



Biodétérioration des ciments Portland et sulfoalumineux dans les réseaux d'assainissement urbains

Awa Yasmina Faridha Sawadogo

► To cite this version:

Awa Yasmina Faridha Sawadogo. Biodétérioration des ciments Portland et sulfoalumineux dans les réseaux d'assainissement urbains. Matériaux. Université de Lorraine, 2021. Français. NNT : 2021LORR0146 . tel-03418738

HAL Id: tel-03418738

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-03418738>

Submitted on 8 Nov 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.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

École doctorale Chimie – Mécanique – Matériaux – Physique

Thèse

Docteur de l'Université de Lorraine

Mention : « Sciences des matériaux »

Par : Awa Y. F. SAWADOGO

Biodétérioration des ciments Portland et sulfoalumineux dans
les réseaux d'assainissement urbains

Thèse soutenue publiquement le 27 septembre 2021 à Villers lès Nancy devant le
jury suivant :

Rapporteurs :

Eric GARCIA-DIAZ
Ali-Nordine LEKLOU

Professeur des Universités – IMT Mines d'Alès
Professeur des Universités – Université de Nantes, IUT Saint-Nazaire

Examineurs :

Essia BELHAJ
Sandrine BRAYMAND
Christophe RAPIN
André LECOMTE
Sébastien ROUX

Maître de Conférences – INSA Strasbourg
Maître de Conférences – Université de Strasbourg
Professeur des Universités – Université de Lorraine
Professeur des Universités – Université de Lorraine (**directeur de thèse**)
Maître de Conférences – Université de Lorraine (**co-directeur de thèse**)

Invité :

Nicolas BUR

Maître de Conférences – Université de Lille

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mes directeurs de thèse André Lecomte et Sébastien Roux pour leurs conseils, leur accompagnement et leur disponibilité en toutes circonstances pour mener à bien cette étude. J'ai pu ainsi travailler dans un cadre agréable et sain qui m'a permis de beaucoup apprendre autant humainement que sur le plan scientifique. Tout le mérite pour l'accomplissement de ce travail leur revient entièrement. Merci pour votre humanité et votre gentillesse. Je pourrai écrire plusieurs pages que ce ne serait pas suffisant pour vous exprimer ma gratitude.

Je remercie également le gouvernement du BURKINA FASO, précisément le CIOSPB, pour la bourse qui m'a été octroyée pour mener à bien cette étude. Je remercie l'Institut Jean Lamour pour la formation et la mise à disposition des machines pour les différentes analyses de l'étude.

Merci également à la Métropole du Grand Nancy pour la disponibilité et l'accès aux réseaux d'assainissement de la ville pour l'exposition de nos échantillons. Sans leur aide cette étude n'aurait pas pu se faire.

Je remercie Messieurs Eric Garcia-Diaz et Ali-Nordine Leklou d'avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse. Je remercie également Madame Sandrine Braymand d'avoir accepté d'être examinatrice de cette thèse et pour ses conseils avisés. Je remercie Monsieur Christophe Rapin et Madame Essia Belhaj d'avoir accepté d'être également les examinateurs de cette thèse. Merci à Monsieur Nicolas Bur d'avoir assisté à ma soutenance en qualité de membre invité.

Un merci particulier à Laurent Rouge, à Jonathan Martens et Pierre Dupont de l'IUT Nancy-Brabois qui m'ont été d'une grande aide pour la fabrication des différents dispositifs placés sur les sites d'exposition. Je remercie également tous les enseignants et enseignants-chercheurs, les doctorants et le personnel du département Génie-Civil de l'IUT de Nancy Brabois pour la bonne ambiance lors de mon parcours de thèse.

Je remercie également les membres du centre de compétence 3M de l'Institut Jean Lamour pour leur aide. Un grand merci à Madame Sandrine Mathieu et Madame Christine Gendarme pour leur formation au MEB et leur disponibilité à tout moment. Un grand merci à Monsieur Sébastien Diliberto et Monsieur Pascal Boulet du CC X-Gamma pour les analyses et interprétations de mes échantillons par diffraction des rayons X.

Enfin, je ne saurai terminer sans remercier ma famille, ma sœur jumelle, mon grand-frère, mon fiancé et ma mère, qui ont toujours cru en moi et qui m'ont toujours encouragé. Ils m'ont toujours apporté leur aide tant psychologique que financière surtout pendant mes moments de doute et de découragement. Ils ont toujours été là et sans eux rien n'aurait été possible. Le mot merci ne serait jamais suffisant pour leur exprimer, surtout à ma mère ma gratitude.

À la mémoire de mon père, qui j'espère est fier de sa fille de là-haut.

Table des matières

Remerciements	1
Table des matières.....	3
Introduction générale	7
Chapitre I - Etat de l'art.....	13
1 Les matériaux cimentaires	15
1.1 Les ciments.....	15
1.1.1 Les ciments normalisés NF EN 197-1.....	16
1.1.2 Le clinker et le ciment sulfo-alumineux.....	19
1.1.3 Bilan environnemental : ciments Portland versus sufo-alumineux.....	21
1.2 Les matériaux à base de ciment.....	22
1.3 Dégradations des matériaux cimentaires	25
2 Biodétériorations / interactions microorganismes – matériaux	27
2.1 Processus général	27
2.2 Processus de biodétérioration des bétons	28
2.2.1 Les dégradations physiques bio-induites	28
2.2.2 Les dégradations chimiques bio-induites.....	29
2.2.3 Cas particulier des réseaux d'assainissement	31
2.3 Influence du matériau.....	33
2.3.1 Composition chimique et minéralogique du matériau	33
2.3.2 Réseau poreux et topographie	34
2.4 Influence du milieu	35
2.5 Influence des microorganismes	35
3 Microorganismes bactériens.....	37
3.1 Les bactéries.....	37
3.2 Les métabolismes.....	39
3.2.1 Métabolisme carboné ou nutritif	39
3.2.2 Métabolisme énergétique.....	40
3.2.3 Bactéries Sulfo-Oxydantes BSO	40
3.3 Les biofilms.....	41
4 Les réseaux d'assainissement	43
4.1 Les effluents	43

4.2	Technologie des réseaux d'assainissement en béton	44
5	Conclusion.....	47
Chapitre II - Matériaux, milieux et méthodes d'étude.....		49
1	Méthodes d'étude.....	51
1.1	Caractérisation des ciments et des mortiers	51
1.1.1	Masse volumique absolue – Pycnomètre à hélium.....	51
1.1.2	Finesse de mouture - Perméabilité Blaine (à l'air)	51
1.1.3	Classes de résistances vraies des ciments et propriété mécanique des mortiers.....	52
1.1.4	Porosité accessible à l'eau.....	52
1.1.5	Imbibition capillaire.....	54
1.1.6	Microscope Electronique à Balayage – Spectroscopie à Dispersion d'Energie	55
1.1.7	Diffraction des Rayons X (DRX).....	56
1.1.8	Perte au feu et fluorescence X	57
1.2	Méthodes microbiologiques	58
1.2.1	Milieux de culture	58
1.2.2	Dénombrement bactérien.....	59
1.2.3	Essais de laboratoire	60
1.3	Fabrication des matériaux cimentaires	60
1.3.1	Protocole de fabrication des pâtes de ciment et mortiers.....	61
2	Matériaux d'étude.....	63
2.1	Les ciments.....	63
2.1.1	Les ciments normalisés (CEM I et CEM III)	63
2.1.2	Les ciments sulfoalumineux (CSA).....	69
2.1.3	Synthèse des données constructeur et mesurées des 4 ciments utilisés	74
2.2	Matériaux cimentaires	74
2.2.1	Principe de formulation à iso porosité	74
3	Sites d'exposition	81
3.1	Localisation des ouvrages et conditions environnementales générales	81
3.2	Types d'ouvrages du réseau d'assainissement de la MGN.....	82
3.2.1	Site S1	82
3.2.2	Site S2	84
3.2.3	Site S3	86
3.2.4	Site S4.....	87
3.2.5	Comparaison des différents sites	87
3.2.6	Conditions environnementales	88
3.3	Essais en laboratoire	89

