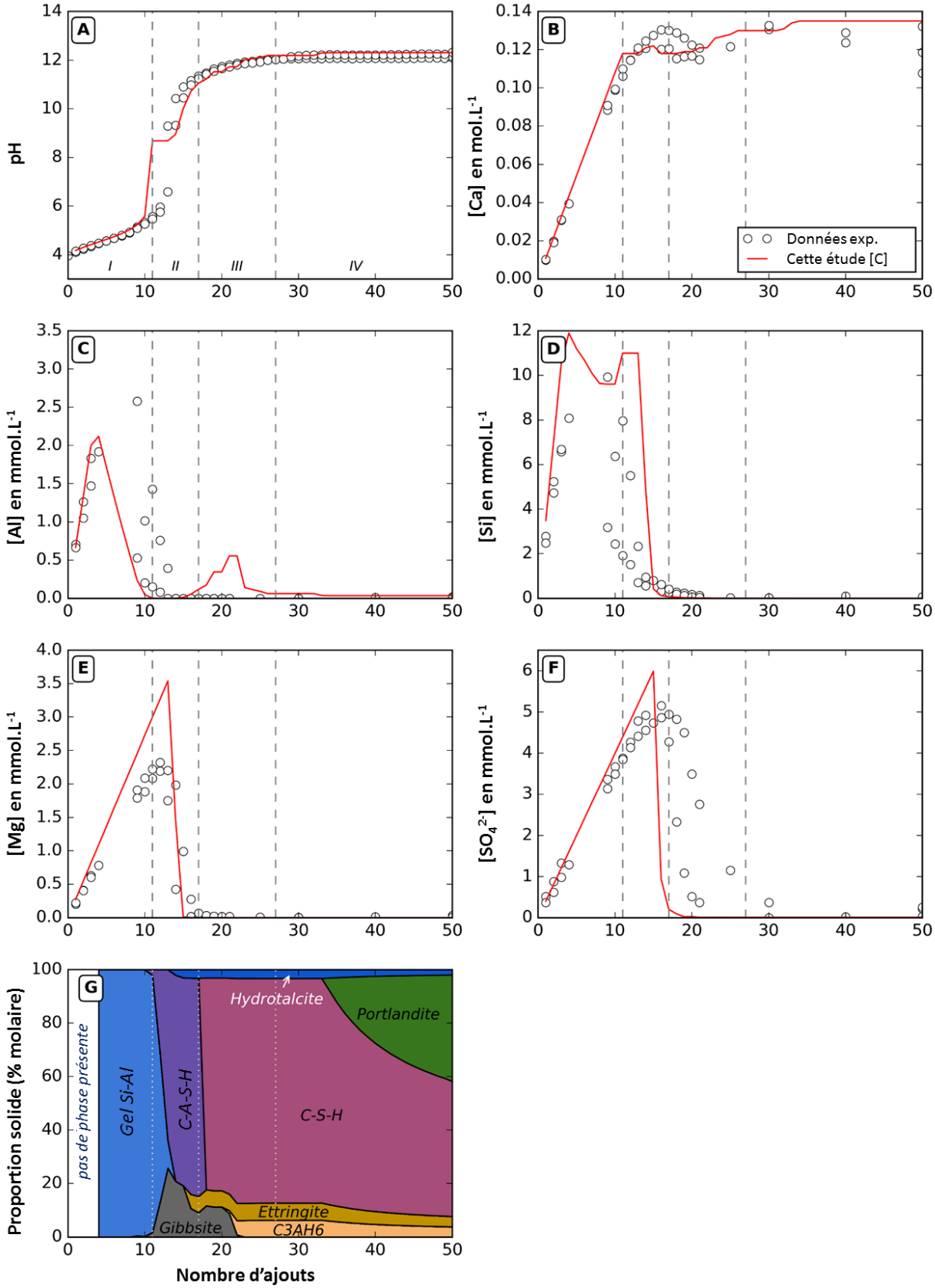


Figure V - 34 : Composition des solutions calculées par rapport aux données expérimentales en fonction de la base de données [C] de cette étude. (A) valeurs de pH, concentrations en calcium (B), aluminium (C), silicium (D), magnésium (E) et sulfates (F) calculées à l'équilibre avec la fraction solide (G) pour chaque ajout (Roosz et al., 2021)

2.3 Interaction entre la pâte de CEM I et le nitrate d'ammonium

Les expériences avec la solution de nitrate d'ammonium ont été effectuées fin février 2020, et seules les analyses ICP de la solution ont pu être effectuées et traitées avant l'épidémie de COVID-19. Ainsi, les concentrations en SO_4^{2-} sont manquantes et seul un essai a pu être effectué avant le confinement et les restrictions d'accès au laboratoire qui ont suivies. De plus, les essais complémentaires permettant l'analyse de la phase solide n'ont pas pu être effectués. Ainsi, la modélisation de cette expérience n'est pas optimisée et beaucoup de paramètres doivent encore être étudiés.

2.3.1 Résultats expérimentaux

La Figure V - 35 présente les résultats expérimentaux avec les concentrations en calcium (Figure V - 35.A), en silicium, en magnésium (Figure V - 35.B), en aluminium et en fer (Figure V - 35.C) ainsi que le suivi du pH (Figure V - 35.D) au cours de l'expérience.

Les éléments ont été répartis sur trois graphes différents en fonction de l'évolution de leur concentration.

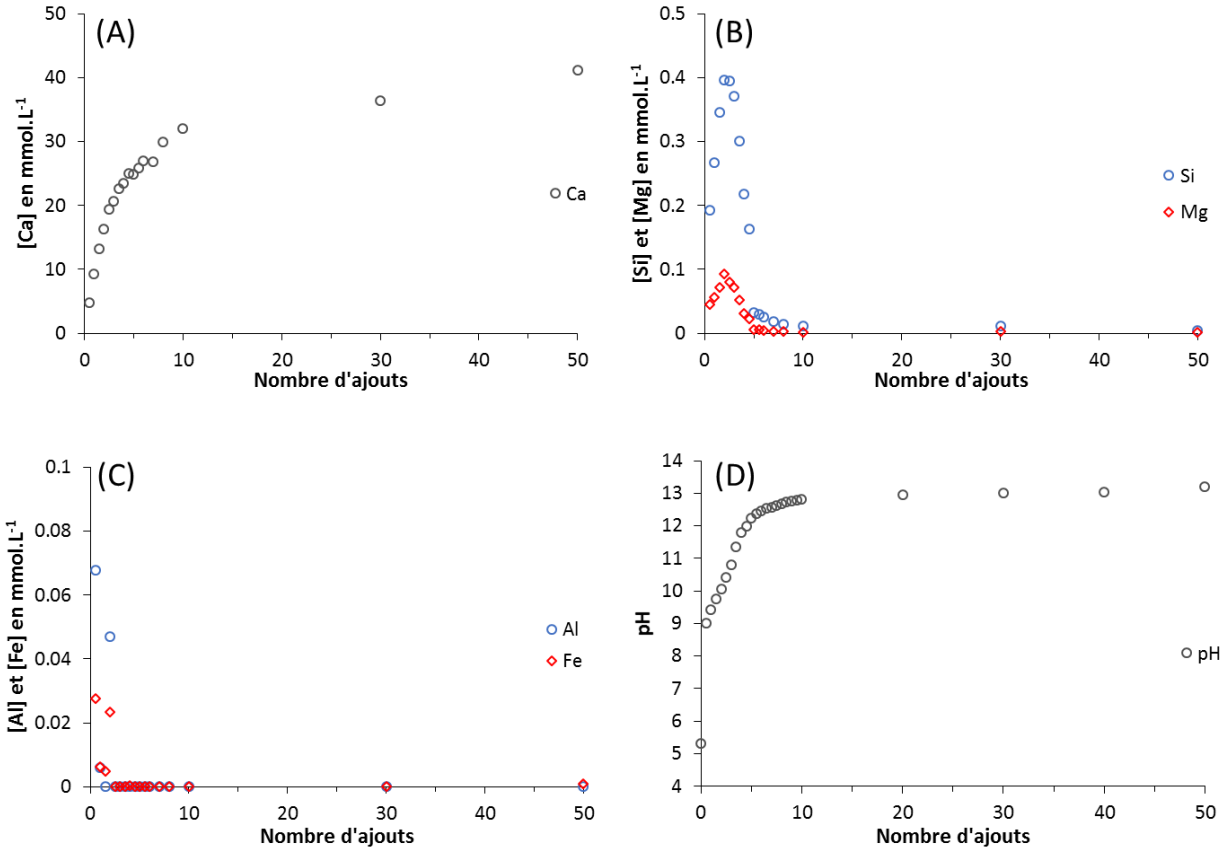


Figure V - 35 : Données expérimentales de concentration en calcium (A), en silicium et magnésium (B), en aluminium et fer (C) et valeurs du pH à l'équilibre (D) pour chaque ajout pour l'expérience avec la solution de nitrate d'ammonium (0,0444 mol.L^{-1})

La concentration en calcium augmente de manière très rapide jusqu'au pas 5 puis augmente avec une pente plus faible, suivant une tendance logarithmique, jusqu'à atteindre une concentration maximale de 41,2 mmol.L^{-1}. Cette concentration est bien plus faible que celle observée lors de l'expérience avec l'acide acétique, ce qui montre que seule une faible partie du calcium a été dissoute en solution pendant cette expérience conduite avec une concentration en NA faible.

Les concentrations en silicium et magnésium (Figure V - 35.B) suivent une toute autre tendance en augmentant rapidement jusqu'à l'ajout 2 atteignant des valeurs de 0,40 et 0,09 mmol.L^{-1} respectivement. Les concentrations diminuent ensuite significativement jusqu'au pas 5 et atteignent 0,03 mmol.L^{-1} pour le silicium et une valeur proche de la limite de détection (0,006 mmol.L^{-1}) pour le magnésium. Cette évolution est probablement liée à la dissolution de ces éléments en solution jusqu'au pas 2, puis à la précipitation de phases riches en silicium et magnésium jusqu'au pas 5. La concentration en silicium diminue ensuite jusqu'au pas 10 et semble se stabiliser à une concentration faible d'environ 0,01 mmol.L^{-1} jusqu'au pas 30. La valeur finale est proche du seuil de détection.

Les concentrations en aluminium et fer (Figure V - 35.C) sont très faibles tout au long de l'expérience et atteignent leur maximum (0,07 et 0,03 mmol.L^{-1} respectivement) dès le premier ajout de poudre de CEM I en solution, puis diminuent jusqu'au pas 1,5 pour à nouveau subir une augmentation au pas 2 (concentrations de 0,05 et 0,02 mmol.L^{-1} respectivement). Par la suite, les concentrations de ces éléments sont en dessous du seuil de détection.

Le pH de la solution (Figure V - 35.D), initialement de 5,3, augmente rapidement avec le premier ajout de poudre jusqu'à une valeur de 9,02. Par la suite, l'augmentation du pH est linéaire jusqu'au pas 5, ce qui correspond à la fin de la précipitation présumée des phases contenant du silicium et du magnésium. Le pH continue d'augmenter avec une pente plus faible par la suite, avec probablement la précipitation de phases riches en silicium. Malgré le pH très élevé déjà atteint à ce pas (12,82), le pH continue à augmenter par la suite, (ainsi que la concentration en calcium) atteignant une valeur de 13,19 à la fin de l'expérience. Cette valeur très élevée de pH pose question et pourrait être liée à l'étalonnage de la sonde pH. En effet, la sonde pH n'a pu être étalonnée que sur une gamme de pH restreinte avant le début de l'expérience (entre 4 et 7), alors que le pH de la solution varie de 5 à plus de 13 d'après les mesures. Pour la reproduction de cette expérience, on pourrait envisager d'utiliser conjointement deux sondes pH, étalonnées sur des gammes différentes.

2.3.2 Résultats de la modélisation – discussion

La Figure V - 36 présente les concentrations des éléments Ca, Al, Si et Mg en solution calculées d'après les données expérimentales et d'après le calcul à l'équilibre de la fraction solide en utilisant les bases de données de cette étude (comme aucun gel amorphe ne précipite, l'utilisation des bases de données [B] et [C] est équivalente) (voir chapitre II, Tableau II - 4). L'attaque considérée est l'attaque acide par le couple NH_4^+/NH_3.

La mauvaise représentation du pH (Figure V - 36.A) est corrélée avec la surrestimation du calcium à partir du sixième ½ ajout (Figure V - 36.B) puisque la portlandite précipite probablement plus tard dans le modèle que dans la réalité. Les concentrations en aluminium, silicium et magnésium (Figure V - 36.C, D et E) sont surrestimées pour les premiers ajouts. On remarque que le silicium (Figure V - 36.D) et le magnésium (Figure V - 36.E) sont consommés trop tôt dans le modèle, notamment avec la précipitation des C-A-S-H au ½ ajout n°2 et à la précipitation de l'hydrotalcite dès le premier ½ ajout (Figure V - 36.F). Enfin, on remarque que le changement de phase des C-A-S-H aux C-S-H (Figure V - 36.F) engendre une augmentation de la concentration en aluminium entre les ½ ajouts 6 et 7 (Figure V - 36.C). Ces résultats permettent d'illustrer les limites d'un modèle négligeant les cinétiques de dissolution/précipitation. Le pH de la solution d'attaque étant très vite remonté, les cinétiques de dissolution des phases anhydres (C_4AF notamment) vont jouer un rôle plus important dans la représentativité du modèle. En outre, les mécanismes de dégradation mis en jeu dans l'attaque par le nitrate d'ammonium (possibles échanges d'ions) sont différents de ceux mis en jeu pour l'attaque acide, et ne sont pas décrits dans les modèles thermodynamiques.

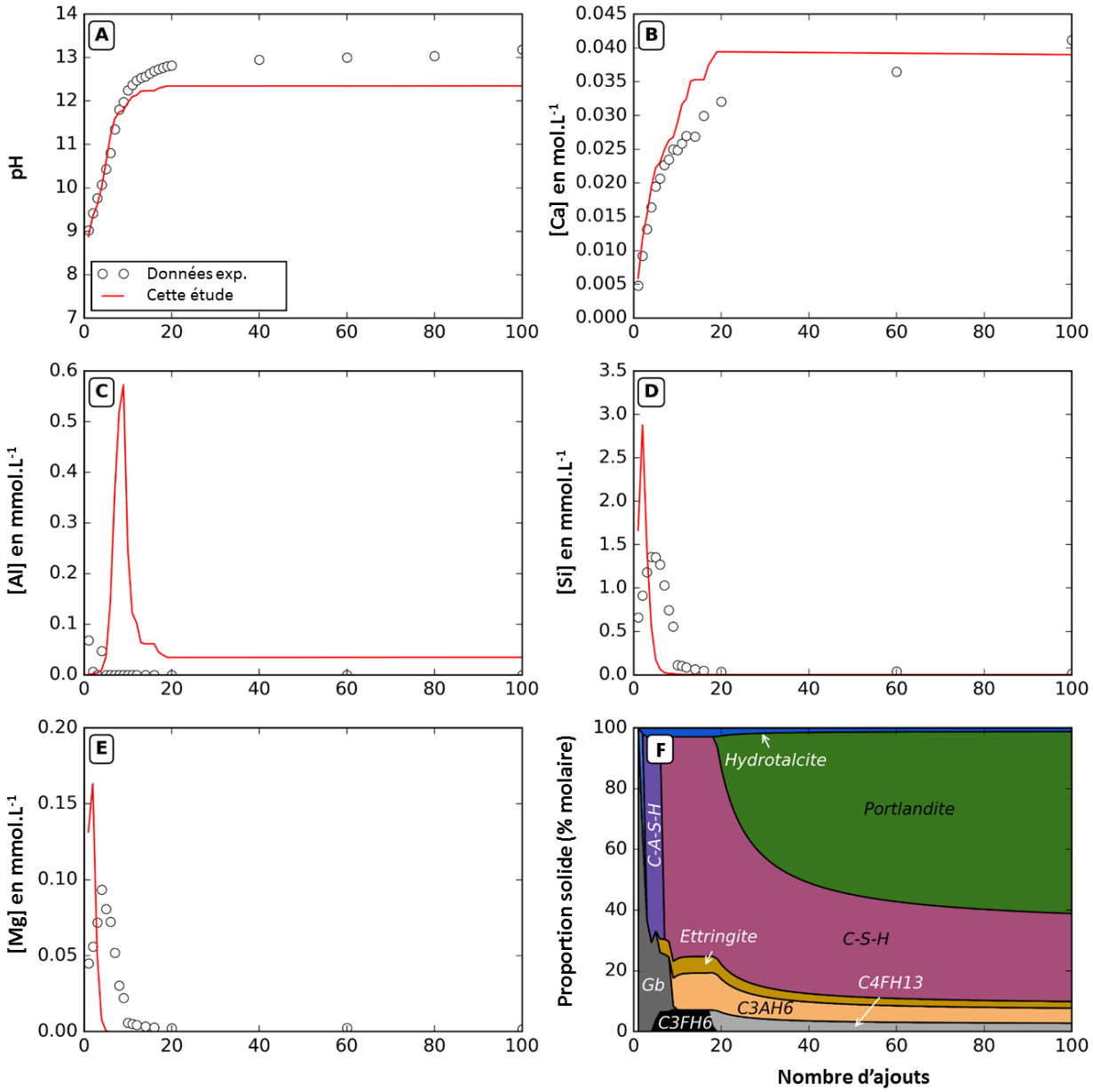


Figure V - 36 : Composition des solutions calculées par rapport aux données expérimentales en fonction des bases de données de cette étude. (A) valeurs de pH, concentrations en calcium (B), aluminium (C), silicium (D) et magnésium (E) calculées à l'équilibre avec la fraction solide (F) pour chaque ajout

2.4 Conclusions – Modélisation

L'attaque de la pâte de CEM I par l'acide acétique s'est exprimée par différentes étapes d'altération liées à la décalcification progressive du solide, et a plutôt bien été représentée par la base de données initiale (De Windt et al., 2015). La prise en compte de l'hydrotalcite et du C_3AH_6 dans le modèle [B] de cette étude a néanmoins permis une meilleure prédiction de la composition de la pâte de CEM I, notamment pour les concentrations en aluminium et magnésium. En revanche, les concentrations en solution en silicium et aluminium restaient mal représentées pour les premiers ajouts. La caractérisation chimique et minéralogique de la poudre de pâte de ciment à différents points de l'expérience a permis l'identification de la présence d'un gel silico-alumineux, qui serait la première phase solide formée. Ainsi, la prise en compte de ce gel silico-alumineux dans la base de données [C] a permis d'améliorer la représentation des données expérimentales par le modèle, notamment pour les concentrations en silice.

L'attaque de la pâte de CEM I par le nitrate d'ammonium s'est caractérisée par un pH final très élevé et la dégradation de la pâte sur les 20 premiers ½ ajouts seulement. Même si les résultats sont globalement bien représentés, des différences sont observées entre les données expérimentales et les données modélisées. Ces différences peuvent être liées aux mécanismes de dégradation (possibles échanges d'ions) différents de ceux mis en jeu pour l'attaque acide, et qui ne sont pas décrits dans les modèles thermodynamiques.

Enfin, pour les deux expériences, l'utilisation d'un modèle de calcul à l'équilibre ne permettant pas la considération des cinétiques de dissolution et précipitation mène à des différences entre les calculs du modèle et les données expérimentales, notamment pour les concentrations en silice.

CONCLUSION

Dans un premier temps, 2 matériaux différents en termes de compositions chimique et minéralogique (pâte de CEM I et MKAA) ont été immergés dans des solutions synthétiques correspondant aux métabolites agressifs de la digestion anaérobie, à base d'acide acétique, nitrate d'ammonium et bicarbonate de sodium.

Les objectifs étaient de caractériser les cinétiques de dégradation et les modifications des matériaux face à l'agressivité des différents métabolites du milieu, et l'effet de chacun des métabolites agressifs au sein de la dégradation globale.

Pour la pâte de CEM I, dans ces conditions de pH et de concentration, c'est l'acide acétique qui a un effet prédominant dans les solutions composées. Il engendre une décalcification totale du matériau associée à une perte de masse et une profondeur dégradée importantes. L'attaque par le nitrate d'ammonium s'est exprimée par la décalcification progressive de la pâte, avec une perte de masse et une profondeur dégradée significatives. Cependant, l'agressivité du nitrate d'ammonium est faible devant celle de l'acide acétique et apporte peu d'altération supplémentaire dans les solutions mixtes. Le bicarbonate de sodium permet quant à lui de réduire sensiblement l'agressivité de la solution lorsqu'il est mélangé avec l'acide acétique. On note cependant que l'agressivité des solutions peut être corrélée avec leurs pH initiaux.

Les dégradations observées sur la pâte de MKAA sont moins importantes en termes de profondeurs dégradées que celles observées sur les pâtes de CEM I. L'immersion des pâtes de MKAA dans la solution d'acide acétique a provoqué la dissolution de la zone extérieure, avec une perte de densité importante. Au contraire, le nitrate d'ammonium provoque une dégradation peu intense sur la pâte de MKAA, alors que la solution de bicarbonate de sodium, malgré un pH élevé, a mené à la dégradation de la matrice sur la zone extérieure, avec une perte de densité et une lixiviation des éléments. L'acide acétique présente là aussi un effet prédominant lorsqu'il est associé au bicarbonate de sodium. Au contraire du CEM I, le pH ne joue pas un rôle déterminant sur la dégradation de ce matériau.

Enfin, pour ces expériences, un travail de modélisation permettrait, comme dans des digesteurs industriels, d'obtenir un pH neutre sans changer la concentration des agents agressifs ou ajouter des espèces chimiques supplémentaires, et de s'affranchir du pH pour dégager les mécanismes de détérioration de chaque métabolite.

Dans un second temps, des expériences ont été mises en place sur de la poudre de pâte de CEM I afin de s'affranchir des phénomènes de diffusion des agents agressifs au sein du matériau. L'immersion de la poudre en 50 ajouts successifs dans des solutions d'acide acétique, d'une part et de nitrate d'ammonium,

d'autre part, a été le support d'une modélisation de l'évolution chimique et minéralogique des phases liquide et solide au cours de la dégradation et en fonction du métabolite étudié.

L'utilisation du modèle de De Windt et al. (2015) enrichi avec l'hydrotalcite, le C_3AH_6 et un gel silico-alumineux a permis de bien reproduire les valeurs de pH et l'évolution de la composition chimique de la solution pour l'immersion dans la solution d'acide acétique. Ce modèle a aussi permis de relativement bien reproduire ces paramètres pour l'immersion dans la solution de nitrate d'ammonium. Des différences sont tout de même observées et peuvent être liées (i) à l'utilisation d'un modèle de calcul à l'équilibre ne permettant pas la considération des cinétiques de dissolution et précipitation et (ii), pour la solution de nitrate d'ammonium, aux mécanismes de dégradation différents de ceux mis en jeu pour l'attaque acide, et qui ne sont pas décrits dans les modèles thermodynamiques.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

CONCLUSION GENERALE

Du fait des nouveaux objectifs européens de transition énergétique vers des énergies renouvelables, de réduction des énergies fossiles et d'amélioration de la gestion des déchets, le développement de l'industrie de la méthanisation est en pleine expansion. En effet, le processus biologique de la digestion anaérobie permet la transformation de déchets organiques en biogaz et en digestat amendant. Les ouvrages dimensionnés pour la production de biogaz sont majoritairement réalisés en béton. Alors que la partie en contact avec le biogaz est souvent protégée par un liner polymérique, la partie au contact de la phase liquide, abritant le biodéchet en digestion, n'est pas recouverte et est sujette à la biodétérioration. Le milieu liquide de la digestion anaérobie, de composition très variable, contient entre autres des acides gras volatils, de l'ammonium, du CO_2 dissous et des microorganismes. Les métabolites et les microorganismes eux-mêmes sont responsables de la dégradation de la matrice cimentaire.

Les objectifs principaux de cette thèse étaient :

- d'évaluer les interactions biogéochimiques entre les matrices cimentaires et le milieu liquide de la digestion anaérobie, en fonction du temps et à l'échelle locale, dans des conditions représentatives du milieu réel de la méthanisation. Pour des biodéchets de natures différentes, le travail visait notamment à caractériser l'influence d'une gamme de matériaux de compositions contrastées sur la digestion en termes d'efficacité de la production de biogaz, de composition chimique du biodéchet et d'activités microbiennes ;

- d'identifier les cinétiques et mécanismes de dégradation des matériaux par les composés agressifs chimiques métabolisés lors de la digestion, et l'impact de chacun des métabolites dans la dégradation totale ;

- de fournir les données thermodynamiques et cinétiques des réactions de dégradation afin d'être les supports d'une modélisation reproduisant ces phénomènes, et tendant à leur prédiction.

Dans un premier temps, la synthèse bibliographique a décrit le processus de la digestion anaérobie ainsi que la place de cette filière dans le contexte économique, politique, environnemental et sociétal actuel. Bien que le bioprocédé se déroule avec un pH neutre, les données recensées ont montré la présence d'agents potentiellement agressifs pour la matrice cimentaire tels que les acides organiques, l'ammonium et le CO_2 dissous, en concentrations pouvant excéder le gramme par litre. En outre, les populations microbiennes responsables des différentes étapes de la dégradation de la matière organique s'organisent à la surface des matériaux sous forme de biofilm, et peuvent influencer leur dégradation.

Par la suite, les caractéristiques microstructurales et les propriétés physico-chimiques de différents liants potentiellement applicables en milieu de méthanisation ont été décrits avec précision.

Les attaques par des solutions d'acides organiques aux pH faibles, la lixiviation accélérée par l'ammonium, l'attaque par le CO_2 et la biodétérioration des matériaux en milieux réels ont été étudiées précisément. Cependant, les études sur les métabolites seuls sont très éloignées des conditions de la méthanisation et les quelques études en milieux réels ne rendent pas compte de la grande variabilité de composition du milieu liquide de la méthanisation. Par ailleurs, la détermination des mécanismes d'altération par le milieu liquide est complexifiée par la présence conjointe de multiples agents agressifs aux propriétés différentes : on relève un manque de connaissance sur l'effet, et la prédominance

éventuelle en fonction des situations, de chacun des agents agressifs dans la dégradation globale. Dans ces conditions, il est très difficile d'évaluer la durée de vie des structures de méthanisation.

Les données de la littérature sur la durabilité des matrices cimentaires face aux différents agents agressifs de la digestion et face au milieu complet ont ensuite été étudiées. L'utilisation de laitier de haut fourneau, de ciment d'aluminate de calcium et de métakaolin semble être bénéfique à la durabilité de la matrice cimentaire, notamment en conditions acides.

Enfin, le contexte normatif encadrant les environnements chimiquement agressifs pour les bétons et les recommandations constructives associées ont été décrits, et il apparaît que ces normes ne sont pas adaptées au milieu particulier, complexe et multi-composant de la méthanisation, notamment car elles ne prennent pas en compte la présence des acides gras volatils et des microorganismes.

Ces éléments d'analyse bibliographique ont permis de bâtir la stratégie globale de l'étude pour répondre aux objectifs de la thèse. Ainsi, l'étude a consisté à analyser l'attaque du milieu liquide de la méthanisation sur des matériaux cimentaires à base de différents liants : un ciment Portland (CEM I), un ciment au laitier (CEM III/B), un ciment d'aluminate de calcium (CAC), un géopolymère (métakaolin alcali-activé) et un laitier alcali-activé. Afin d'évaluer les interactions entre les matériaux et le milieu réactionnel, deux biodéchets en digestion aux caractéristiques différentes ont été considérés : le fumier bovin et la brisure de maïs. En outre, la dégradation des matériaux en milieux synthétiques contrôlés a été caractérisée. Cette approche expérimentale a été complétée par une approche numérique permettant de modéliser et reproduire les phénomènes de dégradation identifiés lors des différentes expérimentations.

Les interactions matériau – phase liquide – microorganismes ont été étudiées au travers d'expériences en laboratoire mettant en œuvre un milieu réel de digestion anaérobie dans des bioréacteurs instrumentés permettant le suivi du milieu liquide ainsi que la composition et la production de biogaz au cours du temps. Les pâtes de ciment ont été exposées à la digestion de deux biodéchets différents, le fumier bovin et la brisure de maïs, pendant 5 cycles de digestion (soit environ 250 jours pour chaque expérience). Ainsi, l'effet des matériaux sur la digestion et les mécanismes de dégradation des matériaux par le milieu liquide de la méthanisation ont été évalués au court du temps. L'utilisation de deux biodéchets différents a permis de faire varier la composition du milieu liquide, ainsi que les dégradations des matériaux cimentaires associées.

Les résultats des essais d'immersion des pâtes de ciment dans le milieu réel de la méthanisation ont tout d'abord permis, dans le chapitre III, de déterminer l'influence de la présence des matériaux sur le bioprocédé. Pour un substrat présentant un faible potentiel méthanogène engendrant de faibles productions d'acides gras volatils (fumier bovin), la présence des matériaux alcalins (CEM I, CEM III, CAC, MKAA) a induit une hausse de pH initiale qui a engendré un délai dans la production et la consommation des AGV, et dans la production de biogaz. Pour les matériaux cimentaires CEM I, CEM III et CAC, cet effet s'est estompé dès le deuxième cycle de digestion. La présence du MKAA a elle aussi engendré une hausse initiale du pH. Cependant, les valeurs de pH atteintes étaient plus élevées que pour les autres matériaux, et la perturbation du processus a duré plus longtemps : pendant deux cycles, le pH est resté supérieur à 9, les AGV se sont accumulés, et aucune production de biogaz n'a été engendrée. Les AGV ont été consommés lors du troisième cycle et du biogaz a été produit. A partir du quatrième cycle, le processus de digestion anaérobie était efficace et menait à la production de biogaz, riche en méthane, de manière équivalente dans tous les bioréacteurs (témoins et contenant les matériaux CEM I, CEM III, CAC et MKAA). Ainsi, l'influence des matériaux est restée limitée, dans le temps et dans l'espace.

Pour un substrat facilement hydrolysable engendrant l'accumulation des AGV dans le milieu et une production plus importante de biogaz (brisure de maïs), l'alcalinité des matériaux (CEM I, CEM III, AAS, CAC, MKAA) a semblé contrebalancer la baisse de pH initiale associée à la production d'AGV. Ainsi, les matériaux ne semblent pas avoir eu d'influence négative sur le processus de méthanisation en termes de pH, production et consommation des AGV ou production de biogaz. L'étude des populations microbiennes a tout de même montré que pour maintenir une digestion efficace en présence des matériaux, les microorganismes se sont adaptés, particulièrement en présence du MKAA : pour ces bioréacteurs, les méthanogènes étaient moins abondantes et les bactéries acidogènes étaient favorisées.

Les concentrations en ammonium dans les milieux n'ont pas été modifiées par la présence des matériaux CEM I, CEM III et CAC. En revanche, la présence des matériaux alcali-activés (MKAA et AAS) a engendré une baisse significative de la concentration en ammonium dans les milieux, qui est probablement due à des propriétés d'adsorption du cation par le matériau, et/ou à un effet sur les populations microbiennes productrices d'ammonium qui semblent moins représentées en présence du MKAA.

Les expériences ont montré que, malgré un pH neutre, le milieu liquide de la digestion anaérobie contient des concentrations en acides gras volatils élevées de l'ordre de plusieurs grammes par litre, ainsi que des concentrations de plusieurs centaines de milligrammes par litre d'ammonium. De plus, la présence de CO_2 dissous dans ces proportions menait à un milieu liquide incrustant, à même de conduire à la précipitation de carbonates de calcium dans le milieu.

Dans le chapitre IV, les expériences d'immersion en milieu réel ont permis de caractériser l'effet des biodéchets en digestion sur les matériaux de l'étude (CEM I, CEM III, AAS, CAC, MKAA), afin de déterminer les mécanismes d'altération de ces matériaux au cours d'expériences longues, et pour deux conditions d'agressivité différentes.

Lors de la digestion du fumier bovin, plusieurs phénomènes ont été détectés et la biodétérioration des pâtes de CEM I et CEM III s'est traduite par :

- la dissolution des hydrates et des grains anhydres en surface, vraisemblablement liée à des concentrations locales élevées en composés agressifs du fait de la présence du biofilm ;
- la carbonatation de la matrice cimentaire, qui s'est traduite par la précipitation des différents polymorphes de carbonates de calcium ;
- un enrichissement en soufre en profondeur associé à la lixiviation et qui se produit en zone de transition ;
- une perturbation magnésienne de faible intensité pour les pâtes de CEM III ;
- la décalcification de la surface du matériau, associée à un enrichissement en phosphore précipitant vraisemblablement sous forme amorphe.

Au terme de l'expérience, les mécanismes de carbonatation ont pris le dessus sur les autres phénomènes de dégradation.

Les modifications chimiques et structurales du CAC et du MKAA ont été observées sur de faibles profondeurs et ont peu évolué au cours de l'expérience.

Lors de la digestion de la brisure de maïs, les phénomènes de décalcification, carbonatation et enrichissement en P_2O_5 en surface sont toujours observés, cependant, les pâtes ont subi une agression légèrement plus forte. La présence de laitier (pour les pâtes de CEM III et AAS) notamment, a semblé engendrer une profondeur dégradée accrue, probablement liée à la moindre résistance des laitiers face à la carbonatation.

Pour les deux substrats et les deux échéances, les pâtes de CAC et de MKAA ont présenté les meilleurs comportements dans les conditions de digestion anaérobie, et une tendance de résistance à l'attaque par les biodéchets en digestion a été établie sur la base des résultats de cette étude :

CEM III et AAS < CEM I < CAC < MKAA.

La comparaison des résultats avec différentes autres études en milieu de digestion réel a permis de mettre en évidence que, pour différents biodéchets/inoculum et donc différentes compositions du milieu liquide, les effets de chaque métabolite agressif sont plus ou moins marqués, et la dégradation ne se traduit pas toujours par l'effet prépondérant du même métabolite.

Ainsi, dans le chapitre V, les mécanismes et cinétiques d'altération de la matrice cimentaire par les différents composants chimiques agressifs métabolisés ont été étudiés grâce à des essais d'immersion de pâtes de ciment Portland et MKAA dans des solutions mono- ou multi-composants à base d'acide acétique, nitrate d'ammonium et bicarbonate de sodium. Les concentrations ont été fixées d'après les concentrations de l'étude en milieu réel, de la composition de la phase gaz ou bien d'études précédentes. Les modifications structurales, chimiques et minéralogiques des pâtes ainsi que la composition chimique des solutions ont été analysées au cours du temps. Il s'agissait notamment d'enrichir nos connaissances sur les cinétiques de dégradation, les phases dissoutes et précipitées et sur les solutions multi-composantes, afin de construire une base de données solide, utilisable pour de futurs travaux de modélisation.

Les cinétiques de dégradation et les modifications des matériaux face à l'agressivité des différents métabolites du milieu et l'effet de chacun des métabolites agressifs au sein de la dégradation globale ont été caractérisés. L'immersion de pâtes de CEM I dans les solutions synthétiques agressives a permis d'identifier l'effet significatif du pH des solutions sur la dégradation. Dans les solutions composées, pour les conditions de concentrations et de pH de l'étude, l'acide acétique a eu un effet prédominant et a engendré une décalcification totale du matériau associée à une perte de masse et une profondeur dégradée importantes. Le nitrate d'ammonium a eu peu d'influence sur l'agressivité des solutions composées alors que le bicarbonate de sodium a apporté un effet protecteur. Pour des solutions agressives identiques, les mécanismes et cinétiques d'altération de la pâte de MKAA se sont avérés significativement différents, avec une résistance bien plus importante du matériau aux différentes solutions agressives. Les dégradations se sont principalement traduites par une dissolution de la zone extérieure de la matrice. La solution de nitrate d'ammonium a eu peu d'effet sur le géopolymère, alors que l'immersion dans la solution de bicarbonate de sodium a induit des profondeurs dégradées plus importantes que sur les pâtes de CEM I. Enfin, pour ce matériau également, c'est l'acide acétique qui a eu un effet prédominant dans les dégradations.

Enfin, le travail de modélisation s'est basé sur des essais d'immersion de poudre dans des solutions agressives d'acide acétique et de nitrate d'ammonium et leur suivi au cours du temps (pH, composition de la solution, composition chimique et minéralogique de la poudre). Le suivi des compositions de la

solution et de la phase du solide au cours du temps ont permis d'alimenter et ajuster la base de données utilisée pour la modélisation.

Les réactions de dégradation de la pâte de CEM I dans les solutions d'acide acétique et de nitrate d'ammonium ont été reproduites numériquement grâce à des calculs d'équilibres thermodynamiques effectués en utilisant le logiciel PhreeqC. L'enrichissement du modèle de De Windt et al. (2015) avec l'hydrotalcite, le C_3AH_6 et un gel silico-alumineux a permis de bien reproduire les valeurs de pH et l'évolution de la composition chimique de la solution pour l'immersion dans la solution d'acide acétique et la solution de nitrate d'ammonium. Néanmoins, les cinétiques de dissolution et précipitation n'étant pas prises en compte dans le modèle de calcul à l'équilibre, ainsi que des phénomènes supposés d'échanges d'ions en particulier pour l'attaque avec du nitrate d'ammonium, des différences entre les données expérimentales et modélisées persistent.

PERSPECTIVES

Parmi les perspectives de ce travail de thèse, certaines voies d'étude semblent particulièrement pertinentes à développer.

Tout d'abord, les résultats de cette étude montrent que l'utilisation de liants tels que le CAC et le MKAA semble intéressante. Cependant, ce sont des matériaux spécifiques, avec un coût économique élevé. L'application de ces liants durables sous forme de revêtements pourrait donc être envisagée et privilégiée, et nécessiterait aussi une étude des propriétés de transfert de ces matériaux.

Ce travail de thèse s'est concentré sur la phase liquide des digesteurs, cependant, la littérature fait état de détériorations observées en phase gaz (Koenig & Dehn, 2016), détériorations qui s'apparentent a priori à celles observées dans les réseaux d'assainissement. Il paraît donc intéressant d'étudier les dégradations induites par la phase gaz, en laboratoire ou en essais *in situ*.

Ainsi, afin de compléter nos connaissances, des expériences sur site réel ont été mises en place dans le cadre du projet BIBENdOM et mettent en jeu une grande variété de matériaux contenant des pâtes de ciment et des mortiers, exposés à la phase liquide et à la phase gaz d'un digesteur à échelle semi-industrielle. Les dégradations de ces matériaux seront caractérisées après plusieurs mois d'exposition, et mises en regard avec la composition des milieux agressifs. Des traitements de surface sont également évalués pour protéger les structures déjà existantes.

Par ailleurs, le travail de modélisation amorcé ici dans le chapitre V devra être approfondi, notamment en continuant l'enrichissement des données grâce à l'immersion du MKAA dans d'autres mélanges et l'immersion du CEM I dans une solution contenant du bicarbonate de sodium et du nitrate d'ammonium. La modélisation des mécanismes et cinétiques de dégradation par les solutions simples devra être poursuivie grâce à des expériences similaires, faisant intervenir de la poudre de pâte de CEM I, et devra être amorcée pour d'autres matériaux comme le MKAA. En outre, un nouveau modèle devra être utilisé, qui considère le transport, pour reproduire la dégradation des monolithes par les solutions agressives, et ainsi tenir compte des propriétés de transfert favorables de certains matériaux. Il permettrait de considérer la grande variabilité de composition des biodéchets en digestion.

REFERENCES

ADEME. (2013). *Estimation des gisements potentiels de substrats utilisables en méthanisation*. http://www.ademe.fr/sites/default/files/assets/documents/88252_gisements-substrats-methanisation.pdf

ADEME. (2015). *Fiche technique : Méthanisation*. https://www.ademe.fr/methanisation-fiche-technique

ADEME Bourgogne. (2015). *La méthanisation agricole en voie sèche discontinue* (p. 12). ADEME Bourgogne. http://www.bourgogne.ademe.fr/sites/default/files/files/Domaines%20d%27intervention/EnR/Biogaz/08_metha_voie_seche2015_bd.pdf

ADEME, & IN NUMERI. (2019). *Marchés et emplois concourant à la transition énergétique dans le secteur des énergies renouvelables et de récupération, Situation 2016-2018, Perspective 2019, Objectifs 2023*.

AFNOR. (2006a). *NF EN 15167-1. Laitier granulé de haut-fourneau moulu pour utilisation dans le béton, mortier et coulis Partie 1 : Définitions, exigences et critères de conformité*.

AFNOR. (2006b). *NF P15-317. Liants hydrauliques—Ciments pour travaux à la mer*.

AFNOR. (2006c). *NF EN 14647. Ciment d'aluminates de calcium—Composition, spécifications et critères de conformité*.

AFNOR. (2009). *NF P 98-107. Assises de chaussées—Activation du laitier vitrifié—Définitions, caractéristiques et spécifications*.

AFNOR. (2010). *NF P18-459. Béton—Essai pour béton durci—Essai de porosité et de masse volumique*.

AFNOR. (2012). *NF EN 197-1. Ciment—Partie 1 : Composition, spécifications et critères de conformité des ciments courant*.

AFNOR. (2014a). *NF P15-319. Liants hydrauliques—Ciments pour travaux en eaux à haute teneur en sulfates*.

AFNOR. (2014b). *NF EN 206/CN. Béton—Spécification, performance, production et conformité—Complément national à la norme NF EN 206*.

AFNOR. (2015). *NF EN 15743+A1. Ciment sursulfaté—Composition, spécifications et critères de conformité*.

AFNOR. (2016a). *FD P18-011. Béton—Définition et classification des environnements chimiquement agressifs—Recommandations pour la formulation des bétons*.

AFNOR. (2016b). *FD P18-011. Concrete—Definition and classification of chemically aggressive environments—Recommendations for concrete mix design*.

AFNOR. (2016c). *NF EN 196-1. Méthodes d'essais des ciments—Partie 1 : Détermination des résistances*.

AFNOR. (2019). *NF EN 12390-3 Essai pour béton durci—Partie 3 : Résistance à la compression des éprouvettes*. https://sagaweb.afnor.org/fr-FR/sw/Recherche/Resultat

Agricultures & territoires, & Chambre d'Agriculture Loir-Et-Cher. (2015). *La Méthanisation et les gaz à effet de serre (GES)*. http://draaf.centre-val-de-loire.agriculture.gouv.fr/IMG/pdf/journee-metha-GES3__cle8d6662.pdf

Ahmed, A., Chaker, Y., Belarbi, E. H., Abbas, O., Chotard, J. N., Abassi, H. B., Van Nhien, A. N., El Hadri, M., & Bresson, S. (2018). XRD and ATR/FTIR investigations of various montmorillonite clays modified by monocationic and dicationic imidazolium ionic liquids. *Journal of Molecular Structure*, *1173*, 653‑664. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.07.039

Alexander, G. B., Heston, W. M., & Iler, R. K. (1954). The Solubility of Amorphous Silica in Water. *The Journal of Physical Chemistry*, *58*(6), 453‑455. https://doi.org/10.1021/j150516a002

Amani, T., Nosrati, M., & Sreekrishnan, T. R. (2010). Anaerobic digestion from the viewpoint of microbiological, chemical, and operational aspects—A review. *Environmental Reviews*, *18*(NA), 255‑278. https://doi.org/10.1139/A10-011

Andersson, J., & Björnsson, L. (2002). Evaluation of straw as a biofilm carrier in the methanogenic stage of two-stage anaerobic digestion of crop residues. *Bioresource Technology*, *85*(1), 51‑56. https://doi.org/10.1016/S0960-8524(02)00071-8

Angelidaki, I., & Sanders, W. (2004). Assessment of the anaerobic biodegradability of macropollutants. *Re/Views in Environmental Science & Bio/Technology*, *3*(2), 117‑129. https://doi.org/10.1007/s11157-004-2502-3

Antonovič, V., Kerienė, J., Boris, R., & Aleknevičius, M. (2013). The Effect of Temperature on the Formation of the Hydrated Calcium Aluminate Cement Structure. *Procedia Engineering*, *57*(Supplement C), 99‑106. https://doi.org/10.1016/j.proeng.2013.04.015

Appels, L., Baeyens, J., Degrève, J., & Dewil, R. (2008). Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. *Progress in Energy and Combustion Science*, *34*(6), 755‑781. https://doi.org/10.1016/j.pecs.2008.06.002

Arabi, N., Jauberthie, R., & Sellami, A. (2013). Briques silico-calcaires autoclavées : Influence de l'addition de laitier de haut fourneau sur la formation des phases. *Materials and Structures*, *46*(1‑2), 181‑190. https://doi.org/10.1617/s11527-012-9893-3

Aredes, F. G. M., Campos, T. M. B., Machado, J. P. B., Sakane, K. K., Thim, G. P., & Brunelli, D. D. (2015). Effect of cure temperature on the formation of metakaolinite-based geopolymer. *Ceramics International*, *41*(6), 7302‑7311. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.02.022

ATEE, & Club Biogaz. (2018). *Statistiques filières biogaz—Juillet 2018*. http://atee.fr/sites/default/files/2018-09-04_statistiques_filiere_biogaz_club_biogaz_vf.pdf

Attari, A., McNally, C., & Richardson, M. G. (2016). A combined SEM–Calorimetric approach for assessing hydration and porosity development in GGBS concrete. *Cement and Concrete Composites*, *68*, 46‑56. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2016.02.001

Auroy, M. (2014). *Impact de la carbonatation sur les propriétés de transport d'eau des matériaux cimentaires* [Thèse, Université Paris-Est]. https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01083823/document

Bach, T. T. H. (2010). *Evolution physico-chimique des liants bas pH hydratés—Influence de la température et mécanisme de rétention des alcalins*. Université de Bourgogne.