Chapitre III - Biodétérioration des matériaux en milieux contrôlés et dans les réseaux d'assainissement	91
1 Démarche expérimentale	93
2 Attaque des ciments à l'acide sulfurique.....	95
3 Vieillissement des matériaux en environnement non agressif	97
3.1 Colonisation bactérienne	97
3.2 MEB-EDS / DRX.....	98
3.3 Porosité accessible à l'eau	101
3.4 Imbibition capillaire	102
3.5 Résistances mécaniques	103
4 Biodétérioration en laboratoire (Milieux liquides).....	105
4.1 Milieu général	105
4.1.1 Influence du Milieu Général – bouillons stériles (MGs)	105
4.1.2 Influence de la flore bactérienne générale – MG inoculés	107
4.2 Bactéries Sulfo-Oxydantes	109
4.2.1 Influence du Milieu BSO – bouillon sélectif stérile.....	109
4.2.2 Influence de la flore BSO	110
5 Biodétérioration en milieu réel	114
5.1 Résultats site par site	114
5.1.1 Site S1	114
5.1.2 Site S2	122
5.1.3 Site S3	132
5.1.4 Site S4	136
5.2 Analyse générale	141
5.2.1 Colonisation.....	141
5.2.2 Minéralogie de surface.....	141
5.2.3 Porosité et structuration du réseau poreux	142
5.2.4 Résistances mécaniques.....	143
5.3 Influence des conditions environnementales.....	143
5.4 Comparaison en fonction des ciments	146
5.4.1 Colonisation bactérienne	146
5.4.2 Analyse de la minéralogie de surface : MEB/EDS, DRX	148
6 Conclusion.....	151
Conclusion générale et perspectives	153
1 Conclusion.....	155
2 Perspectives	157

Références bibliographiques.....	159
Liste des tableaux et figures	169
1 Liste des tableaux.....	171
2 Liste des figures.....	173
Publications et communications	177
1 Publications.....	179
2 Présentations orales.....	179
3 Communications internes Université de Lorraine:	179
Annexes.....	181
Annexe I - Fiches techniques des ciments	183
Fiche technique CEM I 52,5 N CE CP2 NF	183
Fiche technique CEM III 42,5 N-LH CE PM-ES-CP1 NF	184
Fiche technique CSA B18	185
Fiche technique CSA F	186
Annexe II : Calculs des formulations de mortiers.....	187
Annexe III : Diffractogrammes – essais en laboratoire.....	188
Bouillons stériles – MG – 15 jours	188
Bouillons stériles – MG – 30 jours	189
Bouillons stériles – BSO – 15 jours	190
Bouillons stériles – BSO – 30 jours	191
Bouillons inoculés – MG – 15 jours	192
Bouillons inoculés – MG – 30 jours	193
Bouillons inoculés – BSO- 15 jours	194
Bouillons inoculés – BSO- 30 jours	195
Annexe IV : Diffractogrammes – site S1	196
Annexe V : Diffractogrammes – site S2u	203
Annexe VI : Diffractogrammes – site S2p	210
Annexe VII : Diffractogrammes – site S3	217
Annexe VIII : Diffractogrammes – site S4	224

Introduction générale

Comme pour toutes les activités industrielles, le Génie Civil est dorénavant pleinement inscrit dans une démarche de développement durable. Le challenge est notamment de réduire les émissions de gaz à effet de serre, compte tenu de leur effet délétère sur le réchauffement climatique et l'environnement. La production du ciment et des bétons occupe une place importante en la matière, puisque l'industrie cimentière génère à elle seule près de 5% du CO₂ émis chaque année en France [Karasu, 2018]. La recherche de solutions plus vertueuses pour minimiser cet impact est donc une nécessité impérieuse pour assoir la transformation environnementale de ce secteur industriel.

Jusqu'à présent, les bétons sont très majoritairement fabriqués avec du ciment Portland. Rappelons que le clinker Portland est obtenu par cuisson à 1450°C d'un mélange de 80% de calcaire et 20% d'argile. La décarbonatation du calcaire et l'énergie nécessaire à la cuisson et aux différents broyages génèrent au final un peu moins d'une tonne de CO₂ par tonne de clinker Portland produit [Trauchessec, 2013]. Pour réduire cet impact, les normes européennes des ciments [EN 197-1] et des bétons [EN 206-1] prévoient, pour de nombreux usages, que le clinker Portland puisse être mélangé à des additions agréées moins émettrices de CO₂, tel le laitier de haut fourneau, les cendres volantes, les fillers calcaires, etc., ou, plus récemment, des argiles calcinées. Les cimentiers cherchent aussi à substituer les combustibles fossiles par des ressources renouvelables (biomasse notamment).

Une autre voie pour réduire l'impact carbone du ciment Portland est d'utiliser des ciments moins émetteurs de CO₂, tels les ciments sulfo-alumineux (CSA), parfois appelés « Green Cement » ou « Low Energy Cements » [Desbois, 2009 ; Trauchessec, 2013 ; Kleib, 2018]. En effet, le clinker sulfoalumineux est fabriqué par cuisson à 1250°C d'un mélange de calcaire (40%), d'une source d'aluminium (par exemple la bauxite) (40%) et de sulfate (20%). La présence réduite de calcaire et la plus faible température de cuisson permettent alors de diminuer de près de 50% les émissions de CO₂, par rapport au clinker Portland [Odler, 2000 ; Popescu et al., 2003]. Par ailleurs, ces ciments, initialement utilisés en ajout au clinker Portland pour compenser son retrait, présentent aussi l'avantage de prendre rapidement et d'atteindre des résistances importantes à jeune âge [Berger, 2009]. Néanmoins, leur prix encore élevé, mais aussi le manque de connaissance et de recul sur leur durabilité et les processus de leur dégradation sont des facteurs qui constituent souvent un frein à leur promotion.

Les pathologies des bétons sont généralement tributaires d'une combinaison d'actions agressives [Dyer, 2017 ; Kleib, 2018]. Leur durabilité dépend donc de nombreux facteurs physiques et chimiques, internes ou externes, définis pour la plupart dans les classes d'exposition de la norme EN 206-1 [EN 206-1]. Mais les éléments biologiques peuvent aussi jouer un rôle important dans leur vieillissement (tâches, salissures) et les biodétériorations induites peuvent même parfois causer la ruine de certains ouvrages [Falkiewicz-Dulik et al., 2015].

En matière de biodétérioration, les environnements aqueux constituent des milieux particulièrement agressifs pour les bétons. En effet, ces environnements naturels ou artificiels peuvent contenir une grande variété de microorganismes (bactéries, champignons, algues...) et de nutriments qui participent à la détérioration des ouvrages.

Les réseaux d'assainissement (ou encore réseaux d'égouts) sont connus comme étant des organes intensément soumis aux agressions d'origines biologiques. Ils regroupent l'ensemble des ouvrages, généralement souterrains et interconnectés, qui permettent de canaliser et d'acheminer les eaux pluviales et les eaux usées vers les systèmes de traitement.

Ils sont construits le plus souvent en béton (parfois aussi en pierres, en briques, en céramique, en fonte, en PVC...). De par la physico-chimie de leurs effluents, les égouts constituent donc des milieux présentant des conditions particulièrement favorables à la prolifération de microorganismes potentiellement agressifs pour les bétons. Dans le cadre des présents travaux de thèse, le réseau d'égouts d'une grande métropole a donc été retenu comme site expérimental « naturel ».

L'objectif de la thèse a été de réaliser une étude comparative du comportement de deux nuances de ciment Portland et de deux nuances de ciment sulfo-alumineux exposés durant plus de 24 mois dans différents organes du réseau d'assainissement urbain retenu. L'étude a porté plus particulièrement sur l'observation de la biocolonisation progressive, et de son évolution au cours des saisons, de la surface d'échantillons de pâtes cimentaires, ainsi que sur les éventuelles biodétériorations associées. Des corrélations entre l'évolution visuelle du biofilm, le dénombrement bactérien (notamment celui des bactéries sulfo-oxydantes ou BSO potentiellement responsables des dégradations des matrices cimentaires), la minéralogie de surface et les propriétés physiques et mécaniques des pâtes, en fonction des alternances climatiques, ont été réalisées. Le but était d'apprécier les éventuelles différences d'affinités des BSO pour les différents ciments étudiés, et donc de découvrir si les ciments sulfo-alumineux étaient mieux désignés que les ciments Portland pour résister dans ce type d'environnement agressif.

Dans le premier chapitre de ce mémoire, un état de l'art sur les trois éléments fondamentaux de la biodétérioration des matériaux cimentaires est présenté : Milieu, Matériau, Microorganismes. Les ciments à base de clinker Portland ainsi que Sulfo-Alumineux y sont présentés en termes de fabrication, composition, de processus d'hydratation ainsi que de propriétés. L'ensemble de ces éléments permettent de comprendre les principales pathologies courantes des bétons ainsi que celles engendrées par des éléments biologiques. Les différentes attaques chimiques et biologiques que peuvent subir ces ouvrages spécifiquement dans les réseaux d'assainissement pouvant conduire à une bioaltération et/ou biodétérioration sont détaillées.

Le deuxième chapitre traite tout d'abord des caractéristiques des quatre nuances cimentaires retenues pour l'étude et des formulations de pâtes de ciment et de mortiers supports de cette étude. Les différentes techniques de caractérisation (propriétés physiques et chimiques) des ciments et les formulations des matériaux cimentaires et les méthodes microbiologiques retenues y sont détaillées. Ce chapitre s'achève enfin sur les milieux retenus pour les expositions *in situ* sont des réseaux de la Métropole du Grand Nancy représentant une diversité au niveau de la chimie des effluents qui y transitent.

Le troisième chapitre regroupe l'ensemble des résultats des essais en milieu réel et de laboratoire et leur analyse. A partir de l'identification des phases minérales pouvant résulter d'une attaque biologique sur les différentes bases cimentaires, cette partie vise tout d'abord à appréhender les processus de biodétérioration des matériaux à base de ciment sulfo-alumineux. Les densités de colonisation calculées pour les différentes nuances cimentaires permettent d'appréhender l'influence des nuances et de l'environnement sur leur bioréceptivité. Les essais à l'acide sulfurique en laboratoire ont permis de détecter les produits de dégradation potentiellement formés lors de l'attaque par les BSO sur les 4 nuances cimentaires de l'étude. L'évolution des propriétés physico-chimiques des échantillons est suivie à travers les essais de porosité accessible à l'eau et d'imbibitions capillaires. Les analyses

au microscope électronique à balayage couplé à la spectroscopie électronique à dispersion permettent d'observer les biofilms et les bactéries sur la surface des échantillons. Les analyses à la diffraction des rayons X permettent de détecter et d'identifier les produits de dégradations formés. Par la suite, l'impact des conditions environnementales et celui des nuances cimentaires sur le processus de biodétérioration sont également analysés.

Une conclusion faisant la synthèse des résultats obtenus et une ouverture sur des perspectives sont enfin présentées.

Chapitre I - Etat de l’art

Ce chapitre a pour objectif de présenter un état de l’art succinct dédié aux trois éléments principaux qui sont à l’origine des phénomènes de biodétérioration, à savoir les matériaux (ciments et bétons) et leur mode de dégradation principalement biologique, les microorganismes impliqués, et les milieux où ils évoluent, en l’occurrence ici les réseaux d’assainissement.

Les réseaux d’assainissement contiennent plusieurs types de bactéries notamment les bactéries sulfo-oxydantes qui sont les plus incriminées dans les processus de détérioration.

Ces réseaux sont majoritairement construits en béton. Quatre ciments sont étudiés ; deux à base de clinker Portland et deux de type ciments sulfo-alumineux.

1 Les matériaux cimentaires

Les matériaux cimentaires (coulis, pâtes de ciment, mortiers et bétons) entrent dans la réalisation d’un nombre incommensurable d’objets et d’éléments de la civilisation moderne. Leur durabilité est directement influencée par les milieux où ils sont exposés, notamment s’il s’agit d’environnements agressifs. En effet, ils sont très souvent soumis à diverses attaques (gel, carbonatation, chlorures...) qui peuvent mettre en péril l’intégrité du matériau ou la pérennité des armatures (pour le béton armé) [NF EN 206/CN, 2014]. Parmi les agressions, la biodétérioration (action néfaste des bactéries) est une pathologie encore peu étudiée. On sait cependant qu’elle est principalement contrôlée par la composition chimique, la porosité et l’état de surface du matériau et les caractéristiques de l’environnement où ils se trouvent [De Belie et al, 2004].

La composition chimique du matériau va influencer sa bioréceptivité et donc permettre ou non la croissance de certains types de microorganismes [Giannantonio et al., 2009]. En effet, en fonction des hydrates formés lors de l’hydratation du ciment, suivant l’espèce microbienne considérée, ces éléments peuvent servir de nutriments ou d’inhibiteurs de croissance pour les bactéries, voire même de biocides [Roux, 2008].

1.1 Les ciments

Durant l’antiquité, des monuments ont été construits à l’aide de chaux obtenue par cuisson de calcaire et extinction de chaux vive avec de l’eau. Les romains ont également conçu des mortiers capables de durcir sous l’eau en mélangeant des cendres volcaniques de pouzzoles ou des fragments de brique pilée avec de la chaux (réaction pouzzolanique).

Louis Vicat (1786 – 1861) a réalisé des travaux au début du XIX^{ème} siècle pour élaborer un ciment « artificiel » obtenu après cuisson d’un mélange de calcaire et de silice. Suite aux travaux de Vicat, Joseph Aspdin a déposé un brevet en 1824 [Aspdin, 1824] pour un ciment Portland. Le nom de Portland est dû à la similarité qu’il présente avec la pierre de Portland, dont les carrières sont situées sur la côte du Dorset, à près de 400 kilomètres de Leeds.

En effet, Aspdin a utilisé un calcaire dur, qu’il a écrasé, calciné. Le calcaire calciné est mélangé par la suite avec de la chaux et de l’argile. Le mélange est ensuite cassé en grumeaux appropriés et calciné dans un four similaire à un four à chaux jusqu’à l’expulsion de l’acide carbonique. Le mélange calciné est broyé, battu ou roulé à une poudre fine. Le produit obtenu peut alors être utilisé pour faire du ciment ou de la pierre artificielle [LEA’S 4^{ème} édition, 2003].

Les toutes premières usines de ciment Portland ont vu le jour dans la première moitié du XIX^{ème} siècle.

Le ciment est défini comme étant un liant hydraulique permettant de maintenir une cohésion entre les différents constituants du béton.

Mélangé avec de l’eau, il forme une pâte qui déclenche une chaîne de réactions chimiques d’hydratation entraînant la formation d’hydrates participant à la prise, au durcissement et à la montée en résistance du matériau.

Il existe différents types de ciments à base de clinker Portland de compositions différentes et adaptés à des environnements précis (riches en sulfates, marin, etc.) [Normes NF EN 197-1, 2012 ; NF EN 206/CN,2014].