Baïetto, T. (2019, décembre 4). #AlertePollution : Les méthaniseurs, qui fabriquent du biogaz avec des déchets, sont-ils vraiment écologiques ? *Franceinfo*. https://www.francetvinfo.fr/economie/emploi/metiers/agriculture/alertepollution-les-methaniseurs-qui-fabriquent-du-biogaz-avec-des-dechets-sont-ils-vraiment-ecologiques_3722153.html

Bakharev, T. (2005). Resistance of geopolymer materials to acid attack. *Cement and Concrete Research*, *35*(4), 658‑670. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.06.005

Barbosa, V. F. F., MacKenzie, K. J. D., & Thaumaturgo, C. (2000). Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica : Sodium polysialate polymers. *International Journal of Inorganic Materials*, *2*(4), 309‑317. https://doi.org/10.1016/S1466-6049(00)00041-6

Bareha, Y. (2018). *Modélisation des processus de transformation de l'azote en digestion anaérobie : Application à l'optimisation de la valorisation des digestats* [Thèse].

Barker, H. A. (1943). Studies on the Methane Fermentation : VI. The Influence of Carbon Dioxide Concentration on the Rate of Carbon Dioxide Reduction by Molecular Hydrogen. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *29*(6), 184‑190.

Barnett, G. M. (1994). Phosphorus forms in animal manure. *Bioresource Technology*, *49*(2), 139‑147. https://doi.org/10.1016/0960-8524(94)90077-9

Baroghel-Bouny, V., Capra, B., & Laurens, D. (2008). La durabilité des armatures et du béton d'enrobage. In *La Durabilité des Bétons* (Presse de l'ENCP, p. 303‑385).

Batstone, D. J., Keller, J., Angelidaki, I., Kalyuzhnyi, S. V., Pavlostathis, S. G., Rozzi, A., Sanders, W. T. M., Siegrist, H., & Vavilin, V. A. (2002). The IWA Anaerobic Digestion Model No 1 (ADM1). *Water Science and Technology*, *45*(10), 65‑73.

Beddoe, R. E., & Dorner, H. W. (2005). Modelling acid attack on concrete : Part I. The essential mechanisms. *Cement and Concrete Research*, *35*(12), 2333‑2339. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2005.04.002

Benezet, J.-C. (1999). Influence de la taille des particules sur la réactivité pouzzolanique de poudres de quartz. *Bulletin des laboratoires des Ponts et Chaussées*, 12.

Bensted, J. (1993). Effect of silage upon hardened cement and concrete. *Il Cemento*, *1*, 3‑10.

Bernal, S. A., Provis, J. L., Fernández-Jiménez, A., Krivenko, P. V., Kavalerova, E., Palacios, M., & Shi, C. (2014). Binder Chemistry – High-Calcium Alkali-Activated Materials. In John L. Provis & J. S. J. van Deventer (Éds.), *Alkali Activated Materials : State-of-the-Art Report, RILEM TC 224-AAM* (p. 59‑91). Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-94-007-7672-2_3

Bernal, S. A., Provis, J. L., Myers, R. J., San Nicolas, R., & van Deventer, J. S. J. (2015). Role of carbonates in the chemical evolution of sodium carbonate-activated slag binders. *Materials and Structures*, *48*(3), 517‑529. https://doi.org/10.1617/s11527-014-0412-6

Bernard, E., Lothenbach, B., Cau-Dit-Coumes, C., Chlique, C., Dauzères, A., & Pochard, I. (2018). Magnesium and calcium silicate hydrates, Part I : Investigation of the possible magnesium incorporation in calcium silicate hydrate (C-S-H) and of the calcium in magnesium silicate hydrate (M-S-H). *Applied Geochemistry*, *89*, 229‑242. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.12.005

Bernard, E., Lothenbach, B., Le Goff, F., Pochard, I., & Dauzères, A. (2017). Effect of magnesium on calcium silicate hydrate (C-S-H). *Cement and Concrete Research*, *97*, 61‑72. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.03.012

Berthomier, M. (2019). *Etude de la lixiviation de l'aluminium de matériaux cimentaires à base de CEM III utilisés dans les canalisations d'eau potable : Approche expérimentale et numérique* [Thèse, INSA Toulouse]. https://www.theses.fr/2019ISAT0032

Bertron, A. (2004). *Durabilité des matériaux cimentaires soumis aux acides organiques : Cas particulier des effluents d'élevage* [Thèse, INSA Toulouse]. http://www.theses.fr/2004ISAT0030

Bertron, A. (2013). Introduction to Part I. In M. Alexander, A. Bertron, & N. De Belie, *Performance of Cement-Based Materials in Aggressive Aqueous Environments* (Springer, Dordrecht). https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/978-94-007-5413-3.pdf

Bertron, A. (2014). Understanding interactions between cementitious materials and microorganisms : A key to sustainable and safe concrete structures in various contexts. *Materials and Structures*, *47*(11), 1787‑1806. https://doi.org/10.1617/s11527-014-0433-1

Bertron, A., Coutand, M., Cameleyre, X., Escadeillas, G., & Duchesne, J. (2005). Attaques chimique et biologique des effluents agricoles et agroalimentaires sur les matériaux cimentaires. *Matériaux & Techniques*, *93*, s.111-s.121. https://doi.org/10.1051/mattech:2006010

Bertron, A., & Duchesne, J. (2013). Attack of Cementitious Materials by Organic Acids in Agricultural and Agrofood Effluents. In M. Alexander, A. Bertron, & N. De Belie, *Performance of Cement-Based Materials in Aggressive Aqueous Environments* (p. 131‑173). Springer, Dordrecht. https://doi.org/10.1007/978-94-007-5413-3_6

Bertron, A., Duchesne, J., & Escadeillas, G. (2005a). Accelerated tests of hardened cement pastes alteration by organic acids : Analysis of the pH effect. *Cement and Concrete Research*, *35*(1), 155‑166. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.09.009

Bertron, A., Duchesne, J., & Escadeillas, G. (2005b). Attack of cement pastes exposed to organic acids in manure. *Cement and Concrete Composites*, *27*(9), 898‑909. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2005.06.003

Bertron, A., Duchesne, J., & Escadeillas, G. (2007a, janvier 1). *Durability of various binders exposed to organic acids in manure*. Seventh CANMET/ACI International Conference on Durability of Concrete, Montreal.

Bertron, A., Duchesne, J., & Escadeillas, G. (2007b). Degradation of cement pastes by organic acids. *Materials and Structures*, *40*(3), 341‑354. https://doi.org/10.1617/s11527-006-9110-3

Bertron, A., Escadeillas, G., de Parseval, P., & Duchesne, J. (2009). Processing of electron microprobe data from the analysis of altered cementitious materials. *Cement and Concrete Research*, *39*(10), 929‑935. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.06.011

Bertron, A., Escadeillas, G., & Duchesne, J. (2004). Cement pastes alteration by liquid manure organic acids : Chemical and mineralogical characterization. *Cement and Concrete Research*, *34*(10), 1823‑1835. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.01.002

Bertron, A., Larreur-Cayol, S., Le, T. M. T., & Escadeillas, G. (2009). *Degradation of cementitious materials by some organic acids found in agroindustrial effluents* (M. Alexander & A. Bertron, Éds.; p. 96‑107).

Bertron, A., Peyre Lavigne, M., Patapy, C., & Erable, B. (2017). Biodeterioration of concrete in agricultural, agro-food and biogas plants : State of the art and challenges. *RILEM Technical Letters*, *2*, 83‑89. https://doi.org/10.21809/rilemtechlett.2017.42

Bhuiyan, M. I. H., Mavinic, D. S., & Beckie, R. D. (2007). A Solubility and Thermodynamic Study of Struvite. *Environmental Technology*, *28*(9), 1015‑1026. https://doi.org/10.1080/09593332808618857

Black, L., Garbev, K., & Gee, I. (2008). Surface carbonation of synthetic C-S-H samples : A comparison between fresh and aged C-S-H using X-ray photoelectron spectroscopy. *Cement and Concrete Research*, *38*(6), 745‑750. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.02.003

Blanc, Ph., Lassin, A., Piantone, P., Azaroual, M., Jacquemet, N., Fabbri, A., & Gaucher, E. C. (2012). Thermoddem : A geochemical database focused on low temperature water/rock interactions and waste materials. *Applied Geochemistry*, *27*(10), 2107‑2116. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.06.002

Blanchard, G., Maunaye, M., & Martin, G. (1984). Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. *Water Research*, *18*(12), 1501‑1507. https://doi.org/10.1016/0043-1354(84)90124-6

Boher, C. (2012). *Etude expérimentale et modélisation de la diffusion gazeuse à travers des milieux poreux partiellement saturés en eau. Application aux Verres Vycor, géopolymères et pâtes de ciment* [Thèse, INSA Toulouse]. https://www.google.fr/search?q=Etude+exp%C3%A9rimentale+et+mod%C3%A9lisation+de+la+diffusion+gazeuse+%C3%A0+travers+des+milieux+poreux+partiellement+satur%C3%A9s+en+eau.+Application+aux+Verres+Vycor,+g%C3%A9opolym%C3%A8res+et+p%C3%A2tes+de+ciment&ie=utf-8&oe=utf-8&gws_rd=cr&dcr=0&ei=jRY5WpSdMpDHkwWm8IrYBQ

Bonmatí, A., & Flotats, X. (2003). Air stripping of ammonia from pig slurry : Characterisation and feasibility as a pre- or post-treatment to mesophilic anaerobic digestion. *Waste Management*, *23*(3), 261‑272. https://doi.org/10.1016/S0956-053X(02)00144-7

Borges, P. H. R., Costa, J. O., Milestone, N. B., Lynsdale, C. J., & Streatfield, R. E. (2010). Carbonation of CH and C–S–H in composite cement pastes containing high amounts of BFS. *Cement and Concrete Research*, *40*(2), 284‑292. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.10.020

Braun, R. (2007). Anaerobic digestion : A multi-faceted process for energy, environmental management and rural development. In *Improvement of Crop Plants for Industrial End Uses* (p. 335‑416). Springer, Dordrecht. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-5486-0_13

Breure, A. M., & van Andel, J. G. (1984). Hydrolysis and acidogenic fermentation of a protein, gelatin, in an anaerobic continuous culture. *Applied Microbiology and Biotechnology*, *20*(1), 40‑45. https://doi.org/10.1007/BF00254644

Burciaga-Díaz, O., & Escalante-García, J. I. (2012). Strength and Durability in Acid Media of Alkali Silicate-Activated Metakaolin Geopolymers. *Journal of the American Ceramic Society*, *95*(7), 2307‑2313. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05249.x

Buvignier, A., Patapy, C., Peyre Lavigne, M., Paul, E., & Bertron, A. (2019). Resistance to biodeterioration of aluminium-rich binders in sewer network environment : Study of the possible bacteriostatic effect and role of phase reactivity. *Cement and Concrete Research*, *123*, 105785. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105785

Buvignier, A., Peyre Lavigne, M., Patapy, C., Paul, E., & Bertron, A. (2017). *Understanding the resistance of calcium aluminate cements in sewer environments : Role of soluble aluminium on the SOB activity*. 215‑216.

Buvignier, A., Peyre Lavigne, M., Robin, O., Bounouba, M., Patapy, C., Bertron, A., & Paul, E. (2019). Influence of Dissolved-Aluminum Concentration on Sulfur-Oxidizing Bacterial Activity in the Biodeterioration of Concrete. *Applied and Environmental Microbiology*. https://doi.org/10.1128/AEM.00302-19.

Cailleau, P., Jacquin, C., Dragone, D., Girou, A., Roques, H., & Humbert, L. (1979). Influence des ions étrangers et de la matière organique sur la cristallisation des carbonates de calcium. *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, *34*(1), 83‑112. https://doi.org/10.2516/ogst:1979003

Carde, C., Escadeillas, G., & François, R. (1997). Use of ammonium nitrate solution to simulate and accelerate the leaching of cement pastes due to deionized water. *Magazine of Concrete Research*, *49*(181), 295‑301.

Carde, C., & François, R. (1997). Effect of the leaching of calcium hydroxide from cement paste on mechanical and physical properties. *Cement and Concrete Research*, *27*(4), 539‑550. https://doi.org/10.1016/S0008-8846(97)00042-2

Carde, C., François, R., & Torrenti, J.-M. (1996). Leaching of both calcium hydroxide and C-S-H from cement paste : Modeling the mechanical behavior. *Cement and Concrete Research*, *26*(8), 1257‑1268. https://doi.org/10.1016/0008-8846(96)00095-6

Chalhoub, C., François, R., & Carcasses, M. (2020). Effect of Cathode–Anode distance and electrical resistivity on macrocell corrosion currents and cathodic response in cases of chloride induced corrosion in reinforced concrete structures. *Construction and Building Materials*, *245*, 118337. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118337

Chambre d'Agriculture. (2010). *La méthanisation agricole*. https://agri82.chambre-agriculture.fr/fileadmin/user_upload/Occitanie/075_Inst-Tarn-et-Garonne/6-PDF_PAGES_STATIQUES/4-Agroenvironnement/Energies_renouvelables/Fiches_agrienergies_METHANISATION_2010.pdf

Chandra, R., Takeuchi, H., & Hasegawa, T. (2012). Methane production from lignocellulosic agricultural crop wastes : A review in context to second generation of biofuel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *16*(3), 1462‑1476. https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.11.035

Chen, W. (2007). *Hydration of slag cement : Theory, modeling and application* [Thesis, University of Twente]. https://ris.utwente.nl/ws/portalfiles/portal/6086719

Chen, Y., Cheng, J. J., & Creamer, K. S. (2008). Inhibition of anaerobic digestion process : A review. *Bioresource Technology*, *99*(10), 4044‑4064. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.01.057

Christoffersen, J., Christoffersen, M. R., Kibalczyc, W., & Andersen, F. A. (1989). A contribution to the understanding of the formation of calcium phosphates. *Journal of Crystal Growth*, *94*(3), 767‑777. https://doi.org/10.1016/0022-0248(89)90102-4

CIMbéton. (2009). *Guide de prescription des ciments pour des constructions durables. Cas des bétons coulés en place* (Vol. T47). https://www.infociments.fr/ciments/t47-guide-de-prescription-des-ciments-pour-des-constructions-durables

CIMbéton, Syndicat National du Béton Prêt à l'Emploi, Syndicat National du Pompage du Béton, & Institut de l'Elevage. (2007). *Ouvrages en béton pour l'exploitation agricole et les aménagements ruraux—Conception, prescription, réalisations* (Vol. B66). CIMbéton. https://www.infociments.fr/sites/default/files/article/fichier/CT-B66.pdf

Cirne, D. g., Lehtomäki, A., Björnsson, L., & Blackall, L. l. (2007). Hydrolysis and microbial community analyses in two-stage anaerobic digestion of energy crops. *Journal of Applied Microbiology*, *103*(3), 516‑527. https://doi.org/10.1111/j.1365-2672.2006.03270.x

Cohen, A., Zoetemeyer, R. J., van Deursen, A., & van Andel, J. G. (1979). Anaerobic digestion of glucose with separated acid production and methane formation. *Water Research*, *13*(7), 571‑580. https://doi.org/10.1016/0043-1354(79)90003-4

Collet, P. (2017, novembre 11). Méthanisation : L'Ademe soutient pleinement la filière. *Actu-Environnement*. https://www.actu-environnement.com/ae/news/methanisation-ademe-soutient-pleinement-la-filiere-27921.php4

Copeland, L. E., Bodor, E., Chang, T. N., & Weise, C. H. (1967). Reactions of tobermorite gel with aluminates, ferrites and sulfates. *Portland Cement Assoc R & D Lab Bull*, *0*. https://trid.trb.org/view/102158

COPIL « Eau - Assainissement », & Groupe de travail « Réservoirs ». (2019). *Fascicule n°74 du CCTG travaux Génie Civil—Construction des réservoirs en béton et réhabilitation des réservoirs en béton ou en maçonnerie*. https://www.astee.org/publications/fascicule-n74-du-cctg-travaux-de-genie-civil/

Costerton, J. W., Lewandowski, Z., Caldwell, D. E., Korber, D. R., & Lappin-Scott, H. M. (1995). Microbial Biofilms. *Annual Review of Microbiology*, *49*(1), 711‑745. https://doi.org/10.1146/annurev.mi.49.100195.003431

Cyr, M. (2013). 8—Influence of supplementary cementitious materials (SCMs) on concrete durability. In *Eco-Efficient Concrete* (p. 153‑197). Woodhead Publishing. https://doi.org/10.1533/9780857098993.2.153

Dalod, E., Govin, A., Guyonnet, R., Grosseau, P., Lors, C., & Damidot, D. (2014). Influence of the chemical composition of mortars on algal biofouling. In K. L. Fentiman C. H. ;. Mangabhai, R. J. ;. Scrivener (Éd.), *International Conference on Calcium Aluminates* (p. 523‑534). IHS BRE Press.

Damidot, D., & Le Bescop, P. (2008). La stabilité chimique des hydrates et le transport réactif dans le béton. In *La Durabilité des Bétons* (p. 135‑166). Presse de l'ENCP.

Damidot, D., & Nonat, A. (1994). *C3S Hydration in Diluted and Stirred Suspensions : (I) Study of the Two Kinetic Steps* (Vol. 6). https://doi.org/10.1680/adcr.1994.6.21.27

Damidot, D., Nonat, A., Barret, P., Bertrandie, D., Zanni, H., & Rassem, R. (1995). C3S hydration in diluted and stirred suspensions : (III) NMR study of C-S-H precipitated during the two kinetic steps. *Advances in Cement Research*, *25*, 1‑8. https://doi.org/10.1680/adcr.1995.7.25.1

Dauzères, A., Achiedo, G., Nied, D., Bernard, E., Alahrache, S., & Lothenbach, B. (2016). Magnesium perturbation in low-pH concretes placed in clayey environment—Solid characterizations and modeling. *Cement and Concrete Research*, *79*, 137‑150. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.09.002

Dauzères, A., Le Bescop, P., Cau-Dit-Coumes, C., Brunet, F., Bourbon, X., Timonen, J., Voutilainen, M., Chomat, L., & Sardini, P. (2014). On the physico-chemical evolution of low-pH and CEM I cement pastes interacting with Callovo-Oxfordian pore water under its in situ CO2 partial pressure. *Cement and Concrete Research*, *58*, 76‑88. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.01.010

Davidovits, J. (1994). *Properties of Geopolymer Cements*. 131‑149. https://www.geopolymer.org/fichiers_pdf/KIEV.pdf

de-Bashan, L. E., & Bashan, Y. (2004). Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997–2003). *Water Research*, *38*(19), 4222‑4246. https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.07.014

De Belie, N, Debruyckere, M., Van Nieuwenburg, D., & De Blaere, B. (1997). Attack of Concrete Floors in Pig Houses by Feed Acids : Influence of Fly Ash Addition and Cement-bound Surface Layers. *Journal of Agricultural Engineering Research*, *68*(2), 101‑108. https://doi.org/10.1006/jaer.1997.0185

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

Delfosse, P. (2010). *Microbiologie de la digestion anaérobie*. Centre de recherche publique Gabriel Lippmann. https://www.aile.asso.fr/wp-content/uploads/2013/07/CR_presentation-Phillipe-Delfosse_avec-ppt_2011-06-21.pdf

déméter énergies. (s. d.). *Les enjeux de la méthanisation pour l'environnement*. https://www.demeter-energies.fr/. Consulté 1 septembre 2020, à l'adresse https://www.demeter-energies.fr/notre-projet/les-enjeux-de-la-methanisation-pour-lenvironnement-2/

Deublein, D., & Steinhauser, A. (2011). *Biogas from Waste and Renewable Resources : An Introduction*. John Wiley & Sons.

Dove, P. M., Han, N., Wallace, A. F., & Yoreo, J. J. D. (2008). Kinetics of amorphous silica dissolution and the paradox of the silica polymorphs. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *105*(29), 9903‑9908. https://doi.org/10.1073/pnas.0803798105

Dron, R. (1974). *Mécanisme de la prise du laitier granulé sous activation alcaline*. http://media.lcpc.fr/ext/pdf/ifsttar/librarie/fonds_ancien/RR038.pdf

Dron, R. (1984). *Structure et réactivité des laitiers vitreux*. *PC-3*.

Drugă, B., Ukrainczyk, N., Weise, K., Koenders, E., & Lackner, S. (2018). Interaction between wastewater microorganisms and geopolymer or cementitious materials : Biofilm characterization and

deterioration characteristics of mortars. *International Biodeterioration & Biodegradation*, *134*, 58‑67. https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2018.08.005

Duan, P., Yan, C., Zhou, W., Luo, W., & Shen, C. (2015). An investigation of the microstructure and durability of a fluidized bed fly ash–metakaolin geopolymer after heat and acid exposure. *Materials & Design*, *74*, 125‑137. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.03.009

Dunster, A. M. (1989). An investigation of the carbonation of cement paste using trimethylsilylation. *Advances in Cement Research*, *2*(7), 99‑106. https://doi.org/10.1680/adcr.1989.2.7.99

Duong, N. T., Trébosc, J., Lafon, O., & Amoureux, J.-P. (2019). Improved sensitivity and quantification for 29Si NMR experiments on solids using UDEFT (Uniform Driven Equilibrium Fourier Transform). *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, *100*, 52‑62. https://doi.org/10.1016/j.ssnmr.2019.03.007

Dutrow, B. L., & Clark, C. M. (2020, février 4). *X-ray Powder Diffraction (XRD)*. Techniques. https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html

Duxson, P., Fernández-Jiménez, A., Provis, J. L., Lukey, G. C., Palomo, A., & Deventer, J. S. J. van. (2007). Geopolymer technology : The current state of the art. *Journal of Materials Science*, *42*(9), 2917‑2933. https://doi.org/10.1007/s10853-006-0637-z

Dyer, T. (2017). Influence of cement type on resistance to attack from two carboxylic acids. *Cement and Concrete Composites*, *83*, 20‑35. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.07.004

Eanes, E. D. (1998). Amorphous Calcium Phosphate : Thermodynamic and Kinetic Considerations. In Z. Amjad (Éd.), *Calcium Phosphates in Biological and Industrial Systems* (p. 21‑39). Springer US. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-5517-9_2

El Fil, H. (1999). *Contribution à l'étude des eaux géothermales du sud tunisien : Étude des mécanismes et de la prévention des phénomènes d'entartrage* [Thèse, INSA Toulouse]. http://www.theses.fr/1999ISAT0002

Elakneswaran, Y., Owaki, E., Miyahara, S., Ogino, M., Maruya, T., & Nawa, T. (2016). Hydration study of slag-blended cement based on thermodynamic considerations. *Construction and Building Materials*, *124*, 615‑625. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.07.138

Escadeillas, G. (2013). Ammonium Nitrate Attack on Cementitious Materials. In M. Alexander, A. Bertron, & N. De Belie, *Performance of Cement-Based Materials in Aggressive Aqueous Environments* (p. 113‑130). Springer, Dordrecht. https://doi.org/10.1007/978-94-007-5413-3_5

Escadeillas, G. (2017). *MXG 2 : Cours de matériaux, 2ème partie : Matériaux organiques* (p. 76) [Publications IUT Génie Civil 1ère année, Cours]. Toulouse : IUT Génie Civil.

Escadeillas, G., & Hornain, H. (2008). La durabilité des bétons vis-à-vis des environnements chimiquement agressifs. In *La Durabilité des Bétons* (p. 613‑705). Presse de l'ENCP.

European Biogas Association. (2017). *Statistical Report of the European Biogas Association Abriged version—2017* (p. 20) [Annual Statistical Report of the European Biogas Association]. European Biogas Association (EBA).

European Biogas Association. (2019). *Statistical Report of the European Biogas Association Abriged version—2018* (p. 18) [Annual Statistical Report of the European Biogas Association].

European Biogas Association. (2020). *EBA Annual Report 2019*. https://www.europeanbiogas.eu/wp-content/uploads/2020/01/EBA-AR-2019-digital-version.pdf

Evans, G. M., & Furlong, J. C. (2003). *Environmental Biotechnology—Theory and Application*. John Wiley & Sons.

Faucon, P., Adenot, F., Jacquinot, J. F., Petit, J. C., Cabrillac, R., & Jorda, M. (1998). Long-term behaviour of cement pastes used for nuclear waste disposal : Review of physico-chemical mechanisms of water degradation. *Cement and Concrete Research*, *28*(6), 847‑857. https://doi.org/10.1016/S0008-8846(98)00053-2

Fehrenbach, H., Giegrich, J., Reinhardt, G., Sayer, U., Gretz, M., Lanje, K., & Schmitz, J. (2008). Kriterien einer nachhaltigen Bioenergienutzung im globalen Ma\s sstab. *UBA-Forschungsbericht*, *206*, 41–112.

Fernández-Carrasco, L., Rius, J., & Miravitlles, C. (2008). Supercritical carbonation of calcium aluminate cement. *Cement and Concrete Research*, *38*(8), 1033‑1037. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.02.013

Flemming, H.-C., & Wingender, J. (2010). The biofilm matrix. *Nature Reviews Microbiology*, *8*(9), 623‑633. https://doi.org/10.1038/nrmicro2415

Frigon, J.-C., & Guiot, S. R. (2010). Biomethane production from starch and lignocellulosic crops : A comparative review. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, *4*(4), 447‑458. https://doi.org/10.1002/bbb.229

Fryda, H., Saucier, F., Lamberet, S., Scrivener, K., & Guinot, D. (2008). La durabilité des bétons d'aluminates de calcium. In *La Durabilité des Bétons* (Presse de l'ENCP, p. 767‑823).

Gaboreau, S., Prêt, D., Montouillout, V., Henocq, P., Robinet, J.-C., & Tournassat, C. (2017). Quantitative mineralogical mapping of hydrated low pH concrete. *Cement and Concrete Composites*, *83*, 360‑373. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.08.003

Galan, I., Glasser, F. P., Baza, D., & Andrade, C. (2015). Assessment of the protective effect of carbonation on portlandite crystals. *Cement and Concrete Research*, *74*, 68‑77. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.04.001

Gallé, C., Peycelon, H., & Le Bescop, P. (2004). Effect of an accelerated chemical degradation on water permeability and pore structure of cement based materials. *Advances in Cement Research*, *16*(3), 105‑114. https://doi.org/10.1680/adcr.2004.16.3.105

Garcia, J.-L., Patel, B. K. C., & Ollivier, B. (2000). Taxonomic, Phylogenetic, and Ecological Diversity of Methanogenic Archaea. *Anaerobe*, *6*(4), 205‑226. https://doi.org/10.1006/anae.2000.0345

Garric, A. (2020, juillet 15). Les émissions mondiales de méthane ont atteint les niveaux les plus élevés jamais enregistrés. *Le Monde.fr*. https://www.lemonde.fr/planete/article/2020/07/15/les-emissions-mondiales-de-methane-ont-atteint-les-niveaux-les-plus-eleves-jamais-enregistres_6046188_3244.html

Gautier, M., Muller, F., Le Forestier, L., Beny, J.-M., & Guegan, R. (2010). NH4-smectite : Characterization, hydration properties and hydro mechanical behaviour. *Applied Clay Science*, *49*(3), 247‑254. https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.05.013

Ge, X., Xu, F., & Li, Y. (2016). Solid-state anaerobic digestion of lignocellulosic biomass : Recent progress and perspectives. *Bioresource Technology*, *205*, 239‑249. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.01.050

Geesey, G. G., Richardson, W. T., Yeomans, H. G., Irvin, R. T., & Costerton, J. W. (1977). Microscopic examination of natural sessile bacterial populations from an alpine stream. *Canadian Journal of Microbiology*, *23*(12), 1733‑1736. https://doi.org/10.1139/m77-249

Gérard, B., Le Bellego, C., & Bernard, O. (2002). Simplified modelling of calcium leaching of concrete in various environments. *Materials and Structures*, *35*(10), 632‑640. https://doi.org/10.1007/BF02480356

Gerardi, M. H. (2003). *The Microbiology of Anaerobic Digesters*. John Wiley & Sons.

Girou, A., & Roques, H. (1971). Etude des cinétiques de précipitation des carbonates de calcium. *Bulletin de l'Association de Géographes Français*, *48*(389), 227‑233. https://doi.org/10.3406/bagf.1971.7651

Giroudon, M., Peyre Lavigne, M., Patapy, C., & Bertron, A. (2021). Blast-furnace slag cement and metakaolin based geopolymer as construction materials for liquid anaerobic digestion structures : Interactions and biodeterioration mechanisms. *Science of The Total Environment*, *750*, 141518. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141518

Glukhovsky, V. (1959). *Soil Silicates*. 154.

Goñi, S., & Guerrero, A. (2003). Accelerated carbonation of Friedel's salt in calcium aluminate cement paste. *Cement and Concrete Research*, *33*(1), 21‑26. https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)00910-9

Goodge, J. (2020, février 4). *Energy-dispersive detector (EDS)*. The Science Education Resource Center at Carlton College. https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/eds.html

Goodwin, S., & Zeikus, J. G. (1987). Physiological adaptations of anaerobic bacteria to low pH : Metabolic control of proton motive force in Sarcina ventriculi. *Journal of Bacteriology*, *169*(5), 2150‑2157. https://doi.org/10.1128/jb.169.5.2150-2157.1987

Gosselin, C. (2009). *Microstructural development of calcium aluminate cement based systems with and without supplementary cementitious materials* [Thèse]. https://doi.org/10.5075/epfl-thesis-4443

Govin, A., Albuquerque, I., & Grosseau, P. (2014). Development of an accelerated test of fungal biodeterioration. Application to calcium aluminate cements. In K. L. Fentiman C. H. ;. Mangabhai, R. J. ;. Scrivener (Éd.), *International Conference on Calcium Aluminates* (p. 511‑522). IHS BRE Press.

GRDF, & ADEME. (2020). *Du biométhane pour réduire les gaz à effet de serre*. https://www.grdf.fr/institutionnel/actualite/dossiers/biomethane-biogaz/etude-biomethane-gaz-effet-serre

Grengg, C., Ukrainczyk, N., Koraimann, G., Mueller, B., Dietzel, M., & Mittermayr, F. (2020). Long-term in situ performance of geopolymer, calcium aluminate and Portland cement-based materials exposed to microbially induced acid corrosion. *Cement and Concrete Research*, *131*, 106034. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106034

Groupe de travail chargé de la révision du fascicule 74 du CCTG. (1998). *Fascicule n°74 du CCTG marché public de travaux—Construction des réservoirs en béton*. DTRF. https://www.fntp.fr/sites/default/files/content/fascicule_ndeg74.pdf

Gruyaert, E., Van den Heede, P., Maes, M., & De Belie, N. (2012a). Investigation of the influence of blast-furnace slag on the resistance of concrete against organic acid or sulphate attack by means of accelerated degradation tests. *Cement and Concrete Research*, *42*(1), 173‑185. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.09.009

Gruyaert, E., Van den Heede, P., Maes, M., & De Belie, N. (2012b). Investigation of the influence of blast-furnace slag on the resistance of concrete against organic acid or sulphate attack by means of accelerated degradation tests. *Cement and Concrete Research*, *42*(1), 173‑185. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.09.009

Guillon, E. (2004). *Durabilité des matériaux cimentaires—Modélisation de l'influence des équilibres physico-chimiques sur la microstructure et les propriétés mécaniques résiduelles—Document* [Thèse, Ecole Normale Supérieure de Cachan]. https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00133395/document

Gustafsson, J. P. (2010). Visual MINTEQ version 3.0. KTH. *Department of Land and Water Resources Engineering*.

Hagos, K., Zong, J., Li, D., Liu, C., & Lu, X. (2017). Anaerobic co-digestion process for biogas production : Progress, challenges and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *76*, 1485‑1496. https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.184

Han, J., Liang, Y., Sun, W., Liu, W., & Wang, S. (2015). Microstructure Modification of Carbonated Cement Paste with Six Kinds of Modern Microscopic Instruments. *Journal of Materials in Civil Engineering*, *27*(10), 04014262. https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001210

Hattingh, W. H. J., Kotzé, J. P., Thiel, P. G., Toerien, D. F., & Siebert, M. L. (1967). Biological changes during the adaptation of an anaerobic digester to a synthetic substrate. *Water Research*, *1*(4), 255‑277. https://doi.org/10.1016/0043-1354(67)90003-6

Helgeson, H. C. (1969). Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. *American Journal of Science*, *267*(7), 729‑804. https://doi.org/10.2475/ajs.267.7.729

Hélianthe. (2014). *Etat des lieux des techniques de méthanisation* (p. 78). Observatoire Régional de l'Energie, du Climat et de l'Air de Provence-Alpes Côte d'Azur. https://www.google.fr/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=4&ved=0ahUKEwixsLeQ-fDYAhWFbxQKHbUDBU0QFgg6MAM&url=http%3A%2F%2Fwww.regionpaca.fr%2Fconnaissance-du-territoire%2Fetudes-regionales.html%3Fjumpurl%3Duploads%252Fmedia%252FDOC00094773_1.pdf%26juSecure%3D1%26mimeType%3Dapplication%252Fpdf%26locationData%3D19863%253A%26juHash%3D168d7757298743f9efbd6a6118cd587a545388a9&usg=AOvVaw1hL2TBXDANOzZNIkbPMTKF

Herisson, J., Guéguen-Minerbe, M., van Hullebusch, E. D., & Chaussadent, T. (2014). Behaviour of different cementitious material formulations in sewer networks. *Water Science and Technology*, *69*(7), 1502‑1508. https://doi.org/10.2166/wst.2014.009

Herisson, J., Guéguen-Minerbe, M., van Hullebusch, E. D., & Chaussadent, T. (2016). Influence of the binder on the behaviour of mortars exposed to H2S in sewer networks : A long-term durability study. *Materials and Structures*, *50*(1), 8. https://doi.org/10.1617/s11527-016-0919-0

Herisson, J., van Hullebusch, E. D., Moletta-Denat, M., Taquet, P., & Chaussadent, T. (2013). Toward an accelerated biodeterioration test to understand the behavior of Portland and calcium aluminate cementitious materials in sewer networks. *International Biodeterioration & Biodegradation*, *84*, 236‑243. https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2012.03.007

Hess, J. (2007). *Modélisation de la qualité du biogaz produit par un fermenteur méthanogène et stratégie de régulation en vue de sa valorisation* [Thèse, Université de Nice - Sophia Antipolis]. https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00257347/PDF/These_JHess.pdf

Heukamp, F. H., Ulm, F.-J., & Germaine, J. T. (2001). Mechanical properties of calcium-leached cement pastes : Triaxial stress states and the influence of the pore pressures. *Cement and Concrete Research*, *31*(5), 767‑774. https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00472-0

Hewlett, P. (2003). *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. Butterworth-Heinemann.

Hill, D. T., & Holmberg, R. D. (1988). Long chain volatile fatty acid relationships in anaerobic digestion of swine waste. *Biological Wastes*, *23*(3), 195‑214. https://doi.org/10.1016/0269-7483(88)90034-1

Hillion, M.-L. (2017). *Optimisation de la digestion anaérobie en voie sèche continue de résidus lignocellulosiques* [Thèse]. Montpellier SupAgro.

Holliger, C., Alves, M., Andrade, D., Angelidaki, I., Astals, S., Baier, U., Bougrier, C., Buffière, P., Carballa, M., de Wilde, V., Ebertseder, F., Fernández, B., Ficara, E., Fotidis, I., Frigon, J.-C., de Laclos, H. F., Ghasimi, D. S. M., Hack, G., Hartel, M., … Wierinck, I. (2016). Towards a standardization of biomethane potential tests. *Water Science and Technology*, *74*(11), 2515‑2522. https://doi.org/10.2166/wst.2016.336

Houst, Y. F. (1992). *Diffusion de gaz, carbonatation et retrait de la pâte de ciment durcie* [Thèse, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne]. https://infoscience.epfl.ch/record/31586

Houst, Y. F., & Wittmann, F. H. (1994). Influence of porosity and water content on the diffusivity of CO2 and O2 through hydrated cement paste. *Cement and Concrete Research*, *24*(6), 1165‑1176. https://doi.org/10.1016/0008-8846(94)90040-X

Houzé, C. (2013). *Etude de la valorisation des laitiers de l'industrie sidérurgique et de production des alliages silico manganèse* [Thèse, Université Paris-Est]. https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00957552/document

Hu, Q., Aboustait, M., Kim, T., Ley, M. T., Bullard, J. W., Scherer, G., Hanan, J. C., Rose, V., Winarski, R., & Gelb, J. (2016). Direct measurements of 3d structure, chemistry and mass density during the induction period of C3s hydration. *Cement and Concrete Research*, *89*, 14‑26. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.07.008

Hu, Q., Aboustait, M., Kim, T., Ley, M. T., Hanan, J. C., Bullard, J., Winarski, R., & Rose, V. (2016). Direct three-dimensional observation of the microstructure and chemistry of C3S hydration. *Cement and Concrete Research*, *88*, 157‑169. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.07.006

Huber, H., Thomm, M., König, H., Thies, G., & Stetter, K. O. (1982). Methanococcus thermolithotrophicus, a novel thermophilic lithotrophic methanogen. *Archives of Microbiology*, *132*(1), 47‑50. https://doi.org/10.1007/BF00690816

Hunger, M. (1996). Multinuclear solid-state NMR studies of acidic and non-acidic hydroxyl protons in zeolites. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, *6*(1), 1‑29. https://doi.org/10.1016/0926-2040(95)01201-X

INERIS. (2009). *Etude de la composition du biogaz de méthanisation agricole et des émissions en sortie de moteur de valorisation* (p. 8) [Rapport d'étude]. INERIS. https://www.ineris.fr/sites/ineris.fr/files/contribution/Documents/metha-agricole-vf-1356094477.pdf

Islander Robert L., Devinny Joseph S., Mansfeld Florian, Postyn Adam, & Shih Hong. (1991). Microbial Ecology of Crown Corrosion in Sewers. *Journal of Environmental Engineering*, *117*(6), 751‑770. https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(1991)117:6(751)

Jacobs, W. P. J. H., de Haan, J. W., van de Ven, L. J. M., & van Santen, R. A. (1993). Interaction of ammonia with Broensted acid sites in different cages of zeolite Y as studied by proton MAS NMR. *The Journal of Physical Chemistry*, *97*(40), 10394‑10402. https://doi.org/10.1021/j100142a022

Jacquemot, F. (2014). *Accélération du durcissement des liants à base de laitier de haut fourneau pour les produits préfabriqués en béton* [Thèse, Mines de Douai et Université de Lille 1]. http://cdoc.ensm-douai.fr/theses/JACQUEMOT_Fran%C3%A7ois.pdf

Jain, S. R., & Mattiasson, B. (1998). Acclimatization of Methanogenic Consortia for Low pH Biomethanation Process. *Biotechnology Letters*, *20*(8), 771‑775. https://doi.org/10.1023/B:BILE.0000015920.45724.29

Jenkins, S. R., Morgan, J. M., & Sawyer, C. L. (1983). Measuring Anaerobic Sludge Digestion and Growth by a Simple Alkalimetric Titration. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, *55*(5), 448‑453.

Jenkins, S. R., Morgan, J. M., & Zhang, X. (1991). Measuring the Usable Carbonate Alkalinity of Operating Anaerobic Digesters. *Research Journal of the Water Pollution Control Federation*, *63*(1), 28‑34.

Jensen, H. S., Nielsen, A. H., Hvitved-Jacobsen, T., & Vollertsen, J. (2008). *Hydrogen sulfide initiated corrosion in concrete sewers – a conceptual approach for prediction*. 11 th International Conference on Urban Drainage, Edinburgh, Scotland, UK. https://web.sbe.hw.ac.uk/staffprofiles/bdgsa/11th_International_Conference_on_Urban_Drainage_CD/ICUD08/pdfs/110.pdf

Jeris, J. S., & McCarty, P. L. (1965). The Biochemistry of Methane Fermentation Using Tracers. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, *37*(2), 178‑192.

Jha, A. K., Li, J., Nies, L., & Zhang, L. (2011). Research advances in dry anaerobic digestion process of solid organic wastes. *African Journal of Biotechnology*, *10*(64), 14242‑14253.