Les ciments sulfo-alumineux, réputés moins émetteurs de CO₂, commencent à concurrencer les ciments Portland pour certains usages (pistes d’aéroport, etc.). Ils ne font cependant pas encore l’objet de normes, du moins en Europe.

1.1.1 Les ciments normalisés NF EN 197-1

Les ciments de la norme NF EN 197-1 [NF EN 197-1, 2012] sont composés de constituants principaux (clinker, laitier de haut fourneau, cendres volantes, etc.) et de constituants secondaires dans des proportions définies.

Il existe actuellement 27 ciments admis par la norme NF EN 197-1, chacun pouvant en principe présenter trois classes de résistance (Tableau 1).

Tableau 1 : Les 27 ciments de la norme NF EN 197-1 [NF EN 197-1, 2012]

Type	Notation des 27 produits		Composition (pourcentages massiques)											Constituants secondaires
			Constituants principaux											
	Types de ciments courants	Clinker	Laitier de haut fourneau	Fumée de silice	Pouzzolanes		Cendres volantes		Schistes calcinés	Calcaire				
					Naturelles	Naturelles calcinées	Siliceuses	Calciques						
			K	S	D	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/D-S	90-94	-	6-10	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
		Ciment Portland à laPouzzolane	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	
	CEM II/A-V		80-94	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	0-5	
	Ciment Portland aux cendres volantes	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 schistes calcinés	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	
		CEM II/B-LL	65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	-	21-35	
	Ciment Portland composé	CEM II/A-M	80-94	6-20										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	CEM IV/A	65-89	-	11-35					-	-	-	0-5	
		CEM IV/B	45-64	-	36-55					-	-	-	0-5	
CEM V	Ciment composé	CEM V/A	40-64	18-30	-	18-30			-	-	-	-	0-5	
		CEM V/B	20-38	31-50	-	31-50			-	-	-	-	0-5	

1.1.1.1 Clinker Portland

Le clinker Portland est l’un des constituants principaux de tous les ciments normalisés NF EN 197-1 [NF EN 197-1, 2012].

Le cru Portland est composé d’un mélange de 80% de calcaire et de 20% d’argile extrait des carrières. Le clinker est obtenu par cuisson du cru dans un four rotatif à 1450°C (flamme d’environ 2000°C - 2200°C).

La composition chimique courante du clinker Portland est donnée dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Composition courante du cru Portland [Neville, 2000]

Constituants	Proportion massique (%)		
	Minimale	Idéale	Maximale
CaO	60	65	69
SiO ₂	18	21	24
Al ₂ O ₃	4	6	8
Fe ₂ O ₃	1	3	8
MgO	0	2	5
Alcalin	0	1	2
SO ₃	0	1	3

Les différents éléments qui entrent dans la composition chimique du ciment sont représentés par des abréviations répertoriées dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Notations cimentaires des différents composés du clinker

Notations chimiques	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	H ₂ O	CO ₂
Notations cimentaires	C	S	A	F	M	Š	H	Č

Après cuisson, le clinker est principalement composé de 4 phases minérales (Tableau 4) : alite (C₃S), bélite (C₂S), aluminat tricalcique (C₃A) et brownmillerite (C₄AF) dans des proportions dépendantes de la composition chimique des matières premières.

Tableau 4 : Composition minéralogique courante du clinker Portland [Trauchessec, 2013]

Phases	Proportion massique (%)
C ₃ S	≈ 60
C ₂ S	≈ 20
C ₃ A	5 à 15
C ₄ AF	0 à 15

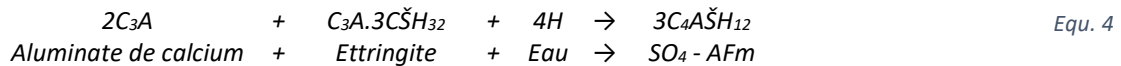
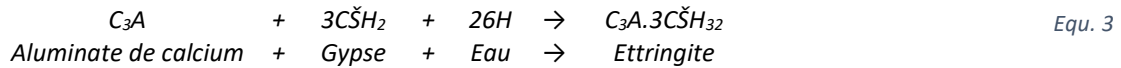
D’autres éléments tels que les sulfates alcalins, la chaux libre ou le périclase peuvent être présents en pourcentages faibles.

Les 4 phases s’hydratent suivant des processus de dissolution et de précipitation pour former une matrice cohésive d’hydrates.

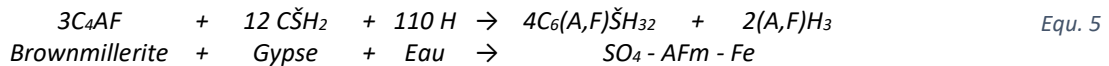
Les phases C₃S et C₂S du clinker vont s’hydrater avec des cinétiques différentes sous forme de gels de silicates de calcium hydratés (CSH) et de Portlandite (CH) (Equ. 1 et Equ. 2). Les gels CSH sont des hydrates de très faible cristallinité et de composition proche de celle de phases cristallisées telles que la Jennite (C₆S₆H₁₁) et la Tobermorite (C₃S₂H₃).



L’hydratation du C_3A est exothermique et très rapide. Il est souvent responsable de la « prise » éclaircie qui arrive en l’absence de régulateur de prise (gypse). Ainsi, lors du broyage du clinker, des ajouts de gypse ou d’anhydrite sont effectués pour stabiliser la prise des phases aluminates [Trauchessec, 2013]. Son hydratation forme de l’ettringite (Equ. 3) et du monosulfoaluminate de calcium (Equ. 4) lorsque le sulfate de calcium est épuisé.



La phase C_4AF réagit plus lentement mais pareillement à la phase C_3A (Equ. 5) avec le même besoin de régulateur de prise pour contrôler sa réaction [Van Rompey].



La chimie du clinker Portland et sa finesse de mouture influent sur les résistances mécaniques des matériaux. En effet, la finesse du clinker va déterminer les réactivités d’hydratation et la densité de la microstructure.

L’hydratation du clinker Portland s’accompagne de différents retraits (thermique, endogène, dessiccation) pouvant nuire à la durabilité des ouvrages [Mounanga, 2013]. Ces retraits sont liés à la composition du clinker ainsi qu’à divers paramètres physiques liés à la composition du mélange et à l’environnement (rapport E/C, température, humidité...).

D’autres constituants principaux, autres que le clinker, peuvent entrer dans la composition des ciments (Tableau 1) [NF 197-1, 2012]. Il s’agit du laitier de haut fourneau (S), des cendres volantes (V et W), des fumées de silice (D), du calcaire (L ou LL), des Pouzzolanes (naturelles Z et calcinées Q) et des schistes calcinés (T). Dans le cadre de cette thèse, un ciment au laitier de haut fourneau a été utilisé.

1.1.1.2 Laitier de haut fourneau

Sous-produits de l’industrie sidérurgique lors de la fabrication de la fonte dans les hauts fourneaux, les laitiers sont formés de constituants non ferreux, des fondants et des cendres de coke. Leur composition en oxydes et leur structure vitreuse obtenue par trempe à l’eau leur confèrent des propriétés hydrauliques latentes [Alexandre, 1988], ce qui permet de les utiliser en tant qu’ajout dans les ciments. Ces ciments sont souvent utilisés dans les environnements agressifs (riches en sulfates) comme le milieu marin.

La composition chimique du laitier de haut fourneau est donnée dans le

Tableau 5 [Alexandre, 1988].

Tableau 5 : Composition chimique courante du laitier de haut fourneau [Alexandre, 1988]

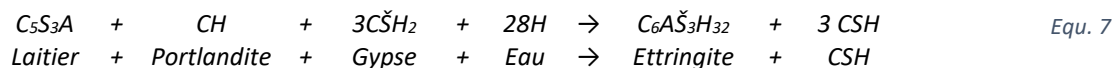
Oxydes / élément	Pourcentage massique (%)
CaO	40 à 48
SiO ₂	32 à 41
Al ₂ O ₃	9 à 18
MgO	1 à 9
MnO	0,4 à 0,7
FeO	0,2 à 1
S	0,6 à 1,5

Le laitier de haut-fourneau doit être activé (par des solutions alcalines par exemple) pour développer ses propriétés hydrauliques. Son processus d’hydratation est semblable à celui du ciment Portland [Ouili, 1994 ; Michel, 2009]. Dans le cas des ciments au laitier de la norme NF EN 197-1 [NF EN 197-1, 2012], l’activation est essentiellement calcique ou sulfato-calcique [Divet et *al.*, 2006].

Dans le cas de l’activation calcique, la silice se trouve intégralement dans les phases hydratées sous forme de silicate de calcium hydraté (Equ. 6). Avec la chaux, la réaction d’hydratation des laitiers s’écrit :



Dans le cas de l’activation sulfato-calcique, l’activation s’effectue en présence de gypse et de chaux. L’hydratation du laitier de haut fourneau produit de l’ettringite et des gels CSH (Equ. 7) :



L’ettringite a un développement sous la forme aciculaire dendritique.

Ces réactions sont lentes et ont une faible chaleur d’hydratation [Michel, 2009]. Ils confèrent au béton une bonne résistance mécanique à long terme.

Les laitiers de haut fourneau ont une bonne résistance chimique dans les environnements riches en sulfates. Ils sont sensibles à la carbonatation mais ils résistent mieux que le clinker Portland [Van Rompaey, 2006].

1.1.2 Le clinker et le ciment sulfo-alumineux

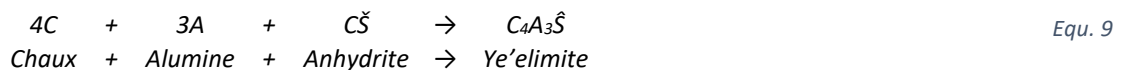
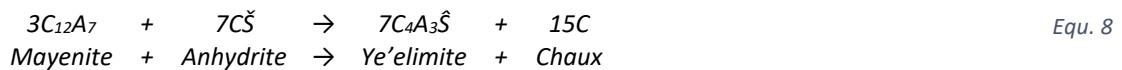
Les composés sulfo-alumineux sont apparus dès le début du XX^{ème} siècle et utilisés comme additifs expansifs pour compenser le retrait du ciment Portland. Le premier brevet est déposé par l’entreprise Poliet et Chausson en 1936 à Paris. Henry Lossier a synthétisé des additifs à base d’anhydrite et d’aluminate de calcium conduisant à la formation de l’ettringite [Lafuma, 1954]. À la suite des travaux de Lossier, Klein et Troxell ont réalisés des synthèses d’additifs expansifs par divers modes de cuisson et à partir de plusieurs sources de calcium, d’aluminium et de soufre [Klein et Troxell, 1958]. La Ye’elimite (C₄A₃Š), composé principal, sera identifiée par la suite grâce à sa composition chimique et sa structure. Ce composé est nommé « composé de Klein ».

Son élaboration émet moins de CO₂ que le clinker Portland [Trauchessec, 2013]. Malgré ce facteur environnemental avantageux, son utilisation est assez limitée due principalement à son coût élevé. En effet, la bauxite qui est un des éléments entrant dans sa fabrication est onéreux.

Le clinker sulfo-alumineux est obtenu après cuisson à 1250°C de 40% de calcaire, 40% d’une source d’aluminium comme la bauxite et 20% d’une source de sulfate. D’autres éléments peuvent être ajoutés dans la composition du cru, comme les cendres volantes (riches en fer et en alumine), le laitier de haut fourneau, etc. Il existe ainsi une grande variété de clinker sulfo-alumineux.

Ils sont cependant tous constitués principalement de Ye’elimite, de bélite et de Brownmillerite.

La Ye’elimite (C₄A₃S̄) se forme par la réaction, à l’état solide, d’une phase intermédiaire à savoir la mayenite (C₁₂A₇) avec l’anhydrite (CŠ) (Equ. 8). Elle peut également se former à partir de la chaux libre (C), de l’oxyde d’aluminium (A) et d’anhydrite (CŠ) (Equ. 9).



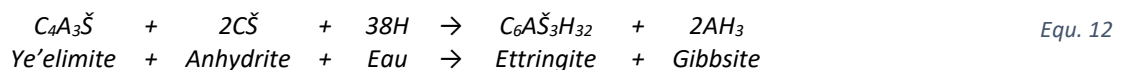
La Bélite (C₂S) se présente sous les polymorphes α’ et β. Elle se forme moins rapidement que la Ye’elimite, à partir de la chaux libre et de silice (S) (Equ. 10) :



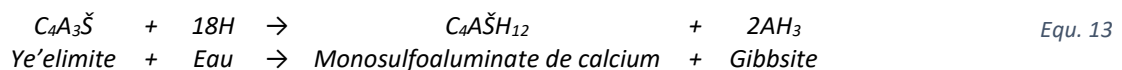
La Brownmillerite (C₄AF) se forme à partir de l’oxyde de fer (F) et de l’oxyde d’aluminium (A) en présence de chaux libre C (Equ. 11) :



Le clinker sulfo-alumineux s’hydrate très rapidement. En effet, la Ye’elimite s’hydrate très rapidement en présence de sulfate de calcium pour donner de l’ettringite et de la gibbsite (Equ. 12) [Winnefeld et Lothenbach, 2010] :



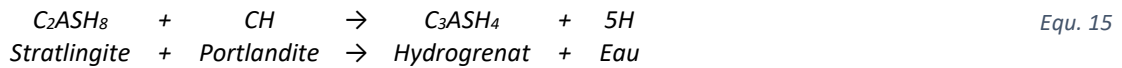
En absence de sulfate de calcium, l’hydratation de la Ye’elimite conduit à la formation de monosulfoaluminate de calcium et de gibbsite (Equ. 13) :



La bélite va ensuite réagir avec la gibbsite pour former de la stratlingite (Equ. 14) :



Une fois la gibbsite consommée, la bélite va former des gels CSH et de la chaux comme dans le clinker Portland. Cette réaction va entraîner la dissolution de la stratlingite et la formation de l’hydrogrenat (Equ. 15) :



Différentes propriétés sont développées par les ciments sulfo-alumineux lors de leur hydratation [Kuryatnyk, 2007 ; Desbois, 2009] :

- La formation d’ettringite non expansive, sous forme des cristaux larges, qui génère un durcissement rapide à jeune âge (jusqu’à 70 MPa) ;
- Une faible perméabilité qui permet, à la fois, d’avoir de bonnes résistances à la carbonatation et aux sulfates (voire aux bactéries ?) ;
- Une faible alcalinité qui empêche les réactions alcali-granulats et l’apparition d’efflorescence.

Les ciments sulfo-alumineux sont utilisés par exemple dans la construction d’ouvrages (toitures en béton, pistes d’aviation...). Mélangés avec du ciment Portland, ils permettent souvent de compenser son retrait [Trauchessec, 2013].

1.1.3 Bilan environnemental : ciments Portland versus sulfo-alumineux

Les ciments sulfo-alumineux sont des ciments dits éco-respectueux qui présentent divers atouts environnementaux par rapport aux ciments à base de clinker Portland. Ceux-ci découlent de leurs besoins énergétiques et des émissions de CO₂ lors de leur fabrication qui sont moins élevés que ceux des ciments à base de clinker Portland [Trauchessec, 2013 ; NF EN 15804 + A1, 2014 ; NF EN 15804 / CN, 2016].