Jimoh, O. A., Ariffin, K. S., Hussin, H. B., & Temitope, A. E. (2018). Synthesis of precipitated calcium carbonate : A review. *Carbonates and Evaporites*, *33*(2), 331‑346. https://doi.org/10.1007/s13146-017-0341-x

Johannesson, B., & Utgenannt, P. (2001). Microstructural changes caused by carbonation of cement mortar. *Cement and Concrete Research*, *31*(6), 925‑931. https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00498-7

Johnsson, M. S.-A., & Nancollas, G. H. (1992). The Role of Brushite and Octacalcium Phosphate in Apatite Formation. *Critical Reviews in Oral Biology & Medicine*, *3*(1), 61‑82. https://doi.org/10.1177/10454411920030010601

Juilland, P., Gallucci, E., Flatt, R., & Scrivener, K. (2010). Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration. *Cement and Concrete Research*, *40*(6), 831‑844. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.01.012

Kamali, S., Moranville, M., & Leclercq, S. (2008). Material and environmental parameter effects on the leaching of cement pastes : Experiments and modelling. *Cement and Concrete Research*, *38*(4), 575‑585. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.10.009

Karakashev, D., Batstone, D. J., & Angelidaki, I. (2005). Influence of Environmental Conditions on Methanogenic Compositions in Anaerobic Biogas Reactors. *Applied and Environmental Microbiology*, *71*(1), 331‑338. https://doi.org/10.1128/AEM.71.1.331-338.2005

Karthikeyan, O. P., & Visvanathan, C. (2013). Bio-energy recovery from high-solid organic substrates by dry anaerobic bio-conversion processes : A review. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, *12*(3), 257‑284. https://doi.org/10.1007/s11157-012-9304-9

Kayhanian, M. (1999). Ammonia Inhibition in High-Solids Biogasification : An Overview and Practical Solutions. *Environmental Technology*, *20*(4), 355‑365. https://doi.org/10.1080/09593332008616828

Khan, H. A., Castel, A., & Khan, M. S. H. (2017). Performance Evaluation of Geopolymer against In Situ Aggressive Sewer Environment. *Concrete 2017*. Concrete 2017, Adelaïde, Australia.

https://www.researchgate.net/publication/335159112_Performance_Evaluation_of_Geopolymer_against_In_Situ_Aggressive_Sewer_Environment

Khan, H. A., Castel, A., & Khan, M. S. H. (2020). Corrosion investigation of fly ash based geopolymer mortar in natural sewer environment and sulphuric acid solution. *Corrosion Science*, 108586. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108586

Khan, H. A., Khan, M. S. H., Castel, A., & Sunarho, J. (2018). Deterioration of alkali-activated mortars exposed to natural aggressive sewer environment. *Construction and Building Materials*, *186*, 577‑597. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.07.137

Khatib, J. M., & Wild, S. (1996). Pore size distribution of metakaolin paste. *Cement and Concrete Research*, *26*(10), 1545‑1553. https://doi.org/10.1016/0008-8846(96)00147-0

Kim, J., Park, C., Kim, T.-H., Lee, M., Kim, S., Kim, S.-W., & Lee, J. (2003). Effects of various pretreatments for enhanced anaerobic digestion with waste activated sludge. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, *95*(3), 271‑275. https://doi.org/10.1016/S1389-1723(03)80028-2

Kim, M., Gomec, C. Y., Ahn, Y., & Speece, R. E. (2003). Hydrolysis and acidogenesis of particulate organic material in mesophilic and thermophilic anaerobic digestion. *Environmental Technology*, *24*(9), 1183‑1190. https://doi.org/10.1080/09593330309385659

Kitamura, M., Konno, H., Yasui, A., & Masuoka, H. (2002). Controlling factors and mechanism of reactive crystallization of calcium carbonate polymorphs from calcium hydroxide suspensions. *Journal of Crystal Growth*, *236*(1), 323‑332. https://doi.org/10.1016/S0022-0248(01)02082-6

Kırca, Ö., Özgür Yaman, İ., & Tokyay, M. (2013). Compressive strength development of calcium aluminate cement–GGBFS blends. *Cement and Concrete Composites*, *35*(1), 163‑170. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.08.016

Knez, S., Klinar, D., & Golob, J. (2006). Stabilization of PCC dispersions prepared directly in the mother-liquid after synthesis through the carbonation of (hydrated) lime. *Chemical Engineering Science*, *61*(17), 5867‑5880. https://doi.org/10.1016/j.ces.2006.05.016

Koenig, A., & Dehn, F. (2015). Acid Resistance of Ultra High-Performance Concrete (UHPC). In K. Sobolev & S. P. Shah (Éds.), *Nanotechnology in Construction* (p. 317‑323). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-17088-6_41

Koenig, A., & Dehn, F. (2016). Biogenic acid attack on concretes in biogas plants. *Biosystems Engineering*, *147*, 226‑237. https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2016.03.007

Kolani, B. (2012). *Comportement au jeune âge des structures en béton armé à base de liants composés aux laitiers* [Thèse, Université Toulouse III Paul Sabatier]. http://thesesups.ups-tlse.fr/1849/1/2012TOU30204.pdf

Kothari, R., Pandey, A. K., Kumar, S., Tyagi, V. V., & Tyagi, S. K. (2014). Different aspects of dry anaerobic digestion for bio-energy : An overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *39*, 174‑195. https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.011

Kotzé, J. P., Thiel, P. G., Toerien, D. F., Hattingh, W. H. J., & Siebert, M. L. (1968). A biological and chemical study of several anaerobic digesters. *Water Research*, *2*(3), 195‑213. https://doi.org/10.1016/0043-1354(68)90026-2

Lahav, O., & Morgan, B. (2004). Titration methodologies for monitoring of anaerobic digestion in developing countries—A review. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, *79*(12), 1331‑1341. https://doi.org/10.1002/jctb.1143

Lallouët-Geffroy, J. (2019, janvier 24). Méthanisation : Un digestat bien indigeste pour les sols et les eaux. *Reporterre, le quotidien de l'écologie*. https://reporterre.net/methanisation-un-digestat-bien-indigeste-pour-les-sols-et-les-eaux

Lange, L. C., Hills, C. D., & Poole, A. B. (1997). Effect of carbonation on properties of blended and non-blended cement solidified waste forms. *Journal of Hazardous Materials*, *52*(2), 193‑212. https://doi.org/10.1016/S0304-3894(96)01807-9

Langer, S., Schropp, D., Bengelsdorf, F. R., Othman, M., & Kazda, M. (2014). Dynamics of biofilm formation during anaerobic digestion of organic waste. *Anaerobe*, *29*, 44‑51. https://doi.org/10.1016/j.anaerobe.2013.11.013

Larreur-Cayol, S. (2012). *Attaques des matériaux cimentaires par les acides organiques des effluents agricoles et agro-alimentaires : Mécanismes d'altération et performance des liants* [Thèse, Université de Toulouse, Université Toulouse III - Paul Sabatier]. http://thesesups.ups-tlse.fr/3258/

Larreur-Cayol, S., Bertron, A., & Escadeillas, G. (2011). Degradation of cement-based materials by various organic acids in agro-industrial waste-waters. *Cement and Concrete Research*, *41*(8), 882‑892. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.04.007

Larreur-Cayol, S., Bertron, A., San Nicolas, R., & Escadeillas, G. (2011). Durability of different binders in synthetic agricultural effluents. *CIGR International Symposium*, 11. https://www.researchgate.net/profile/Alexandra_Bertron/publication/259784921_Durability_of_different_binders_in_synthetic_agricultural_effluents/links/0c96052de43075f940000000/Durability-of-different-binders-in-synthetic-agricultural-effluents.pdf

Lasaga, A. C., & Luttge, A. (2001). Variation of Crystal Dissolution Rate Based on a Dissolution Stepwave Model. *Science*, *291*(5512), 2400‑2404. https://doi.org/10.1126/science.1058173

Lastella, G., Testa, C., Cornacchia, G., Notornicola, M., Voltasio, F., & Sharma, V. K. (2002). Anaerobic digestion of semi-solid organic waste : Biogas production and its purification. *Energy Conversion and Management*, *43*(1), 63‑75. https://doi.org/10.1016/S0196-8904(01)00011-5

Lata, K., Rajeshwari, K. V., Pant, D. C., & Kishore, V. V. N. (2002). Volatile fatty acid production during anaerobic mesophilic digestion of tea and vegetable market wastes. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, *18*(6), 589‑592. https://doi.org/10.1023/A:1016314903817

Directive 2001/77/CE, 33 (2001). http://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/HTML/?uri=CELEX:32001L0077

Directive 2008/98/CE, (2008).

Lea, F. M. (1965). The action of ammonium salts on concrete. *Magazine of Concrete Research*, *17*(52), 115‑116. https://doi.org/10.1680/macr.1965.17.52.115

Lee, J. J., Choi, C. U., Lee, M. J., Chung, I. H., & Kim, D. S. (2004). A study of NH3-N and P refixation by struvite formation in hybrid anaerobic reactor. *Water Science and Technology*, *49*(5‑6), 207‑214. https://doi.org/10.2166/wst.2004.0755

Les digestats de la méthanisation : Un « fertilisant écologique » empoisonné ? (2019, février 2). *consoGlobe*. https://www.consoglobe.com/digestats-methanisation-fertilisant-ecologique-poison-cg

Lesteur, M., Bellon-Maurel, V., Gonzalez, C., Latrille, E., Roger, J. M., Junqua, G., & Steyer, J. P. (2010). Alternative methods for determining anaerobic biodegradability : A review. *Process Biochemistry*, *45*(4), 431‑440. https://doi.org/10.1016/j.procbio.2009.11.018

Lettinga, G., Rebac, S., & Zeeman, G. (2001). Challenge of psychrophilic anaerobic wastewater treatment. *Trends in Biotechnology*, *19*(9), 363‑370. https://doi.org/10.1016/S0167-7799(01)01701-2

L'Hôpital, E., Lothenbach, B., Le Saout, G., Kulik, D., & Scrivener, K. (2015). Incorporation of aluminium in calcium-silicate-hydrates. *Cement and Concrete Research*, *75*, 91‑103. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.04.007

Li, N., Farzadnia, N., & Shi, C. (2017). Microstructural changes in alkali-activated slag mortars induced by accelerated carbonation. *Cement and Concrete Research*, *100*, 214‑226. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.07.008

Li, Y., Park, S. Y., & Zhu, J. (2011). Solid-state anaerobic digestion for methane production from organic waste. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *15*(1), 821‑826. https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.07.042

Lin, L., Lei, Z., Wang, L., Liu, X., Zhang, Y., Wan, C., Lee, D.-J., & Tay, J. H. (2013). Adsorption mechanisms of high-levels of ammonium onto natural and NaCl-modified zeolites. *Separation and Purification Technology*, *103*, 15‑20. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.10.005

Liu, C., Yuan, X., Zeng, G., Li, W., & Li, J. (2008). Prediction of methane yield at optimum pH for anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste. *Bioresource Technology*, *99*(4), 882‑888. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.01.013

Lloyd, R. R., Provis, J. L., & van Deventer, J. S. J. (2010). Pore solution composition and alkali diffusion in inorganic polymer cement. *Cement and Concrete Research*, *40*(9), 1386‑1392. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.04.008

LOI n° 2015-992 du 17 août 2015 relative à la transition énergétique pour la croissance verte, 2015-992 (2015).

Lors, C., Aube, J., Guyoneaud, R., Vandenbulcke, F., & Damidot, D. (2018). Biodeterioration of mortars exposed to sewers in relation to microbial diversity of biofilms formed on the mortars surface. *International Biodeterioration & Biodegradation*, *130*, 23‑31. https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2018.03.012

Lors, C., Hondjuila Miokono, E. D., & Damidot, D. (2017). Interactions between Halothiobacillus neapolitanus and mortars : Comparison of the biodeterioration between Portland cement and calcium aluminate cement. *International Biodeterioration & Biodegradation*, *121*, 19‑25. https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2017.03.010

Lothenbach, B., & Nonat, A. (2015). Calcium silicate hydrates : Solid and liquid phase composition. *Cement and Concrete Research*, *78*, 57‑70. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.03.019

Lothenbach, B., Scrivener, K., & Hooton, R. D. (2011). Supplementary cementitious materials. *Cement and Concrete Research*, *41*(12), 1244‑1256. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.12.001

Luo, S., Liu, M., Yang, L., & Chang, J. (2019). Effects of drying techniques on the crystal structure and morphology of ettringite. *Construction and Building Materials*, *195*, 305‑311. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.11.078

Luukkonen, T., Sarkkinen, M., Kemppainen, K., Rämö, J., & Lassi, U. (2016). Metakaolin geopolymer characterization and application for ammonium removal from model solutions and landfill leachate. *Applied Clay Science*, *119*, 266‑276. https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.10.027

Magniont, C., Coutand, M., Bertron, A., Cameleyre, X., Lafforgue, C., Beaufort, S., & Escadeillas, G. (2011). A new test method to assess the bacterial deterioration of cementitious materials. *Cement and Concrete Research*, *41*(4), 429‑438. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.01.014

Mandard, S. (2019, janvier 29). Dans le Lot, les craintes d'« une catastrophe écologique » liée à l'épandage de digestat. *Le Monde.fr*. https://www.lemonde.fr/planete/article/2019/01/29/dans-le-lot-les-craintes-d-une-catastrophe-ecologique-liee-a-l-epandage-de-digestat_5416322_3244.html

Mao, C., Feng, Y., Wang, X., & Ren, G. (2015). Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *45*, 540‑555. https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.02.032

Marañón, E., Ulmanu, M., Fernández, Y., Anger, I., & Castrillón, L. (2006). Removal of ammonium from aqueous solutions with volcanic tuff. *Journal of Hazardous Materials*, *137*(3), 1402‑1409. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.03.069

Matthes, W., Vollpracht, A., Villagrán, Y., Kamali-Bernard, S., Hooton, D., Gruyaert, E., Soutsos, M., & De Belie, N. (2018). Ground Granulated Blast-Furnace Slag. In Nele De Belie, M. Soutsos, & E. Gruyaert (Éds.), *Properties of Fresh and Hardened Concrete Containing Supplementary Cementitious Materials* (Vol. 25, p. 1‑53). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-70606-1_1

McCarty, P. L. (1964). Anaerobic Waste treatment Fundamentals. *Public Works*, *95*(Spt., Oct., Nov., Dec.), 66.

McDougald, D., Rice, S. A., Barraud, N., Steinberg, P. D., & Kjelleberg, S. (2012). Should we stay or should we go : Mechanisms and ecological consequences for biofilm dispersal (Review). *Nature Reviews Microbiology*, *10*, 39‑50.

Merah, A., & Krobba, B. (2017). Effect of the carbonatation and the type of cement (CEM I, CEM II) on the ductility and the compressive strength of concrete. *Construction and Building Materials*, *148*, 874‑886. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.05.098

Merlin Christy, P., Gopinath, L. R., & Divya, D. (2014). A review on anaerobic decomposition and enhancement of biogas production through enzymes and microorganisms. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *34*, 167‑173. https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.03.010

Meyer, J. L., & Eanes, E. D. (1978). A thermodynamic analysis of the amorphous to crystalline calcium phosphate transformation. *Calcified Tissue Research*, *25*(1), 59‑68. https://doi.org/10.1007/BF02010752

Ministère de la transition écologique. (2020). *DATALAB - Chiffres clés des énergies renouvelables—Edition 2020*. Le service des données et études statistiques (SDES). https://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/sites/default/files/2020-07/datalab_69_chiffres_cles_enr_edition2020_juillet2020_0.pdf

Ministère de la transition écologique et solidaire. (2020). *Programmation Pluriannuelle de l'Energie 2019—2023 2024—2028 Stratégie française pour lénergie et le climat—Projet pour consultation*. https://www.ecologique-solidaire.gouv.fr/sites/default/files/ppe_pour_consultation_du_public.pdf

Ministère de l'agriculture et de l'alimentation. (2014, août 20). *Qu'est ce qu'une culture intermédiaire à vocation énergétique?* https://agriculture.gouv.fr. https://agriculture.gouv.fr/quest-ce-quune-culture-intermediaire-vocation-energetique

Décret n°2002-540, 2002-540 (2002).

Décret n° 2011-1597, 2011-1597 (2011).

Arrêté du 19 mai 2011, (2011).

Moletta, R. (2008). *La méthanisation (2e ed.)*. Lavoisier.

Mookherjee, M., Welch, M. D., Pollès, L. L., Redfern, S. A. T., & Harlov, D. E. (2005). Ammonium ion behaviour in feldspar : Variable-temperature infrared and 2H NMR studies of synthetic buddingtonite, N(D,H)4AlSi3O8. *Physics and Chemistry of Minerals*, *32*(2), 126‑131. https://doi.org/10.1007/s00269-005-0455-x

Morandeau, A. (2013). *Carbonatation atmosphérique des systèmes cimentaires à faible teneur en portlandite* [Thèse, Paris Est]. http://www.theses.fr/2013PEST1032

Morandeau, A., Thiery, M., & Dangla, P. (2014). Investigation of the carbonation mechanism of CH and C-S-H in terms of kinetics, microstructure changes and moisture properties. *Cement and Concrete Research*, *56*, 153‑170. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.11.015

Mosey, F. E., & Fernandes, X. A. (1988). Patterns of hydrogen in biogas from the anaerobic digetsion of milk-sugars. In *Water Pollution Research and Control Brighton* (p. 187‑196). Pergamon. https://doi.org/10.1016/B978-1-4832-8439-2.50022-5

Muller, A. (2010). *Conversion & résistance en compression des ciments d'aluminates de calcium* [Thèse]. Université Laval.

Myers, R. J., Bernal, S. A., & Provis, J. L. (2017). Phase diagrams for alkali-activated slag binders. *Cement and Concrete Research*, *95*, 30‑38. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.02.006

Myers, R. J., Bernal, S. A., San Nicolas, R., & Provis, J. L. (2013). Generalized Structural Description of Calcium–Sodium Aluminosilicate Hydrate Gels : The Cross-Linked Substituted Tobermorite Model. *Langmuir*, *29*(17), 5294‑5306. https://doi.org/10.1021/la4000473

Nathalie Bachmann, E. S. A. (2013). 8—Design and engineering of biogas plants. In A. Wellinger, J. Murphy, & D. Baxter (Éds.), *The Biogas Handbook* (p. 191‑211). Woodhead Publishing. https://doi.org/10.1533/9780857097415.2.191

Ndiaye, K., Cyr, M., & Ginestet, S. (2017). Durability and stability of an ettringite-based material for thermal energy storage at low temperature. *Cement and Concrete Research*, *99*, 106‑115. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.05.001

Nedeljković, M., Šavija, B., Zuo, Y., Luković, M., & Ye, G. (2018). Effect of natural carbonation on the pore structure and elastic modulus of the alkali-activated fly ash and slag pastes. *Construction and Building Materials*, *161*, 687‑704. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.12.005

Neves, L., Oliveira, R., & Alves, M. M. (2004). Influence of inoculum activity on the bio-methanization of a kitchen waste under different waste/inoculum ratios. *Process Biochemistry*, *39*(12), 2019‑2024. https://doi.org/10.1016/j.procbio.2003.10.002

Ngala, V. T., & Page, C. L. (1997). Effects of carbonation on pore structure and diffusional properties of hydrated cement pastes. *Cement and Concrete Research*, *27*(7), 995‑1007. https://doi.org/10.1016/S0008-8846(97)00102-6

Nicoleau, L., & Bertolim, M. A. (2016). Analytical Model for the Alite (C3S) Dissolution Topography. *Journal of the American Ceramic Society*, *99*(3), 773‑786. https://doi.org/10.1111/jace.13647

Nonat, A., & Damidot, D. (1994). *C3S hydration in diluted and stirred suspension : (II) Properties of C-S-H precipitated during the two kinetic steps* (Vol. 6). https://doi.org/10.1680/adcr.1994.6.22.83

Nonat, A., & Lecoq, X. (1998). The Structure, Stoichiometry and Properties of C-S-H Prepared by C3S Hydration Under Controlled Condition. In *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Cement-Based Materials* (p. 197‑207). Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-80432-8_14

Nuhoglu, Y., Oguz, E., Uslu, H., Ozbek, A., Ipekoglu, B., Ocak, I., & Hasenekoglu, İ. (2006). The accelerating effects of the microorganisms on biodeterioration of stone monuments under air pollution and continental-cold climatic conditions in Erzurum, Turkey. *Science of The Total Environment*, *364*(1), 272‑283. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.06.034

O'Connor, S. J., MacKenzie, K. J. D., Smith, M. E., & Hanna, J. V. (2010). Ion exchange in the charge-balancing sites of aluminosilicate inorganic polymers. *Journal of Materials Chemistry*, *20*(45), 10234‑10240. https://doi.org/10.1039/C0JM01254H

Okabe, S., Odagiri, M., Ito, T., & Satoh, H. (2007). Succession of Sulfur-Oxidizing Bacteria in the Microbial Community on Corroding Concrete in Sewer Systems. *Applied and Environmental Microbiology*, *73*(3), 971‑980. https://doi.org/10.1128/AEM.02054-06

Oliveira, I. R., Ortega, F. S., & Pandolfelli, V. C. (2009). Hydration of CAC cement in a castable refractory matrix containing processing additives. *Ceramics International*, *35*(4), 1545‑1552. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2008.08.014

Ollivier, J. P., & Torrenti, J. M. (2008). La structure poreuse des bétons et les propriétés de transfert. In *La Durabilité des Bétons* (p. 51‑133). Presse de l'ENCP.

Oral, Ç. M., & Ercan, B. (2018). Influence of pH on morphology, size and polymorph of room temperature synthesized calcium carbonate particles. *Powder Technology*, *339*, 781‑788. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.08.066

Osborne, G. J. (1999). Durability of Portland blast-furnace slag cement concrete. *Cement and Concrete Composites*, *21*(1), 11‑21. https://doi.org/10.1016/S0958-9465(98)00032-8

Oueslati, O., & Duchesne, J. (2012). The effect of SCMs and curing time on resistance of mortars subjected to organic acids. *Cement and Concrete Research*, *42*(1), 205‑214. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.09.017

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

Özbay, E., Erdemir, M., & Durmuş, H. İ. (2016). Utilization and efficiency of ground granulated blast furnace slag on concrete properties – A review. *Construction and Building Materials*, *105*, 423‑434. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.12.153

Pal, S. C., Mukherjee, A., & Pathak, S. R. (2003). Investigation of hydraulic activity of ground granulated blast furnace slag in concrete. *Cement and Concrete Research*, *33*(9), 1481‑1486. https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00062-0

Parawira, W., Murto, M., Read, J. S., & Mattiasson, B. (2004). Volatile fatty acid production during anaerobic mesophilic digestion of solid potato waste. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, *79*(7), 673‑677. https://doi.org/10.1002/jctb.1012

Park, S. M., Jang, J. G., Son, H. M., & Lee, H. K. (2017). Stable conversion of metastable hydrates in calcium aluminate cement by early carbonation curing. *Journal of CO2 Utilization*, *21*, 224‑226. https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.07.002

Parker, C. D. (1945). The corrosion of concrete. 2. The function of Thiobacillus concretivorus (nov. Spec.) in the corrosion of concrete exposed to atmospheres containing hydrogen sulphide. *Australian Journal of Experimental Biology and Medical Science*, *23*(2), 91‑98.

Parkhurst, D. L., & Appelo, C. (1999). User's guide to PHREEQC (Version 2) : A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. *Water-Resources Investigations Report*, *Version 2*. https://doi.org/10.3133/wri994259

Pavlík, V. (1994). Corrosion of hardened cement paste by acetic and nitric acids part II : Formation and chemical composition of the corrosion products layer. *Cement and Concrete Research*, *24*(8), 1495‑1508. https://doi.org/10.1016/0008-8846(94)90164-3

Perez, C. (2021). *Impact des interactions microorganismes—Matrice cimentaire sur la détérioration des bétons dans la filière de méthanisation* [Thèse].

Perez, C., Lors, C., Floquet, P., & Erable, B. (2021). Dynamic analysis of biodeterioration kinetics and microbial community organization on surfaces of cementitious materials exposed in anaerobic digestion systems. *submitted*.

Perlot, C., Bourbon, X., Carcasses, M., & Ballivy, G. (2007). The adaptation of an experimental protocol to the durability of cement engineered barriers for nuclear waste storage. *Magazine of Concrete Research*, *59*(5), 311‑322. https://doi.org/10.1680/macr.2007.59.5.311

Perlot, C., Verdier, J., & Carcassès, M. (2006). Influence of cement type on transport properties and chemical degradation : Application to nuclear waste storage. *Materials & Structures*, *39*(5), 511‑523.

Peyre Lavigne, M., Bertron, A., Auer, L., Hernandez-Raquet, G., Foussard, J.-N., Escadeillas, G., Cockx, A., & Paul, E. (2015). An innovative approach to reproduce the biodeterioration of industrial cementitious products in a sewer environment. Part I : Test design. *Cement and Concrete Research*, *73*, 246‑256. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.10.025

Pihlajavaara, S. E. (1968). Some results of the effect of carbonation on the porosity and pore size distribution of cement paste. *Matériaux et Construction*, *1*(6), 521‑527. https://doi.org/10.1007/BF02473640

Pinho, S. C., Ratusznei, S. M., Rodrigues, J. A. D., Foresti, E., & Zaiat, M. (2004). Influence of the agitation rate on the treatment of partially soluble wastewater in anaerobic sequencing batch biofilm reactor. *Water Research*, *38*(19), 4117‑4124. https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.08.015

Pons, T., Fourdrin, C., Grandclerc, A., Guéguen-Minerbe, M., Tarrida, M., Peyre Lavigne, M., van Hullebusch, E. D., Chaussadent, T., & Pechaud, Y. (2018, juin). *Mineralogical characterization of the alteration layer of chemically and biologically altered cementitious materials*. Microorganisms-Cementitious Materials Interactions RILEM TC 253-MCI, Toulouse, France.