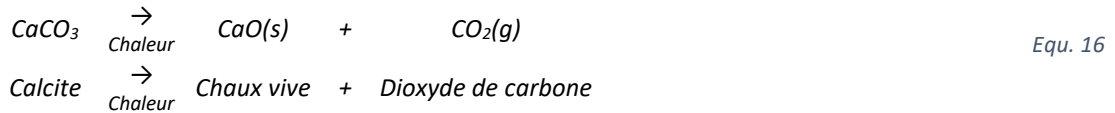
Bilan énergétique

La fabrication du clinker comporte deux étapes de broyage (matières premières puis clinker/ciment) qui mobilisent plus de 30% de l’énergie totale. Selon Popescu *et al.* et Desbois [Popescu *et al.*, 2003 ; Desbois, 2009], la quantité d’énergie nécessaire pour le broyage est de 162 à 180 MJ/t pour le clinker Portland contre 72 à 108 MJ/t pour le clinker sulfo-alumineux.

De plus, la température de cuisson du clinker sulfo-alumineux est de 1250°C contre 1450°C pour le clinker Portland [Quillin, 2001]. L’alite (C₃S) qui est une des phases principales du clinker Portland est formée à 1450°C et la Ye’elimite, phase principale du clinker sulfo-alumineux entre 1000°C et 1250°C [Desbois, 2009]. Cette température moins importante permet de diminuer l’apport de combustibles.

Emissions de CO₂

Elles sont principalement liées à la décarbonatation inévitable du calcaire (Equ. 16) qui constitue 80% du cru pour le clinker Portland, mais que 40% pour le cru du clinker sulfo-alumineux :



Compte tenu des masses molaires, le départ du CO₂ représente donc 44% de la masse initiale du calcaire.

Les émissions de CO₂ découlent aussi de la quantité de combustibles utilisée pour la fabrication des ciments, du fait que la température de cuisson moins élevée pour le clinker sulfo-alumineux.

Une comparaison des émissions de CO₂ associées aux différentes phases constitutives des clinkers Portland et sulfo-alumineux [Abibi *et al.*, 2013] est présentée dans le Tableau 6.

Tableau 6 : CO₂ émis lors de la formation des différentes phases [Alaoui *et al.*, 2007]

Composé du ciment	CO ₂ émis kg/t fabriquée	Clinket Portland	Clinker Sulfo-alumineux
Alite - C ₃ S	579	60%	-
Bélite - β - C ₂ S	511	20%	10-60%
Aluminate de calcium - C ₃ A	489	5-15%	-
Brownmillerite- C ₄ AF	362	0-15%	0-40%
Mayenite – C ₁₂ A ₇	381	-	Phase intermédiaire
Ye'elimite - C ₄ A ₃ \$	216	-	10-55%

Compte tenu de ces éléments, les quantités de CO₂ émis lors de la fabrication du ciment sulfo-alumineux sont d'environ 370 kg pour 1 tonne de clinker [Popescu *et al.*, 2003] contre environ 800 kg pour 1 tonne de ciment Portland [Gartner, 2004].

1.2 Les matériaux à base de ciment

Les composites cimentaires, tels les mortiers et les bétons, utilisent la pâte de ciment pour apporter et maintenir la cohésion à leur squelette granulaire constitutif. Les différentes propriétés de ces matériaux dépendent étroitement de leur composition. Pour un dosage et une nature de ciment donnés, le choix de la quantité d'eau est primordial car il permet non seulement d'hydrater les matériaux mais également d'avoir une bonne ouvrabilité du mélange. Cependant, plus le rapport massique E/C (eau/ciment) est élevé, plus les grains seront éloignés et les vides résiduels seront importants [Gagné, 1993], impactant parallèlement les propriétés mécaniques et dimensionnelles [Glasser et Zhang, 2001]. Les granulats constituent le squelette granulaire des bétons. Ils sont généralement moins déformables que la matrice de ciment et perturbent la propagation des microfissures provoquées dans la pâte par les retraits (endogène, dessiccation...) [Mounanga, 2003]. L'interface granulat-pâte de ciment, qui dépend beaucoup de la nature minéralogique du

granulat, est aussi un facteur d’influence de la durabilité [De Belie et *al.*, 2004]. Les adjuvants souvent ajoutés (superplastifiants, accélérateurs de prise, entraîneurs d’air, etc.) [NF EN 934-2+A1, 2012] interviennent aussi sur les propriétés du matériau (ouvrabilité, porosité, résistance).

On distingue trois grandes catégories de matériaux cimentaires, à savoir :

- Les pâtes de ciment : elles sont obtenues en mélangeant du ciment et de l’eau dans des proportions définies. En faisant prise et en durcissant, elles permettent de solidariser le squelette granulaire des bétons. L’eau n’ayant pas servi à l’hydratation du ciment va s’évaporer lors du séchage et laisser des emplacements vides [Mounanga, 2003]. Dans une pâte pure de ciment, la quantité d’eau conférant une consistance acceptable est généralement faible (par exemple, un rapport E/C $\sim 0,30$ pour un CEMI), et souvent insuffisante pour hydrater entièrement les anhydres du matériau [Gagné, 1993]. Dans un béton ou un mortier, pour obtenir un volume de pâte suffisant permettant d’assurer la mise en œuvre, le rapport E/C de la pâte de ciment est très souvent supérieur. Par conséquent, la porosité (volume poreux, texture, connectivité) qui résulte de la présence ou du départ de l’eau non mobilisée, va dépendre directement du rapport E/C.
- Les mortiers et les bétons : ils peuvent être définis comme un squelette granulaire dont les vides intergranulaires sont remplis par la pâte de ciment. L’optimisation de la compacité granulaire permet de contrôler le volume de pâte. Ainsi, le squelette granulaire d’un mortier, constitué uniquement de sable, présente une faible compacité granulaire. Il nécessite donc un plus fort volume de pâte qu’un béton qui comporte des gravillons qui augmentent la compacité granulaire. Par conséquent, pour un même dosage en ciment, la pâte de ciment constitutive d’un mortier aura une plus forte porosité que la pâte de ciment constitutive d’un béton.

Sachant que la porosité est un facteur d’influence de premier ordre de la durabilité [Zingg, 2013 ; Dyer, 2017], il importe de la définir plus précisément. En fonction de leur géométrie, de leur connectivité et de leur accessibilité depuis l’extérieur, on distingue alors trois types de pores (Figure 1) :

- Les pores ouverts ou interconnectés qui communiquent avec l’extérieur par au moins deux extrémités. Ils vont permettre un échange avec le milieu extérieur à travers le transport de fluide au sein du matériau ;
- Les pores fermés qui n’ont pas de contact avec le milieu extérieur ;
- Les bras morts qui communiquent avec l’extérieur par une seule de leurs extrémités.

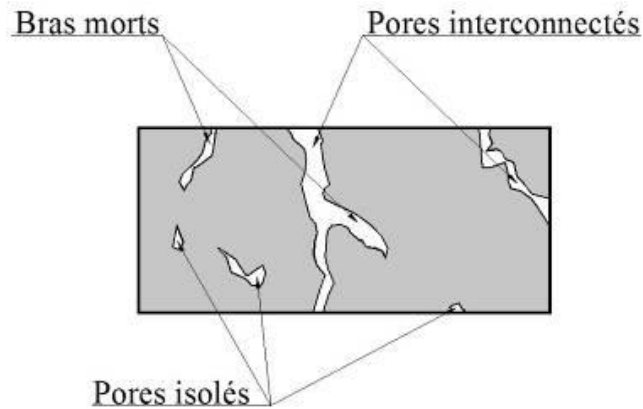


Figure 1 : Répartition des pores dans le milieu poreux [Roux, 2008]

La taille des pores peut varier de quelques millimètres à quelques nanomètres (Figure 2). En fonction de leur taille, les pores sont classés en trois familles [Delmas, 2006 ; Bur et al, 2010] :

- les macropores, ayant des tailles supérieures à 50 nm. Il s’agit de bulles d’air entraînées, d’air occlus ou de fissures. Cette porosité a la plus grande capacité de rétention de fluides au sein du matériau ;
- les mésopores, ayant des tailles comprises entre 2 et 50 nm. Ce sont principalement des pores capillaires connectés. Ils sont principalement le vecteur des transferts hydriques au sein du matériau ;
- les micropores, qui sont inférieurs à 2 nm. Ils se trouvent notamment à l’intérieur de la structure lamellaire des gels CSH.

Les pores constituent une surface de réaction entre le matériau et les éléments issus du milieu extérieur, comme par exemple les métabolites bactériens.

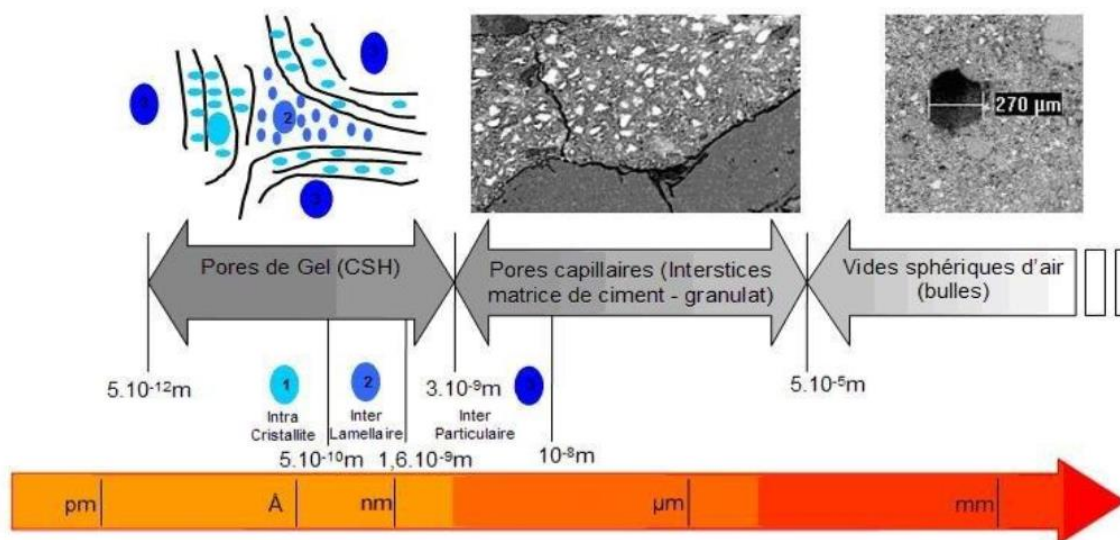


Figure 2 : Répartition des porosités en fonction de leur taille dans la matrice cimentaire [Delmas, 2006].

1.3 Dégradations des matériaux cimentaires

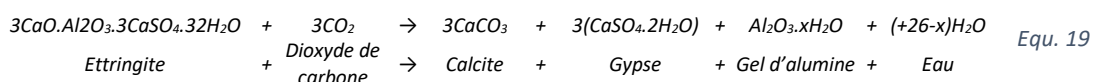
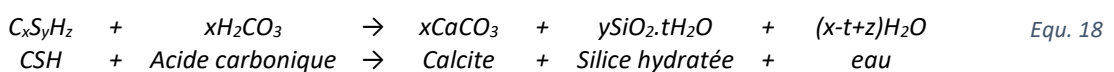
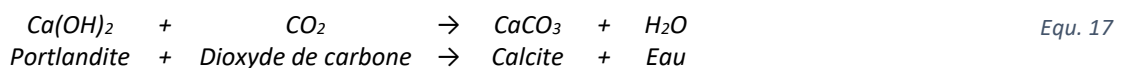
La durabilité d’un ouvrage caractérise sa capacité à conserver les fonctions d’usage pour lesquelles il a été conçu (fonctionnement structurel, sécurité, confort des usagers) et à maintenir son niveau de fiabilité et son aspect esthétique dans différentes conditions environnementales. Cette durabilité n’est cependant pas toujours assurée, les ouvrages subissant divers types de dégradations [Ollivier *et al.*, 2008].

Les dégradations physiques se manifestent par des fissures ou des éclats qui peuvent être provoqués par :

- des sollicitations mécaniques (surcharges de traction ou compression, vibrations, impacts, utilisation anormale, *etc.*) ;
- des chocs ou des élévations thermiques (incendie, rayonnement...) ;
- de l’érosion (frottements, usures...) ;
- l’action des cycles de gel-dégel.

La pâte de ciment durcie constitue le plus souvent la phase directement impliquée dans les dégradations chimiques. Celle-ci peut être le siège :

- des réactions alcali-granulats (RAG) ou sulfatique interne (RSI), liées à la présence des alcalins dans la solution interstitielle (et de silice réactive dans les granulats) ou des sulfates non mobilisés dans l’ettringite primaire, provoquant la formation de gels expansifs à l’origine de gonflements et de fissurations ;
- de réactions acides-bases. Les bétons, de par la présence de la pâte de ciment, ont un pH basique (environ 13) [Macias *et al.*, 1996 ; Lewi *et al.*, 2020], qui les rend réactifs en présence d’acides. Il en résulte la formation de produits potentiellement expansifs ou solubles ;
- de lixiviations. En présence d’eau, le ruissellement entraîne le lessivage de certaines phases cimentaires (décalcification, amorphisation...) entraînant une perte de cohésion au sein de la pâte ;
- d’une carbonatation, par réaction avec le CO_2 dissout dans la solution interstitielle sous forme d’acide carbonique. Cette réaction induit la formation de carbonate de calcium et une diminution du pH (jusqu’à 9,5 [Roberts *et al.*, 2002 ; Thiery, 2005 ; Vu, 2011]). Tous les hydrates sont plus ou moins sensibles à ce phénomène [Johannesson *et al.*, 2001 ; Isgor *et al.*, 2004], en particulier la Portlandite (Equ. 17– réaction réduite), les CSH (Equ. 18) ou l’ettringite (Equ. 19).



La carbonatation des aluminates hydratés induit quant à elle la formation de carbonate de calcium, d’hydroxydes d’aluminium et d’eau.

La vitesse de carbonatation varie avec l’humidité de l’air et elle est maximale pour une hygrométrie comprise entre 55 et 75% [Namouniara, 2015]. Elle évolue dans le temps selon une loi de diffusion (seconde loi de Fick) [Stephant, 2015]. Elle permet également de diminuer la porosité et/ou l’accessibilité des matériaux [Ngala, 1997].

Avec cette baisse du pH les microorganismes neutrophiles peuvent coloniser la surface du matériau et initier les processus de dégradation bio-induites.

Les dégradations biologiques sont les attaques du matériau générées par des éléments biologiques ou par des substances qu’ils sécrètent. Ces attaques biologiques qui apparaissent avec la colonisation des surfaces par les microorganismes peuvent être à l’origine de désordres esthétiques (bioaltération) tels que des tâches ou des salissures sur les parements et façades mais peuvent également conduire à la ruine des ouvrages (biodégradation / biodétérioration).

2 Biodétériorations / interactions microorganismes – matériaux

La biodétérioration est la dégradation d’un matériau par des microorganismes qui évoluent dans un milieu précis. Ces trois facteurs indispensables à la biodétérioration sont généralement regroupés sous l’appellation 3M (Figure 3). Tous les matériaux (métalliques, cimentaires, polymères, composites, etc.) peuvent être touchés par la biodétérioration [Falkiewicz-Dulik *et al.*, 2015].