Pouhet, R. (2015). *Formulation and durability of metakaolin-based geopolymers* [Thesis, Université de Toulouse, Université Toulouse III - Paul Sabatier]. http://thesesups.ups-tlse.fr/2802/

Pouhet, R., Cyr, M., & Bucher, R. (2019). Influence of the initial water content in flash calcined metakaolin-based geopolymer. *Construction and Building Materials*, *201*, 421‑429. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.12.201

Pourcher, A.-M., & Druilhe, C. (2018). *Impact de compostage et de la méthanisation sur les pathogènes et l'antibiorésistance* (Colloque INRA). https://colloque.inra.fr/soere-prospective2018/content/download/3641/37329/version/1/file/10.Session-3_Impact+du+compostage+et+de+la+m%C3%A9thanisation+sur+les+pathog%C3%A8nes+et+l%E2%80%99antibior%C3%A9sistance_r%C3%A9sum%C3%A9.pdf

Poyet, S., Bescop, P. L., Pierre, M., Chomat, L., & Blanc, C. (2012). Accelerated leaching of cementitious materials using ammonium nitrate (6M) : Influence of test conditions. *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, *16*(3‑4), 336‑351. https://doi.org/10.1080/19648189.2012.667712

Prescott, L. M., Willey, J. M., Sherwood, L. M., & Wollverton, C. J. (2013). *Microbiologie* (J. Coyette & M. Mergeay, Trad.; 4ème édition). De Boeck.

Provis, J. L., & van Deventer, J. S. J. (2009). *Geopolymers : Structures, Processing, Properties and Industrial Applications*. Elsevier.

Puertas, F., Fernández-Jiménez, A., & Blanco-Varela, M. T. (2004). Pore solution in alkali-activated slag cement pastes. Relation to the composition and structure of calcium silicate hydrate. *Cement and Concrete Research*, *34*(1), 139‑148. https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00254-0

Puertas, F., Palacios, M., Manzano, H., Dolado, J. S., Rico, A., & Rodríguez, J. (2011). A model for the C-A-S-H gel formed in alkali-activated slag cements. *Journal of the European Ceramic Society*, *31*(12), 2043‑2056. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.04.036

Purdon, A. O. (1940). The action of alkalis on blast - furnace slag. *Journal of the Society of Chemical Industry*, *59*, 191‑202.

Quideau, P., Morvan, T., Guiziou, F., Daumer, M.-L., Pourcher, A.-M., & Béline, F. (2013). Les effets et conséquences de la méthanisation sur la matière organique et l'azote des lisiers de porc. *Sciences Eaux et Territoires*, *12*. https://doi.org/DOI : 10.14758/SET - REVUE.2013.12.11

Raposo, F., Banks, C. J., Siegert, I., Heaven, S., & Borja, R. (2006). Influence of inoculum to substrate ratio on the biochemical methane potential of maize in batch tests. *Process Biochemistry*, *41*(6), 1444‑1450. https://doi.org/10.1016/j.procbio.2006.01.012

Rasi, S. (2009). *Biogas composition and upgrading to biomethane* [Jyväskylä studies in Biological and Environmental Science, University of Jyväskylä]. vol. 202. https://jyx.jyu.fi/handle/123456789/20353

Rasi, S., Veijanen, A., & Rintala, J. (2007). Trace compounds of biogas from different biogas production plants. *Energy*, *32*(8), 1375‑1380. https://doi.org/10.1016/j.energy.2006.10.018

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)* [Thèse, Nancy 1]. http://www.theses.fr/1998NAN10302

Richardson, I. G., & Groves, G. W. (1992). Microstructure and microanalysis of hardened cement pastes involving ground granulated blast-furnace slag. *Journal of Materials Science*, *27*(22), 6204‑6212. https://doi.org/10.1007/BF01133772

Rimmelé, G., Barlet-Gouédard, V., Porcherie, O., Goffé, B., & Brunet, F. (2008). Heterogeneous porosity distribution in Portland cement exposed to CO2-rich fluids. *Cement and Concrete Research*, *38*(8), 1038‑1048. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.03.022

Roberts, D. J., Nica, D., Zuo, G., & Davis, J. L. (2002). Quantifying microbially induced deterioration of concrete : Initial studies. *International Biodeterioration & Biodegradation*, *49*(4), 227‑234. https://doi.org/10.1016/S0964-8305(02)00049-5

Rocha, J., & Klinowski, J. (1990). Solid-State NMR Studies of the Structure and Reactivity of Metakaolinite. *Angewandte Chemie International Edition in English*, *29*(5), 553‑554. https://doi.org/10.1002/anie.199005531

Roosz, C., Giroudon, M., Lacarrière, L., Peyre Lavigne, M., & Bertron, A. (2020, mars 10). *Contribution of thermodynamic modeling to the understanding of interactions between hydrated cement pastes and organic acids*. 3rd Rilem Spring Convention, Guimarães, Portugal.

Roosz, C., Giroudon, M., Lacarrière, L., Peyre Lavigne, M., & Bertron, A. (2021). Interactions between hydrated cement pastes and organic acids : Experimental characterizations and thermodynamic modeling. *submitted*.

Roosz, C., Vieillard, P., Blanc, P., Gaboreau, S., Gailhanou, H., Braithwaite, D., Montouillout, V., Denoyel, R., Henocq, P., & Madé, B. (2018). Thermodynamic properties of C-S-H, C-A-S-H and M-S-H phases : Results from direct measurements and predictive modelling. *Applied Geochemistry*, *92*, 140‑156. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.03.004

Rosenqvist, M., Bertron, A., Fridh, K., & Hassanzadeh, M. (2017). Concrete alteration due to 55years of exposure to river water : Chemical and mineralogical characterisation. *Cement and Concrete Research*, *92*, 110‑120. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.11.012

Roy, D. M., & Idorn, G. M. (1982). Hydration, Structure, and Properties of Blast Furnace Slag Cements, Mortars, and Concrete. *American Concrete Institute Journal*, *79‑43*.

Rozière, E., & Loukili, A. (2011). Performance-based assessment of concrete resistance to leaching. *Cement and Concrete Composites*, *33*(4), 451‑456. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2011.02.002

Rozière, E., Loukili, A., & Cussigh, F. (2009). A performance based approach for durability of concrete exposed to carbonation. *Construction and Building Materials*, *23*(1), 190‑199. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2008.01.006

San Nicolas, R., Cyr, M., & Escadeillas, G. (2013). Characteristics and applications of flash metakaolins. *Applied Clay Science*, *83‑84*(Supplement C), 253‑262. https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.08.036

Sanjuán, M. Á., Estévez, E., Argiz, C., & Barrio, D. del. (2018). Effect of curing time on granulated blast-furnace slag cement mortars carbonation. *Cement and Concrete Composites*, *90*, 257‑265. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.04.006

Santhanam, M. (2013a). Magnesium Attack of Cementitious Materials in Marine Environments. In M. Alexander, A. Bertron, & N. De Belie, *Performance of Cement-Based Materials in Aggressive Aqueous Environments* (p. 75‑90). Springer, Dordrecht. https://doi.org/10.1007/978-94-007-5413-3_3

Santhanam, M. (2013b). Test Methods for Magnesium Attack. In M. Alexander, A. Bertron, & N. De Belie, *Performance of Cement-Based Materials in Aggressive Aqueous Environments* (p. 345‑354). Springer, Dordrecht.

Šavija, B., & Luković, M. (2016). Carbonation of cement paste : Understanding, challenges, and opportunities. *Construction and Building Materials*, *117*, 285‑301. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.04.138

Sawyer, C., McCarty, P., & Parkin, G. (2002). *Chemistry for Environmental Engineering and Science*.

Scrivener, K., Cabiron, J.-L., & Letourneux, R. (1999). High-performance concretes from calcium aluminate cements. *Cement and Concrete Research*, *29*(8), 1215‑1223. https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00103-9

Scrivener, K., Snellings, R., & Lothenbach, B. (2016). *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials*. CRC Press.

Secco, M., Lampronti, G. I., Schlegel, M.-C., Maritan, L., & Zorzi, F. (2015). Degradation processes of reinforced concretes by combined sulfate–phosphate attack. *Cement and Concrete Research*, *68*(Supplement C), 49‑63. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.10.023

Ševčík, R., Pérez-Estébanez, M., Viani, A., Šašek, P., & Mácová, P. (2015). Characterization of vaterite synthesized at various temperatures and stirring velocities without use of additives. *Powder Technology*, *284*, 265‑271. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.06.064

Sevelsted, T. F., & Skibsted, J. (2015). Carbonation of C–S–H and C–A–S–H samples studied by 13C, 27Al and 29Si MAS NMR spectroscopy. *Cement and Concrete Research*, *71*, 56‑65. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.01.019

Shah, V., Scrivener, K., Bhattacharjee, B., & Bishnoi, S. (2018). Changes in microstructure characteristics of cement paste on carbonation. *Cement and Concrete Research*, *109*, 184‑197. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.04.016

Shi, C. (1996). Strength, pore structure and permeability of alkali-activated slag mortars. *Cement and Concrete Research*, *26*(12), 1789‑1799. https://doi.org/10.1016/S0008-8846(96)00174-3

Shi, C., & Fernández-Jiménez, A. (2006). Stabilization/solidification of hazardous and radioactive wastes with alkali-activated cements. *Journal of Hazardous Materials*, *137*(3), 1656‑1663. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.05.008

Shi, C., Roy, D., & Krivenko, P. (2006). *Alkali-Activated Cements and Concretes*. CRC Press.

Shi, C., & Stegemann, J. A. (2000). Acid corrosion resistance of different cementing materials. *Cement and Concrete Research*, *30*(5), 803‑808. https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00234-9

Shi, C., Wu, X., & Tang, M. (1991). Hydration of alkali-slag cements at 150°C. *Cement and Concrete Research*, *21*(1), 91‑100. https://doi.org/10.1016/0008-8846(91)90035-G

Siddique, R., & Klaus, J. (2009). Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete : A review. *Applied Clay Science*, *43*(3), 392‑400. https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.11.007

Singh, B., Ishwarya, G., Gupta, M., & Bhattacharyya, S. K. (2015). Geopolymer concrete : A review of some recent developments. *Construction and Building Materials*, *85*, 78‑90. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.03.036

SINOE Déchets. (2018, mars 7). *Carte des unités de méthanisation et de biogaz*. SINOE Déchets - Observer - Analyser - Décider. http://carto.sinoe.org/carto/methanisation/flash/?#

Snellings, R., Chwast, J., Cizer, Ö., De Belie, N., Dhandapani, Y., Durdzinski, P., Elsen, J., Haufe, J., Hooton, D., Patapy, C., Santhanam, M., Scrivener, K., Snoeck, D., Steger, L., Tongbo, S., Vollpracht, A., Winnefeld, F., & Lothenbach, B. (2018). RILEM TC-238 SCM recommendation on hydration

stoppage by solvent exchange for the study of hydrate assemblages. *Materials and Structures*, *51*(6), 172. https://doi.org/10.1617/s11527-018-1298-5

Steiner, S., Lothenbach, B., Proske, T., Borgschulte, A., & Winnefeld, F. (2020). Effect of relative humidity on the carbonation rate of portlandite, calcium silicate hydrates and ettringite. *Cement and Concrete Research*, *135*, 106116. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106116

Stepkowska, E. T., Pérez-Rodríguez, J. L., Sayagués, M. J., & Martínez-Blanes, J. M. (2003). Calcite, vaterite and aragonite forming on cement hydration from liquid and gaseous phase. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, *73*(1), 247‑269. https://doi.org/10.1023/A:1025158213560

Sutherland, I. W. (2001). The biofilm matrix – an immobilized but dynamic microbial environment. *Trends in Microbiology*, *9*(5), 222‑227. https://doi.org/10.1016/S0966-842X(01)02012-1

Swapp, S. (2020, février 4). *Scanning Electron Microscopy (SEM)*. The Science Education Resource Center at Carlton College. https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html

Syndicat National du Béton Prêt à l'Emploi, CIMbéton (Centre d'information de l'industrie cimentière), Syndicat National du Pompage du Béton, & Syndicat National des Adjuvants pour Bétons et Mortiers. (2010). *Le Livre Vert du béton prêt à l'emploi en milieu rural*. http://www.snpb.org/documents/documentation_generale/le_livre_vert_du_beton_pret_a_l_emploi_en_milieu_rural

Syndicat National du Béton Prêt à l'Emploi, Syndicat National du Pompage du Béton, Syndicat National des Adjuvants pour Bétons et Mortiers, & CIMbéton. (2011). *Ouvrages durables en milieu rural—Les solutions béton*. https://www.google.fr/search?client=firefox-b&dcr=0&ei=Z_yXWpOJDtDgUta3prgI&q=norme+b%C3%A9ton+m%C3%A9thanisation&oq=norme+b%C3%A9ton+m%C3%A9thanisation&gs_l=psy-ab.3...2963.4483.0.4874.8.7.1.0.0.0.176.643.6j1.7.0....0...1c.1.64.psy-ab..1.0.0....0.J3qqI4HDQ4U

Tai, C. Y., & Chen, F.-B. (1998). Polymorphism of CaCO3, precipitated in a constant-composition environment. *AIChE Journal*, *44*(8), 1790‑1798. https://doi.org/10.1002/aic.690440810

Taylor, H. F. w. (1986). Proposed Structure for Calcium Silicate Hydrate Gel. *Journal of the American Ceramic Society*, *69*(6), 464‑467. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1986.tb07446.x

Taylor, H. F. w. (1997). *Cement Chemistry* (2e édition). London, T. Telford.

Thiery, M. (2005). *Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires : Prise en compte des effets cinétiques et des modifications microstructurales et hydriques* [Thèse]. Ecole Nationale des Ponts et Chaussées.

Thiery, M., Villain, G., Dangla, P., & Platret, G. (2007). Investigation of the carbonation front shape on cementitious materials : Effects of the chemical kinetics. *Cement and Concrete Research*, *37*(7), 1047‑1058. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.04.002

Tortora, G. J., Funke, B. R., & Case, C. L. (2012). *Introduction à la microbiologie* (L. Martin, Trad.; 2ème édition). Pearson.

Toyofuku, M., Inaba, T., Kiyokawa, T., Obana, N., Yawata, Y., & Nomura, N. (2016). Environmental factors that shape biofilm formation. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, *80*(1), 7‑12. https://doi.org/10.1080/09168451.2015.1058701

Uludag-Demirer, S., Demirer, G. N., Frear, C., & Chen, S. (2008). Anaerobic digestion of dairy manure with enhanced ammonia removal. *Journal of Environmental Management*, *86*(1), 193‑200. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2006.12.002

Van Breugel, K. (1991). *Simulation of hydration and formation of structure in hardening cement-based materials*. http://resolver.tudelft.nl/uuid:2f8a3f72-1a25-4aa6-bc25-872df6fa32d4

van Deventer, J. S. J., Provis, J. L., Duxson, P., & Lukey, G. C. (2007). Reaction mechanisms in the geopolymeric conversion of inorganic waste to useful products. *Journal of Hazardous Materials*, *139*(3), 506‑513. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.02.044

Van Rompaey, G. (2006). *Etude de la réactivité des ciments riches en laitier, à basse température et à temps court, sans ajout chloruré* [Thèse]. http://hdl.handle.net/2013/ULB-DIPOT:oai:dipot.ulb.ac.be:2013/210780

Varzina, A., Cizer, Ö., Yu, L., Liu, S., Jacques, D., & Perko, J. (2020). A new concept for pore-scale precipitation-dissolution modelling in a lattice Boltzmann framework – Application to portlandite carbonation. *Applied Geochemistry*, *123*, 104786. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104786

Viéitez, E. R., & Ghosh, S. (1999). Biogasification of solid wastes by two-phase anaerobic fermentation. *Biomass and Bioenergy*, *16*(5), 299‑309. https://doi.org/10.1016/S0961-9534(99)00002-1

Visser, A., Pol, L. W. H., & Lettinga, G. (1996). Competition of methanogenic and sulfidogenic bacteria. *Water Science and Technology*, *33*(3), 99‑110.

Voegel, C. (2017). *Impact biochimique des effluents agricoles et agroindustriels sur les structures/ouvrages en béton dans la filière de valorisation par méthanisation (ou digestion anaérobie)* [Thèse, Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)]. http://www.theses.fr/2017INPT0044

Voegel, C., Bertron, A., & Erable, B. (2015). Biodeterioration of cementitious materials in biogas digester. *Matériaux & Techniques*, *103*(2), 202. https://doi.org/10.1051/mattech/2015023

Voegel, C., Bertron, A., & Erable, B. (2016). Mechanisms of cementitious material deterioration in biogas digester. *Science of The Total Environment*, *571*, 892‑901. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.072

Voegel, C., Durban, N., Bertron, A., Landon, Y., & Erable, B. (2019). Evaluation of microbial proliferation on cementitious materials exposed to biogas systems. *Environmental Technology*, 1‑11. https://doi.org/10.1080/09593330.2019.1567610

Voegel, C., Giroudon, M., Bertron, A., Patapy, C., Peyre Lavigne, M., Verdier, T., & Erable, B. (2019). Cementitious materials in biogas systems : Biodeterioration mechanisms and kinetics in CEM I and CAC based materials. *Cement and Concrete Research*, *124*, 105815. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105815

Vollertsen, J., Nielsen, A. H., Jensen, H. S., Wium-Andersen, T., & Hvitved-Jacobsen, T. (2008). Corrosion of concrete sewers—The kinetics of hydrogen sulfide oxidation. *Science of The Total Environment*, *394*(1), 162‑170. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.01.028

Wang, H., Li, H., & Yan, F. (2005). Synthesis and mechanical properties of metakaolinite-based geopolymer. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *268*(1), 1‑6. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.01.016

Wang, J., Erşan, Y., Boon, N., & Belie, N. (2016). Application of microorganisms in concrete : A promising sustainable strategy to improve concrete durability. *Applied Microbiology and Biotechnology*, *100*. https://doi.org/10.1007/s00253-016-7370-6

Wang, Q., Kuninobu, M., Ogawa, H. I., & Kato, Y. (1999). Degradation of volatile fatty acids in highly efficient anaerobic digestion. *Biomass and Bioenergy*, *16*(6), 407‑416. https://doi.org/10.1016/S0961-9534(99)00016-1

Wang, S.-D., & Scrivener, K. (1995). Hydration products of alkali activated slag cement. *Cement and Concrete Research*, *25*(3), 561‑571. https://doi.org/10.1016/0008-8846(95)00045-E

Ward, A. J., Hobbs, P. J., Holliman, P. J., & Jones, D. L. (2008). Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources. *Bioresource Technology*, *99*(17), 7928‑7940. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.02.044

Watnick, P., & Kolter, R. (2000). Biofilm, City of Microbes. *Journal of Bacteriology*, *182*(10), 2675‑2679. https://doi.org/10.1128/JB.182.10.2675-2679.2000

Weiland, P. (2010). Biogas production : Current state and perspectives. *Applied Microbiology and Biotechnology*, *85*(4), 849‑860. https://doi.org/10.1007/s00253-009-2246-7

Wianglor, K., Sinthupinyo, S., Piyaworapaiboon, M., & Chaipanich, A. (2017). Effect of alkali-activated metakaolin cement on compressive strength of mortars. *Applied Clay Science*, *141*, 272‑279. https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.01.025

Wolf, G., & Günther, C. (2001). Thermophysical Investigations of the Polymorphous Phases of Calcium Carbonate. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, *65*(3), 687‑698. https://doi.org/10.1023/A:1011991124181

Wray, J. L., & Daniels, F. (1956). Precipitation of Calcite and Aragonite. *Journal of the American Chemical Society*, *79*(9), 2031‑2034.

Xu, H., Provis, J. L., Deventer, J. S. J. van, & Krivenko, P. V. (2008). Characterization of Aged Slag Concretes. *Materials Journal*, *105*(2), 131‑139. https://doi.org/10.14359/19753

Xu, H., & Van Deventer, J. S. J. (2000). The geopolymerisation of alumino-silicate minerals. *International Journal of Mineral Processing*, *59*(3), 247‑266. https://doi.org/10.1016/S0301-7516(99)00074-5

Yang, S. T., & Okos, M. R. (1987). Kinetic study and mathematical modeling of methanogenesis of acetate using pure cultures of methanogens. *Biotechnology and Bioengineering*, *30*(5), 661‑667. https://doi.org/10.1002/bit.260300510

Yariv, S. (1985). Study of the adsorption of organic molecules on clay minerals by differential thermal analysis. *Thermochimica Acta*, *88*(1), 49‑68. https://doi.org/10.1016/0040-6031(85)85414-9

Yenigün, O., & Demirel, B. (2013). Ammonia inhibition in anaerobic digestion : A review. *Process Biochemistry*, *48*(5), 901‑911. https://doi.org/10.1016/j.procbio.2013.04.012

Yu, H.-Q., & Fang, H. H. P. (2002a). Acidogenesis of dairy wastewater at various pH levels. *Water Science and Technology*, *45*(10), 201‑206.

Yu, H.-Q., & Fang, H. H. P. (2002b). Acidogenesis of dairy wastewater at various pH levels. *Water Science and Technology*, *45*(10), 201‑206.

Zdanevitch, I., Masselot, G., Collet, S., & Bour, O. (2009). *Étude de la composition du biogaz de méthanisation agricole et des émissions en sortie de moteur de valorisation* (Rapport d'étude DRC-09-94520-13867A). INERIS. http://docplayer.fr/11963261-N-drc-09-94520-13867a-etude-de-la-composition-du-biogaz-de-methanisation-agricole-et-des-emissions-en-sortie-de-moteur-de-valorisation.html

Zhang, Q., Hu, J., & Lee, D.-J. (2016). Biogas from anaerobic digestion processes : Research updates. *Renewable Energy*, *98*, 108‑119. https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.02.029

Zidoune, M. (1996). *Contribution à la connaissance des mécanismes d'entartrage par diverses méthodes électrochimiques* [Thèse, Paris 6]. http://www.theses.fr/1996PA066445

Ziganshin, A. M., Liebetrau, J., Pröter, J., & Kleinsteuber, S. (2013). Microbial community structure and dynamics during anaerobic digestion of various agricultural waste materials. *Applied Microbiology and Biotechnology*, *97*(11), 5161‑5174. https://doi.org/10.1007/s00253-013-4867-0

Zoetemeyer, R. J., Matthijsen, A. J. C. M., Cohen, A., & Boelhouwer, C. (1982). Product inhibition in the acid forming stage of the anaerobic digestion process. *Water Research*, *16*(5), 633‑639. https://doi.org/10.1016/0043-1354(82)90084-7

ANNEXE - REPERCUSSIONS ENVIRONNEMENTALES ET SOCIETALES DE LA METHANISATION

LES VERROUS DE LA METHANISATION

Malgré les nombreux avantages de la méthanisation, le secteur connaît aussi des problèmes et des limites, notamment liés à l'utilisation du digestat en remplacement du lisier pour l'amendement des cultures.

Dégagements gazeux

- Ammoniac

Dans leur expérience, Quideau et al. (2013) ont comparé l'utilisation d'un digestat provenant de lisier de porc, avec le lisier seul. Après la digestion du lisier, le pH avait augmenté, déplaçant l'équilibre NH_4^+/NH_3 et favorisant le dégagement du NH_3 dans l'atmosphère. Cela mène à des pertes d'azote ammoniacal pendant le stockage et l'épandage plus importantes que pour du lisier non digéré. Les conséquences sont à la fois agronomiques – perte de pouvoir fertilisant à court terme, et environnementales – acidification des sols, particules fines qui se dégagent dans l'atmosphère. L'azote organique, responsable du pouvoir fertilisant à long terme (Bareha, 2018), reste lui disponible.

De plus, d'après l'article du 24 janvier 2019 publié dans le quotidien en ligne *Reporterre* (Lallouët-Geffroy, 2019), l'ammoniac du digestat s'oxyde, engendrant du protoxyde d'azote (N_2O) qui est un gaz à effet de serre 300 fois plus puissant que le CO_2 en plus de produire de l'oxyde d'azote et des particules fines.

L'efficacité de l'utilisation de digestat comme fertilisant dépend donc des modalités de gestion de ce dernier, du stockage à l'épandage (Bareha, 2018).

- Méthane

Peu d'informations sont disponibles sur les fuites de méthane sur les digesteurs en France (Lallouët-Geffroy, 2019), cependant dans leur étude, Quideau et al. (2013) ont montré que lors de la phase de stockage, selon le substrat utilisé, le digestat peut émettre plus de CH_4 dans l'atmosphère que le lisier, le CH_4 ayant un potentiel de réchauffement climatique 28 fois supérieur à celui du CO_2.

Pollution des sols

D'après Pourcher et Druilhe (2018), la méthanisation mésophile, fonctionnant à 40°C, a peu d'impact sur les pathogènes, et est donc peu efficace pour éliminer les bactéries résistantes, qui se retrouvent dans le digestat. Il arrive aussi que le digestat soit pollué avec des métaux lourds (cadmium par exemple), des siloxanes (reprotoxiques et perturbateurs endocriniens) ou du plastique (Baïetto, 2019; « Les digestats de la méthanisation », 2019). Ce digestat épandu est consommé par le sol, puis s'infiltre dans les cours d'eau et les nappes phréatiques.

La matière azotée contenue dans le digestat contient peu de carbone puisque ce dernier est en majorité consommé lors de la digestion pour la production de méthane. On dit que l'azote est minéralisé. Sans carbone, le sol et les plantes ont du mal à assimiler l'azote, et le digestat a donc plus tendance à s'infiltrer à travers le sol (Lallouët-Geffroy, 2019). Cette infiltration est d'autant plus importante et rapide dans les zones karstiques, sols calcaires creusés de nombreuses cavités où l'eau rejoint « directement les nappes phréatiques, où nous pompons notre eau potable », souligne Michel Bakalowicz, hydrologue et chercheur au Centre national de la recherche scientifique (CNRS) à la retraite, membre du Conseil scientifique

national pour une méthanisation raisonnée (CSNM). Il continue dans l'article du *Reporterre* (Lallouët-Geffroy, 2019) en expliquant « [qu']une infiltration rapide signifie qu'il n'y a pas de filtration du sol ni de dilution possible ». Dans le journal *Le Monde* (Mandard, 2019), Jean-Louis Lasserre, ingénieur, prévient que l'infiltration du digestat dans le sol pourrait même contaminer les captages d'eau potable. Une eau polluée pourra être traitée en station de potabilisation avant d'arriver dans les robinets, mais tout dépend de la technologie de la station : « un traitement au chlore, comme c'est le cas dans le Lot, ne suffit pas à débarrasser l'eau de ces pathogènes », affirme Liliane Reveillac, radiologue et membre du CSNM.

L'installation de méthanisation de Gramat dans le Lot est un exemple de pollution sanitaire avérée. Dans les alentours, on recense l'extinction d'abeilles par milliers (2 kg de cadavres), de fortes odeurs, une hécatombe parmi les vers de terre. Le CSNM après analyses, confirme « la présence de métaux lourds en grande quantité et aussi des siloxanes parmi lesquels du D4, reprotoxique et considéré comme perturbateur endocrinien » (« Les digestats de la méthanisation », 2019). 4500 hectares sont à terme concernés par l'épandage du digestat provenant de cette installation (Mandard, 2019). Des pollutions ont aussi été signalées à Ombrée d'Anjou (Maine-et-Loire), dans le Cher (site de Plaimpied-Givaudins), dans le Cantal (installation de Sainte-Eulalie) et des effluves nauséabondes se dégagent du méthaniseur d'Etreville (Eure) (Baïetto, 2019). De plus, la présence de bactéries dangereuses pour la santé humaine (clostridium perfringens et entérocoques) a été mise en évidence dans une note de l'Agence nationale de sécurité sanitaire de janvier 2018 sur le digestat d'un méthaniseur du groupe Fonroche (Baïetto, 2019). Enfin, les méthaniseurs industriels utilisant des déchets de l'industrie agro-alimentaire et des boues de station d'épuration, on retrouve des « impuretés » de plastique dans les digestats, qui, si elles doivent respecter une taille et une quantité limitée, peuvent tout de même être épandues sur les sols, comme le souligne Gérard Le Villain (Baïetto, 2019).

Perspectives d'amélioration

L'article du 4 décembre 2019 publié pour *franceinfo* (Baïetto, 2019) se conclut par la présentation de modèles plus vertueux tels que la méthanisation à la ferme avec des intrants 100 % agricoles et locaux. Pour intégrer le mixte énergétique, il est nécessaire d'aller vers une autre méthanisation plus respectueuse de l'environnement et des riverains, d'étudier l'impact du digestat sur les sols, et de réfléchir à l'implantation de chaque installation pour éviter la méthanisation « n'importe où et n'importe comment ».

DIMINUTION DES GAZ A EFFETS DE SERRE

En juillet 2020, *Le Monde* annonçait que les émissions mondiales de méthane n'avaient jamais été aussi élevées (Garric, 2020) : « les émissions du deuxième gaz à effet de serre en termes d'abondance ont augmenté de 9 % entre la période de référence 2000-2006 et 2017, pour atteindre les niveaux les plus élevés jamais enregistrés selon le deuxième bilan mondial du méthane publié mercredi 15 juillet par près de 90 scientifiques de plus de quinze pays, réunis dans le consortium Global Carbon Project ».

Même si la principale cause du réchauffement climatique reste le CO_2 provenant principalement de la combustion d'énergies fossiles, le méthane possède un potentiel réchauffant bien plus élevé que le CO_2 et serait responsable de 23 % du réchauffement climatique (Garric, 2020).

Marielle Saunois, enseignante-chercheuse au Laboratoire des sciences du climat et de l'environnement et coordinatrice de l'étude, affirme dans l'article du *Monde* (Garric, 2020) que « Cette hausse est majoritairement due à l'augmentation des émissions anthropiques (imputables à l'homme), avec une répartition équitable entre le secteur des énergies fossiles et le secteur de l'agriculture et des déchets ».

Dans ce contexte, la méthanisation est un atout pour réduire les émissions de méthane dans l'atmosphère : d'après une étude co-dirigée par GRDF et l'ADEME (2020), cette technologie permet la réduction de gaz à effet de serre dans les secteurs agricoles et de traitement de déchets. En effet, la production de biométhane ou biocarburant émet des gaz à effet de serre principalement lors des étapes de méthanisation et de valorisation du digestat mais elle évite surtout les émissions directes de gaz à effet de serre par les matières organiques (fumier, déchets, …) ainsi que celles liées à la production d'engrais industriels dont la production est très consommatrice en énergie fossile (déméter énergies, s. d.). De plus, la méthanisation permet de réduire les émissions de gaz à effet de serre liées au transport des déchets, qui parcourent une plus faible distance. Un exemple concret d'une installation (projet Méthasec) a établi le bilan global d'émissions nettes du projet à -1262 tonnes équivalent CO_2 (Agricultures & territoires & Chambre d'Agriculture Loir-Et-Cher, 2015). Les résultats de l'étude de GRDF et de l'ADEME (2020) montrent que le contenu carbone du biométhane est ainsi environ 10 fois inférieur à celui du gaz naturel, et comparable aux énergies renouvelables électriques et thermiques.

En Europe, cette meilleure gestion des déchets associée à la baisse de la taille des cheptels et à la réduction de l'exploitation du charbon a déjà permis de diminuer les émissions de CH_4, comme l'explique Marielle Saunois pour *Le Monde* (Garric, 2020). Cette baisse peut être vraiment profitable puisque comme l'indique dans un communiqué, Ben Poulter, scientifique au Goddard Space Flight Center de la NASA, « Comme ce gaz a une courte durée de vie dans l'atmosphère, nous verrions des avantages climatiques rapides dans notre lutte pour atteindre la neutralité carbone ».

LISTE DES FIGURES

Figure I - 1 : Evolution du nombre d'unités de biogaz en Europe (European Biogas Association, 2020) . 23
Figure I - 2 : Evolution du nombre d'unités de biogaz en France (gauche) et du nombre d'unités par secteur en 2016 (droite) (European Biogas Association, 2017) 24
Figure I - 3 : Schéma simplifié des principales étapes de la méthanisation (Hillion, 2017) 25
Figure I - 4 : Relation entre le pH, les bicarbonates ($CaCO_3$) et le CO_2 dans la phase gazeuse (Sawyer et al., 2002)..... 30
Figure I - 5 : Effet de la température sur le taux de croissance des méthanogènes (Lettinga et al., 2001) 31
Figure I - 6 : Cycle de formation d'un biofilm (1) Pré-conditionnement puis adhésion réversible, (2) Ancrage à la surface, (3) Micro colonie , (4) Maturation, (5) Détachement (Toyofuku et al., 2016)..... 33
Figure I - 7 : Composition des ciments courants d'après la norme NF EN 197 (AFNOR, 2012)..... 39
Figure I - 8 : Réactions d'hydratation de l'aluminate monocalcique (Scrivener et al., 1999) 48
Figure I - 9 : Représentation schématique du développement des résistances pour des ciments alumineux avec un ratio E/C d'environ 0,4 (Scrivener et al., 1999)..... 49
Figure I - 10 : Répartition de la taille des pores d'une pâte de Ciment Fondu de rapport E/C=0,40 (Fryda et al., 2008)..... 50
Figure I - 11 : Structure semi-schématique pour les polymères polysialates proposée par Barbosa et al. (2000) 52
Figure I - 12 : Modèle conceptuel de la géopolymérisation (Duxson et al., 2007) 53
Figure I - 13 : Analyse par Diffraction au rayon-X du métakaolin par calcination flash avec quantification des phases Rietveld (% massique) (Pouhet, 2015)..... 54
Figure I - 14 : Origines des composés du géopolymères (Pouhet, 2015)..... 55
Figure I - 15 : Résistance mécanique en compression de mortiers de MKAA à 7 jours, avec E/L le rapport eau/liant (Pouhet, 2015) – a) en fonction de différents ratios molaires SiO_2/Al_2O_3 – b) en fonction de différents rapports molaires Na_2O/Al_2O_3 (avec SiO_2/Al_2O_3 = 3,6 et un rapport métakaolin/sable=0,33) – c) en fonction de différents rapports molaires H_2O/Na_2O (avec SiO_2/Al_2O_3 = 3,6 et un rapport métakaolin/sable=0,33)..... 55
Figure I - 16 : Comparaison de (a) l'intrusion cumulée par analyse MIP et de (b) la distribution de la taille des pores du géopolymère (MKAA) et d'une pâte de ciment CEM I 52,5 (Pouhet, 2015)..... 56
Figure I - 17 : Développement des résistances en compression de mortiers de laitier activé (Shi, 1996) 59
Figure I - 18 : Milieu complexe et multi-composants de la méthanisation comprenant des agents identifiés comme pouvant être agressifs pour la structure en béton, adapté de Voegel et al. (2019)..... 60
Figure I - 19 : Observation au microscope de la section droite d'une éprouvette de pâte de ciment CEM I 52,5 R après immersion pendant 4 semaines dans la solution agressive (0,28 M) (Bertron, 2004)..... 63
Figure I - 20 : Composition chimique en oxydes par microsonde électronique d'une pâte de CEM I après immersion pendant 4 semaines dans la solution agressive (0,28 M) en fonction de la distance par rapport à la surface (Bertron, 2004)..... 64
Figure I - 21 : Analyses minéralogiques par diffraction de rayons X des 5 zones de la pâte CEM I après 9 semaines d'immersion dans la solution agressive d'acides organiques et de l'échantillon témoin (Bertron, 2004)..... 65
Figure I - 22 : Fractions molaires des espèces H_2CO_3, HCO_3^- et CO_3^{2-} en fonction du pH (à 20°C et à l'équilibre) (Voegel, 2017) 67
Figure I - 23 : Identification du CO_2 agressif pour la matrice cimentaire dans les solutions (Escadeillas, 2017; Escadeillas & Hornain, 2008)..... 68

Figure I - 24 : Diagramme de Tillmans adapté par Escadeillas & Hornain (2008) 69
Figure I - 25 : Représentation schématique des bioréacteurs de digestion anaérobie placés sur un plateau magnétique et laissés dans une étuve à 37°C (Voegel et al., 2016)..... 72
Figure I - 26 : Evolution du pH, de la concentration en acides organiques et de la concentration en ammonium pour un cycle de digestion anaérobie (Voegel et al., 2016; Voegel, Giroudon, et al., 2019) 73
Figure I - 27 : Profil de composition chimique d'une pâte de ciment Portland immergée dans un biodéchet en conditions de digestion anaérobie pendant 4 semaines en fonction de la distance à la surface en contact avec le milieu (analyses à la microsonde électronique) et analyses au MEB d'une section polie en mode électrons rétrodiffusés (Voegel et al., 2016) 74
Figure I - 28 : Coupes transversales de pâte de ciment durcie altérée après 4 semaines d'exposition dans les colonnes: (a) sans cellule E. coli; (b) avec cellules E. coli; (c) d'acide organique synthétique (Magniont et al., 2011)..... 76
Figure I - 29 : Courbe de solubilité de l'alumine hydratée AH_3 en fonction du pH (Fryda et al., 2008).... 81

Figure II - 1 : Graphes de répartition porale des différentes pâtes de ciment utilisées dans l'étude : CEM I, CEM III, CAC, MKAA et AAS..... 100
Figure II - 2 : Bioréacteurs utilisés pour les expériences 101
Figure II - 3 : Schéma de la préparation des échantillons pour les observations microscopiques et microanalyses chimiques du solide 105
Figure II - 4 : Représentation schématique synthèse du protocole expérimental pour l'étude de l'interaction entre l'environnement de la digestion anaérobie et les matériaux cimentaires, adapté de Giroudon et al. (2021) 108
Figure II - 5 : Bacs contenant les solutions à base d'acide acétique, de nitrate d'ammonium et de bicarbonate de sodium et les échantillons de pâtes de CEM I 111
Figure II - 6 : Echantillons sortis des solutions agressives au terme de l'expérience pour être pesés et analysés 111
Figure II - 7 : Caractéristiques granulométriques (courbe granulométrique et répartition des grains en fonction de leur taille) de la pâte de CEM I après broyage à 80 µm 112
Figure II - 8 : Dispositif expérimental pour l'étude de la dégradation de poudre de pâte de CEM I par une solution d'acide acétique 113

Figure III - 1 : Production totale de CH_4 ($NmL.g^{-1}$ de fumier bovin) à la fin de chaque cycle et production cumulée totale à la fin de l'expérience (Total)..... 122
Figure III - 2 : Evolution du pH dans les bioréacteurs pendant les cinq cycles de digestion anaérobie – fumier bovin 124
Figure III - 3 : Evolution de la concentration totale en acides dans les bioréacteurs durant les cinq cycles de digestion anaérobie – fumier bovin 125
Figure III - 4 : Concentration en ammonium dans le milieu au cours de la digestion dans les différents bioréacteurs – fumier bovin 129
Figure III - 5 : Variation dans le temps de l'indice de saturation de la struvite dans la phase liquide des bioréacteurs contenant le CEM I et le MKAA – fumier bovin 132
Figure III - 6 : Montage expérimental pour l'évaluation de l'interaction entre le MKAA et le cation NH_4^+ 134

Figure III - 7 : Evolution du pH en fonction du temps et distribution dans le temps des prélèvements liquides : (a) dans les deux réacteurs doublons pour un ajout de 1 mL de HNO_3 et (b) dans la solution de l'expérience supplémentaire pour un ajout de 350 µl de HNO_3 134
Figure III - 8 : Courbe tendance et données expérimentales des concentrations en ammonium des prélèvements liquides en fonction du pH, en $mg.L^{-1}$, et taux d'adsorption/absorption associé (% massique) 135
Figure III - 9 : Analyse thermogravimétrie différentielle de la poudre MKAA témoin et de la poudre de l'expérience (poudre MKAA – NH_4^+) ; les pics principaux sont identifiés 135
Figure III - 10 : Analyse FTIR de la poudre MKAA témoin et de la poudre de l'expérience (poudre MKAA – NH_4^+) ; les pics principaux sont identifiés 136
Figure III - 11 : Analyses RMN de la poudre MKAA témoin et de la poudre de l'expérience (poudre MKAA – NH_4^+) : (a) ^{27}Al, (b) ^{29}Si et (c) ^{1}H ; les pics principaux sont identifiés 137
Figure III - 12 : Production totale de CH_4 ($NmL.g^{-1}$ de brisure de maïs) à la fin de chaque cycle et production cumulée totale à la fin de l'expérience (Total) 140
Figure III - 13 : Evolution du pH dans les bioréacteurs témoins et contenant les pâtes de CEM I, CEM III, CAC et MKAA pendant les cinq cycles de digestion anaérobie – brisure de maïs 141
Figure III - 14 : Evolution de la concentration totale en acides dans les bioréacteurs témoins et contenant les pâtes de CEM I, CEM III, CAC et MKAA durant les cinq cycles de digestion anaérobie – brisure de maïs 142
Figure III - 15 : Evolution du pH et de la concentration totale en acides dans les bioréacteurs contenant les pâtes d'AAS pendant les cinq cycles de digestion anaérobie – brisure de maïs 143
Figure III - 16 : Concentration en ammonium dans le milieu au cours de la digestion dans les bioréacteurs témoins et ceux contenant les pâtes de CEM I, CEM III, CAC, MKAA et AAS – brisure de maïs 146
Figure III - 17 : Carte d'abondance des échantillons séquencés – d'après Perez (2021) 149
Figure III - 18 : Représentation graphique des différents échantillons en fonction des composantes principales (CP) – d'après Perez (2021). Biofilm faible = biofilm faiblement adhéré ; Biofilm fort = biofilm fortement adhéré 150

Figure IV - 1 : Répartition porale des différentes pâtes de ciment utilisées dans l'étude : CEM I, CEM III, CAC, MKAA et AAS 161
Figure IV - 2 : (a) Photographie et (b) schéma représentatifs du dispositif expérimental d'exposition des matériaux à des conditions de digestion anaérobie en laboratoire 162
Figure IV - 3 : Localisation des tranches utilisées pour les analyses microstructurales, chimiques et minéralogiques au cours des expériences 163
Figure IV - 4 : Echantillons de matériaux avant insertion dans la brisure de maïs en digestion – de gauche à droite : pâtes de CEM I, CEM III, CAC, MKAA et AAS 165
Figure IV - 5 : Echantillons de matériaux après le deuxième cycle et le cinquième cycle de digestion de fumier bovin 166
Figure IV - 6 : Observations des différentes pâtes par microscopie électronique à balayage en mode électrons rétrodiffusés, après les troisième et cinquième cycles de l'expérience avec fumier bovin – la surface en contact avec le déchet en digestion est en haut de l'image et le cœur de l'échantillon en bas 167
Figure IV - 7 : Echantillons de matériaux après le deuxième cycle et le cinquième cycle de digestion de brisure de maïs 168
Figure IV - 8 : Observations à faibles grossissements des différentes pâtes par microscopie électronique à balayage en mode électrons rétrodiffusés, après les troisième et cinquième cycles de l'expérience avec

brisure de maïs. La surface en contact avec le déchet en digestion est en haut de l'image et le cœur de l'échantillon en bas. Les images après le 3ème cycle et le 5ème cycle ne sont pas à la même échelle..... 169
Figure IV - 9 : Observations à fort grossissement des différentes pâtes par microscopie électronique à balayage en mode électrons rétrodiffusés, après les troisième et cinquième cycles de l'expérience avec brisure de maïs – la surface en contact avec le déchet en digestion est en haut de l'image et le cœur de l'échantillon en bas..... 170
Figure IV - 10 : (a) Profils de composition chimique en fonction de la distance à la surface (EPMA) et observations MEB des sections polies en mode BSE & (b) analyses minéralogiques des pâtes de CEM I et CEM III à moyen terme – fumier bovin 172
Figure IV - 11 : (a) Profils de composition chimique en fonction de la distance à la surface (EPMA) et observations MEB des sections polies en mode BSE & (b) analyses minéralogiques des pâtes de CEM I et CEM III à la fin de l'expérience – fumier bovin..... 174
Figure IV - 12 : Nodules enrichis en magnésium dans la pâte de CEM III après le premier et le cinquième cycle de digestion – fumier bovin..... 176
Figure IV - 13 : (a) Profils de composition chimique en fonction de la distance à la surface (EPMA) et observation MEB de la section polie en mode BSE & (b) analyses minéralogiques de la pâte de CAC à moyen terme – fumier bovin..... 177
Figure IV - 14 : (a) Profils de composition chimique en fonction de la distance à la surface (EPMA) et observation MEB de la section polie en mode BSE & (b) analyses minéralogiques de la pâte de CAC à la fin de l'expérience – fumier bovin..... 177
Figure IV - 15 : Profils de composition chimique en fonction de la distance à la surface (EPMA), observations MEB des sections polies en mode BSE et évolution de la teneur en Na_2O et K_2O (EPMA) à moyen terme et en fin d'expérience & analyses minéralogiques de la pâte de MKAA à la fin de l'expérience – fumier bovin 178
Figure IV - 16 : (a) Profils de composition chimique en fonction de la distance à la surface (EPMA) et observation MEB de la section polie en mode BSE & (b) analyses minéralogiques de la pâte de CEM I à moyen terme – brisure de maïs 180
Figure IV - 17 : (a) Profils de composition chimique en fonction de la distance à la surface (EPMA) et observation MEB de la section polie en mode BSE & (b) analyses minéralogiques de la pâte de CEM I à la fin de l'expérience – brisure de maïs 181
Figure IV - 18 : (a) Profils de composition chimique en fonction de la distance à la surface (EPMA) et observation MEB de la section polie en mode BSE & (b) analyses minéralogiques de la pâte de CEM III à moyen terme – brisure de maïs 182
Figure IV - 19 : (a) Profils de composition chimique en fonction de la distance à la surface (EPMA) et observation MEB de la section polie en mode BSE & (b) analyses minéralogiques de la pâte de CEM III à la fin de l'expérience – brisure de maïs..... 183
Figure IV - 20 : Nodules enrichis en magnésium dans la pâte de CEM III après le premier et le deuxième cycle de digestion – brisure de maïs 183
Figure IV - 21 : (a) Profils de composition chimique en fonction de la distance à la surface (EPMA), observation MEB de la section polie en mode BSE et évolution de la teneur en Na_2O et K_2O (EPMA) & (b) analyses minéralogiques de la pâte d'AAS à moyen terme – brisure de maïs..... 185
Figure IV - 22 : (a) Profils de composition chimique en fonction de la distance à la surface (EPMA), observation MEB de la section polie en mode BSE et évolution de la teneur en Na_2O et K_2O (EPMA) & (b) analyses minéralogiques de la pâte d'AAS en fin d'expérience – brisure de maïs 186

Figure IV - 23 : (a) Profils de composition chimique en fonction de la distance à la surface (EPMA) et observation MEB de la section polie en mode BSE & (b) analyses minéralogiques de la pâte de CAC à moyen terme – brisure de maïs 187
Figure IV - 24 : (a) Profils de composition chimique en fonction de la distance à la surface (EPMA) et observation MEB de la section polie en mode BSE & (b) analyses minéralogiques de la pâte de CAC à la fin de l'expérience – brisure de maïs 187
Figure IV - 25 : Profils de composition chimique en fonction de la distance à la surface (EPMA), observations MEB des sections polies en mode BSE et évolutions de la teneur en Na_2O et K_2O (EPMA) à moyen terme et en fin d'expérience pour la pâte de MKAA – brisure de maïs..... 188
Figure IV - 26 : Synthèse des modifications chimiques et minéralogiques des pâtes de CEM I, CEM III, CAC et MKAA après 3 et 5 cycles de digestion anaérobie de fumier bovin – Ett : ettringite ; Ca : calcite ; Va : vatérite ; Ar : aragonite ; Br : brownmillerite – Caractères gras : intensification du signal DRX en comparaison avec la zone plus profonde ; Parenthèses : intensité du signal DRX faible en comparaison avec les phases principale 192
Figure IV - 27 : Synthèse des modifications chimiques et minéralogiques des pâtes de CEM I, CEM III, CAC, AAS et MKAA après 3 et 5 cycles de digestion anaérobie de brisure de maïs – Ett : ettringite ; Ca : calcite ; Va : vatérite ; Ar : aragonite ; Br : brownmillerite ; Ht : hydrotalcite ; To : tobermorite – Caractères gras : intensification du signal DRX en comparaison avec la zone plus profonde ; Parenthèses : intensité du signal DRX faible en comparaison avec les phases principales 193

Figure V - 1 : Échéances de pesées et d'analyses du solide et répartition des échantillons pour un bac de solution..... 212
Figure V - 2 : Evolutions du pH des solutions en fonction du temps d'immersion – CEM I 213
Figure V - 3 : Pertes de masse des pâtes de CEM I en fonction du temps d'immersion..... 213
Figure V - 4 : Concentrations cumulées des éléments lixiviés en solution : Ca, Si, Fe, SO_4^{2-}, Al, K, Na – CEM I..... 215
Figure V - 5 : (A) Aspect visuel de la surface des échantillons en fin d'expérience et (B) aspect visuel des tranches des échantillons AA+NA et AA+BS+NA en fin d'expérience..... 216
Figure V - 6 : Evolutions de la profondeur dégradée des échantillons (MEB) au cours du temps en fonction de la solution agressive 219
Figure V - 7 : Profils de composition chimique en fonction de la distance à la surface (analyses EPMA) de la pâte de CEM I immergée dans la solution AA (0,30 $mol.L^{-1}$) pendant 16 semaines..... 220
Figure V - 8 : Profils de composition chimique en fonction de la distance à la surface (analyses EPMA) de la pâte de CEM I immergée dans la solution NA (0,0444 $mol.L^{-1}$) pendant 16 semaines 221
Figure V - 9 : Profils de composition chimique en fonction de la distance à la surface (analyses EPMA) de la pâte de CEM I immergée dans la solution BS (0,2429 $mol.L^{-1}$) pendant 4 semaines 222
Figure V - 10 : Profils de composition chimique en fonction de la distance à la surface (analyses EPMA) de la pâte de CEM I immergée dans la solution AA+NA (0,30 $mol.L^{-1}$ d'acide acétique et 0,0444 $mol.L^{-1}$ de nitrate d'ammonium) pendant 18 semaines..... 222
Figure V - 11 : Profil de composition chimique en fonction de la distance à la surface (analyses EPMA) de la pâte de CEM I immergée dans la solution AA+BS (0,30 $mol.L^{-1}$ d'acide acétique et 0,2429 $mol.L^{-1}$ de bicarbonate de sodium) pendant 16 semaines..... 223
Figure V - 12 : Profils de composition chimique en fonction de la distance à la surface (analyses EPMA) de la pâte de CEM I immergée dans la solution AA+BS+NA (0,30 $mol.L^{-1}$ d'acide acétique, 0,2429 $mol.L^{-1}$ de bicarbonate de sodium et 0,0444 $mol.L^{-1}$ de nitrate d'ammonium) pendant 18 semaines 224

Figure V - 13 : Diffractogrammes de rayons X d'une pâte de CEM I immergée dans la solution AA pendant 16 semaines en fonction de la profondeur 225
Figure V - 14 : Diffractogrammes de rayons X d'une pâte de CEM I immergée dans la solution NA pendant 16 semaines en fonction de la profondeur 226
Figure V - 15 : Diffractogrammes de rayons X d'une pâte de CEM I immergée dans la solution BS pendant 16 semaines en fonction de la profondeur 227
Figure V - 16 : Diffractogrammes de rayons X d'une pâte de CEM I immergée dans la solution AA+NA pendant 4 semaines en fonction de la profondeur 228
Figure V - 17 : Diffractogrammes de rayons X d'une pâte de CEM I immergée dans la solution AA+BS pendant 16 semaines en fonction de la profondeur 229
Figure V - 18 : Diffractogrammes de rayons X d'une pâte de CEM I immergée dans la solution AA+BS+NA pendant 18 semaines en fonction de la profondeur 230
Figure V - 19 : Images MEB et cartographies semi-quantitatives EDS de l'aluminium (Al), du soufre (S), du silicium (Si), du calcium (Ca), du potassium (K) et du sodium (Na) de la pâte de CEM I immergée dans la solution AA pendant 16 semaines 231
Figure V - 20 : Evolutions du pH des solutions en fonction du temps d'immersion - MKAA 236
Figure V - 21 : Concentrations cumulées des éléments lixiviés en solution : Si, Fe, Al, K, Na – MKAA 237
Figure V - 22 : Images MEB d'échantillons de pâte de MKAA immergés dans les différentes solutions agressives à la fin de l'expérience 238
Figure V - 23 : Echantillon de MKAA après 15 semaines d'immersion dans la solution AA 238
Figure V - 24 : Profils de composition chimique en fonction de la distance à la surface (analyses EPMA) de la pâte de MKAA immergée dans la solution AA (0,30 mol.L^{-1}) pendant 15 semaines 239
Figure V - 25 : Profils de composition chimique en fonction de la distance à la surface (analyses EPMA) de la pâte de MKAA immergée dans la solution NA (0,0444 mol.L^{-1}) pendant 15 semaines 240
Figure V - 26 : Profils de composition chimique en fonction de la distance à la surface (analyses EPMA) de la pâte de MKAA immergée dans la solution BS (0,2429 mol.L^{-1}) pendant 15 semaines 240
Figure V - 27 : Profils de composition chimique en fonction de la distance à la surface (analyses EPMA) de la pâte de MKAA immergée dans la solution AA+BS (0,030 mol.L^{-1} d'acide acétique et 0,2429 mol.L^{-1} de bicarbonate de sodium) pendant 15 semaines 241
Figure V - 28 : Image MEB et cartographies semi-quantitatives EDS de l'aluminium (Al), du silicium (Si) et du sodium (Na) de la pâte de MKAA immergée dans la solution AA+BS pendant 15 semaines 243
Figure V - 29 : Schéma du dispositif expérimental de l'exposition de pâte de CEM I broyée à une solution d'acide acétique 246
Figure V - 30 : Données expérimentales de concentration en calcium (A), en silicium, aluminium et fer (B), en sulfates et en magnésium (C) et valeurs du pH à l'équilibre (D) pour chaque ajout pour les deux expériences avec la solution d'acide acétique (0,28 mol.L^{-1}) 248
Figure V - 31 : Composition des solutions calculées par rapport aux données expérimentales en fonction de la base de données de De Windt (2015) et de la base de données [B] de cette étude. (A) valeurs de pH, concentrations en calcium (B), aluminium (C), silicium (D), magnésium (E) et sulfates (F) calculées à l'équilibre avec la fraction solide ((G) et (H)) pour chaque ajout (Roosz et al., 2021) 249
Figure V - 32 : Diffractogrammes de rayons X de la poudre de CEM I brute et après les ajouts 12, 15 et 50 (Roosz et al., 2021) 251
Figure V - 33 : (A) RMN ^{29}Si et (B) RMN ^{27}Al de la poudre de CEM I brute et après les ajouts 4, 10, 12, 15, 25 et 50 (Roosz et al., 2021) 251
Figure V - 34 : Composition des solutions calculées par rapport aux données expérimentales en fonction de la base de données [C] de cette étude. (A) valeurs de pH, concentrations en calcium (B), aluminium

(C), silicium (D), magnésium (E) et sulfates (F) calculées à l'équilibre avec la fraction solide (G) pour chaque ajout (Roosz et al., 2021) 253
Figure V - 35 : Données expérimentales de concentration en calcium (A), en silicium et magnésium (B), en aluminium et fer (C) et valeurs du pH à l'équilibre (D) pour chaque ajout pour l'expérience avec la solution de nitrate d'ammonium (0,0444 mol.L^{-1}) 254
Figure V - 36 : Composition des solutions calculées par rapport aux données expérimentales en fonction des bases de données de cette étude. (A) valeurs de pH, concentrations en calcium (B), aluminium (C), silicium (D) et magnésium (E) calculées à l'équilibre avec la fraction solide (F) pour chaque ajout 256

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I - 1 : Concentrations maximales en $mg.L^{-1}$ ($mmol.L^{-1}$) en acides organiques relevées pendant la digestion anaérobie de différents substrats (n.r. = non renseigné) (Breure & van Andel, 1984; Cohen et al., 1979; Hill & Holmberg, 1988; Lata et al., 2002; Parawira et al., 2004; Viéitez & Ghosh, 1999; Voegel et al., 2016; Q. Wang et al., 1999) 34
Tableau I - 2 : Notation cimentaire des oxydes présents dans les matériaux cimentaires 38
Tableau I - 3 : Données chimiques pour une sélection de ciments Portland (Hewlett, 2003) 40
Tableau I - 4 : Gammes typiques de compositions chimiques de laitiers granulés de haut fourneau produits dans le monde et dans des régions spécifiques (Matthes et al., 2018) 44
Tableau I - 5 : Stœchiométrie des C-S-H formés par l'hydratation (Richardson & Groves, 1992) 45
Tableau I - 6 : Intervalles des compositions des ciments alumineux les plus répandus en France (Bertron, 2004; Scrivener et al., 1999) 47
Tableau I - 7 : Composition chimique du métakaolin (% massique) (Pouhet, 2015) 54
Tableau I - 8 : Ratio molaire, composition massique et gravité spécifique de la solution de silicate de sodium (Pouhet, 2015) 54
Tableau I - 9 : Quantification Rietveld des composés cristallisés du métakaolin seul et du géopolymère (MKAA), en pourcentages massiques (Pouhet, 2015) 55
Tableau I - 10 : Synthèse des compositions des différents matériaux étudiés 59
Tableau I - 11 : Formule chimique et pKa des différents acides organiques de la méthanisation, d'après Bertron (2004) 62
Tableau I - 12 : Réaction théorique de certains hydrates du ciment avec l'acide acétique (Bensted, 1993) 62
Tableau I - 13 : Valeurs limites pour les classes d'exposition pour les solutions et les gaz d'après le fascicule FD P 18-011 (AFNOR, 2016b) 86
Tableau I - 14 : Recommandations relatives aux valeurs limites pour la composition et les propriétés du béton exposé à des environnements chimiques agressifs applicables en France d'après la norme EN 206/CN (AFNOR, 2014b) 88
Tableau I - 15 : Choix du ciment pour des milieux acides chimiquement agressifs d'après le guide français de prescription T47 édité par CIMbéton (2009) et en conformité avec le fascicule FD P 18-011 (AFNOR, 2016b), les normes NF EN 197-1 (AFNOR, 2012), NF P 15-317 (AFNOR, 2006b, p. 317), NF P 15-319 (AFNOR, 2014a) et NF EN 14647 (AFNOR, 2006c) 89

Tableau II - 1 : Compositions chimiques et surfaces spécifiques Blaine des liants utilisés (hors formulation AAS ECOCEM) 97
Tableau II - 2 : Résistance en compression et en flexion des différents liants utilisés dans ces travaux de thèse 99
Tableau II - 3 : Porosités accessible à l'eau et accessible au mercure des différentes pâtes de ciment de l'étude 99
Tableau II - 4 : Phases cimentaires sélectionnées pour les différents calculs. [A] sont les données utilisées dans De Windt et al. (2015), et [B] et [C] correspondent aux données utilisées dans ce travail en prenant en considération ou non le gel silico-alumineux. Toutes les phases sont extraites de la base de données Thermoddem. 114

Tableau III - 1 : Notations des matériaux et des bioréacteurs qui les contiennent 120

Tableau III - 2 : Quantités de substrat et d'inoculum ajoutées au cours des campagnes d'essais en laboratoire 121
Tableau III - 3 : Durée des cycles et température des bioréacteurs – fumier bovin 122
Tableau III - 4 : Composition de la phase gaz (N_2, CH_4, CO_2) à la fin de chaque cycle (% volumique) 123
Tableau III - 5 : Concentration en ions Na^+, K^+, PO_4^{3-}, Mg^{2+} et Ca^{2+} ($mg.L^{-1}$) dans la phase liquide des bioréacteurs au début de chaque cycle – fumier bovin 128
Tableau III - 6 : Teneur en carbone inorganique total de la fraction liquide de bioréacteurs à la fin de chaque cycle – fumier bovin 130
Tableau III - 7 : Durée des cycles et température des bioréacteurs – brisure de maïs, contenant les pâtes de CEM I, CEM III, CAC et MKAA 139
Tableau III - 8 : Durée des cycles et température des bioréacteurs – brisure de maïs, contenant les pâtes d'AAS 139
Tableau III - 9 : Concentration en ions Na^+, K^+, PO_4^{3-} Mg^{2+} et Ca^{2+} ($mg.L^{-1}$) dans la phase liquide des bioréacteurs au début de chaque cycle – brisure de maïs – les cases grisées correspondent à un appareil d'analyse différent 144
Tableau III - 10 : Teneur en carbone inorganique total de la fraction liquide de bioréacteurs au début et à la fin de chaque cycle – brisure de maïs 147
Tableau III - 11 : Caractéristiques physico-chimiques du milieu liquide de la digestion anaérobie en présence de pâtes de ciment pour différents substrats 154

Tableau IV - 1 : Notations des pâtes de ciment et des bioréacteurs qui les contiennent, porosité à l'eau des pâtes de ciment (AFNOR, 2010) 161
Tableau IV - 2 : Synthèse des conditions agressives identifiées lors de la digestion de fumier bovin et de la brisure de maïs, en présence des matériaux de l'étude 163
Tableau IV - 3 : Extrait du Tableau 1 du fascicule de recommandations FD P 18-011 (AFNOR, 2016a) . 164
Tableau IV - 4 : Profondeurs modifiées d'après les analyses des modifications chimiques des pâtes de CEM I, CEM III, AAS, CAC et MKAA (EPMA), pour la digestion du fumier bovin et de la brisure de maïs 191

Tableau V - 1 : Composition chimique des matériaux de l'étude 210
Tableau V - 2 : Images MEB d'échantillons de pâte de CEM I immergés dans les différentes solutions agressives après 4 semaines, 10 semaines et à la fin de l'expérience (16 ou 18 semaines) 217
Tableau V - 3 : Composition chimique du matériau de l'étude – CEM I 245
Tableau V - 4 : Résultats des déconvolutions réalisées sur les spectres RMN ^{29}Si et ^{27}Al 252

EVALUATION DES INTERACTIONS ENTRE BIODECHETS EN DIGESTION ANAEROBIE ET MATERIAUX CIMENTAIRES A BASE DE DIFFERENTS LIANTS EN VUE D'UNE MEILLEURE DURABILITE DES STRUCTURES DE METHANISATION

Par Marie Giroudon.

Thèse de doctorat spécialité Génie Civil, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse.

Résumé

La méthanisation, ou digestion anaérobie, permet la transformation de la matière organique en biogaz. Dans le contexte actuel de transition écologique vers des énergies renouvelables et de diminution des émissions de gaz à effet de serre, le développement de la filière est plébiscité en Europe et le secteur est en pleine croissance. A l'échelle industrielle, ce bioprocédé est mis en œuvre dans des structures en béton qui sont en contact direct avec les biodéchets en digestion et subissent des phénomènes de biodétérioration. En effet, le milieu liquide contient une grande variété de métabolites produits lors de la digestion (acides gras volatils, NH_4^+, CO_2 dissous) dont les concentrations peuvent atteindre plusieurs grammes par litre, ainsi que les microorganismes eux-mêmes, colonisant la surface du béton sous forme de biofilm.

Cette thèse, réalisée dans le cadre du projet ANR BIBENdOM, visait à (i) analyser les mécanismes d'interactions biogéochimiques entre les matériaux cimentaires constitués à partir de différents types de liants, le biodéchet en digestion, et le biofilm dans le milieu de la méthanisation et (ii) apporter une compréhension approfondie expérimentale et numérique des mécanismes d'altération des matériaux cimentaires et cela afin de tendre vers la prédiction de la durabilité du béton dans ces environnements complexes et variables.

Le travail expérimental a été mené d'une part sur des milieux complets en laboratoire et a mis en évidence des mécanismes d'interactions à échelle locale entre un panel de matériaux (pâtes à base de CEM I, CEM III/B, CAC, métakaolin alcali-activé et laitier alcali-activé) et deux substrats en digestion (fumier bovin et brisure de maïs) permettant de faire varier la composition et l'agressivité du milieu vis-à-vis des matériaux (durant 5 cycles de digestion, soit environ 6 mois par expérience). Le processus de digestion anaérobie a été suivi et analysé en termes de composition du milieu liquide et production de biogaz, de populations microbiennes et de modifications microstructurales, chimiques et minéralogiques des matériaux. D'autre part, les actions individuelles et effets combinés des composés chimiques métabolisés lors de la digestion ont été finement étudiés afin de caractériser les cinétiques et équilibres thermodynamiques régissant les dégradations, et cela en vue de proposer un modèle tendant vers la prédiction de la détérioration dans des milieux de compositions variées. Pour cela, les solutions agressives ont été analysées (concentrations en cations et anions) au cours du temps et les dégradations des matériaux cimentaires ont été caractérisées (suivi de masse, modifications structurales, minéralogiques et chimiques).

Le travail a permis de démontrer que la présence des matériaux en phase liquide n'impacte le processus de digestion que sur le court terme et à l'échelle locale uniquement. L'utilisation des substrats d'origine agricole a engendré des milieux riches en CO_2 dissous (1000 – 2000 $mg.L^{-1}$) et favorisé les phénomènes de carbonatation des matériaux, qui semblent jouer un rôle majeur dans les mécanismes de détérioration des ciments à base de Portland, devant ceux des autres métabolites (acides organiques, ammonium, sels de phosphate…). Parmi les matériaux utilisés, le métakaolin alcali-activé se démarque par son très bon comportement et sa faible dégradation. C'est aussi le matériau ayant eu le plus d'impact sur la digestion, en termes de composition du milieu (NH_4^+), de cinétiques de digestion et de pH ainsi que de populations microbiennes développées. Enfin, les expériences menées sur les métabolites chimiques seuls ont permis le développement d'un modèle thermodynamique appliqué aux interactions entre les pâtes de ciment et les agents agressifs permettant de prédire l'évolution chimique de la phase solide au cours de la dégradation et en fonction du métabolite étudié.

Mots-clefs : méthanisation, matériaux cimentaires, biodétérioration, acides organiques, ammonium, carbonatation