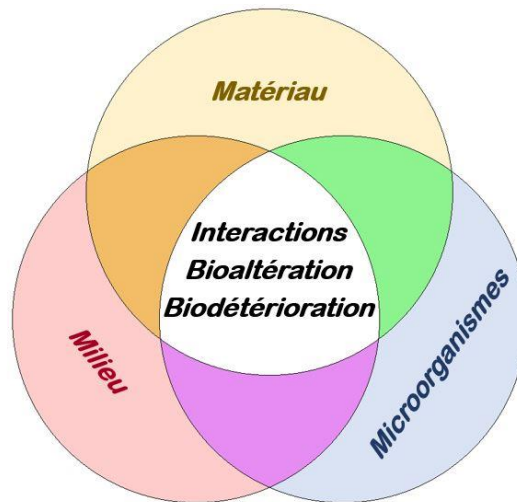


Figure 3 : Interactions Matériau-Milieu-Microorganismes [Roux, 2008]

La biodétérioration d’un matériau est nécessairement liée à sa colonisation microbienne. Or dans un milieu donné, tous les matériaux ne présentent pas la même capacité à se laisser coloniser. On parle alors de bioréceptivité qui est l’aptitude d’un matériau à être colonisé par un ou plusieurs groupes de microorganismes sans nécessairement entraîner de biodégradation [Guillite *et al.*, 1995]. La bioréceptivité d’un matériau évolue avec le temps, selon son vieillissement. La première phase d’évolution est appelée « conditionnement de la surface » et permet la formation d’un biofilm qui va ensuite se développer et créer des interactions avec le matériau pour conduire à sa biodétérioration.

Dans le cas des ouvrages de génie civil en béton, les réseaux d’assainissement sont réputés comme étant ceux soumis aux attaques bio-induites les plus sévères [Li *et al.*, 2019 ; Wu *et al.*, 2020 ; Wang *et al.*, 2020].

2.1 Processus général

L’alcalinité naturelle de la pâte de ciment est un inhibiteur de la colonisation microbienne des bétons [Macias *et al.*, 1996]. De ce fait, sa carbonatation est un préambule indispensable à sa colonisation [Johannesson *et al.*, 2001]. La baisse de pH associée va permettre la colonisation de la surface par des bactéries neutrophiles qui ne survivraient pas dans un environnement aussi basique que celui des bétons sains.

Après que les premiers microorganismes aient colonisé la surface (primo-adhésion), un consortium microbien s’installe et on assiste alors à la formation d’un biofilm. La maturation de ce biofilm s’accompagne d’une succession microbienne et la mise en place des processus de bioaltération et/ou biodétérioration.

Ce processus général est schématisé Figure 4.

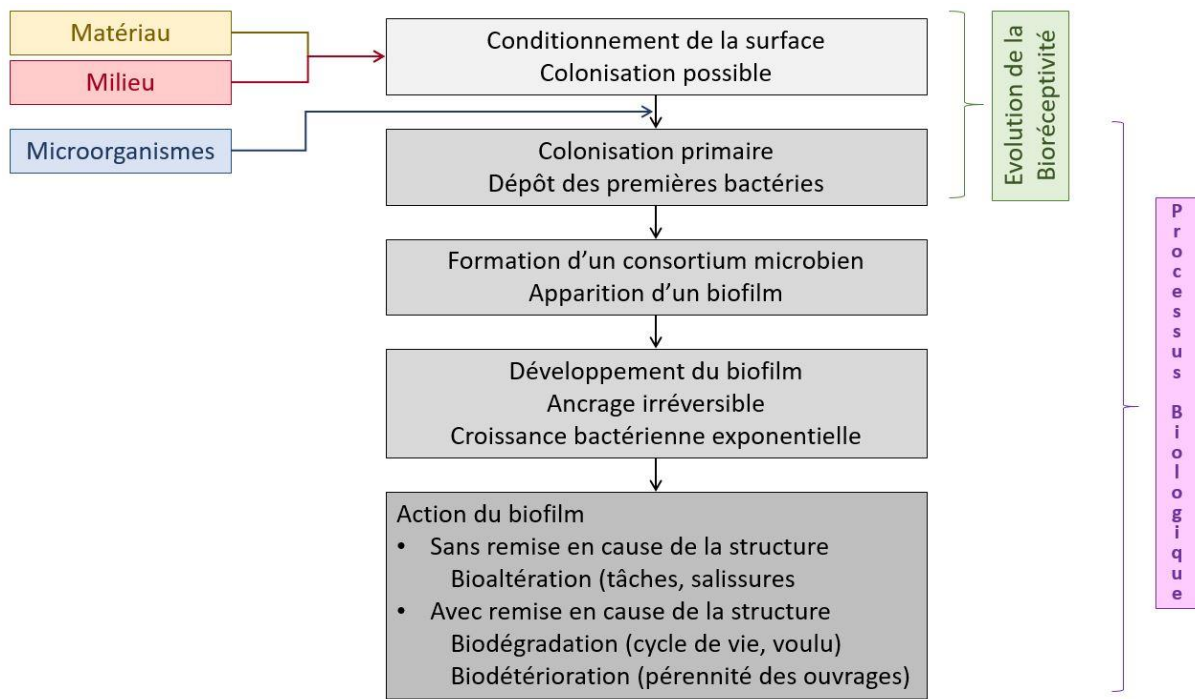


Figure 4 : Processus général de bioaltération et de biodétérioration des matériaux cimentaires

2.2 Processus de biodétérioration des bétons

2.2.1 Les dégradations physiques bio-induites

Les dégradations physiques bio-induites sont des dégradations causées par les microorganismes qui mettent directement en jeu des phénomènes physiques tels que des contraintes mécaniques. Ces phénomènes sont liés à la pénétration ou au développement d'éléments biologiques dans certaines porosités et fissures du matériau ainsi qu'à l'encrage du biofilm sur sa surface (Figure 5) [Cwalina, 2008].

Les porosités ouvertes et les fissures constituent des sites de pénétration et de développement d'éléments biologiques au sein même du matériau. Ces éléments biologiques peuvent être des cellules, des hyphes ou rhizoïdes de champignons, lichens ou mousses, ou encore tout ou partie d'un biofilm [Guillitte, 1995]. Les hyphes et rhizoïdes ont une capacité de croissance importante et peuvent ainsi se développer en créant des pressions internes au matériau pouvant conduire à l'ouverture et/ou la propagation des fissures qu'ils ont colonisées. Les biofilms contiennent quant à eux des substances dont le volume évolue avec leur teneur en eau (exo-polymères, poly-saccharides, etc.). En cas de période sèche, ces éléments se contractent et peuvent migrer vers de petites ouvertures ou anfractuosités de la matrice cimentaire ou des granulats. En période plus humide, ils s'hydratent et ils gonflent

alors en exerçant ainsi des pressions sur les surfaces des porosités qu’ils ont investies. Une répétition de ces deux phénomènes conduit souvent à l’apparition de fissures ou d’éclats [Joseph *et al.*, 2012 ; Wu *et al.*, 2020 ; Little *et al.*, 2020].

Lorsqu’un biofilm s’est développé sur une surface, son encre est notamment lié à la présence de matériaux biogènes (exo-polymères par exemple) qui permettent de développer une adhésion plus ou moins forte [Roux *et al.*, 2006 ; De Belie, 2010]. Les conditions environnementales, telles que des flux liquides importants, leur vitesse d’écoulement élevée, des flux turbulents, peuvent regrouper des conditions mettant à l’épreuve cet ancrage. Lorsque l’adhésion du biofilm sur la surface est plus forte que la cohésion locale du matériau, l’arrachement du biofilm emporte une partie du support sur lequel il était fixé, générant ainsi une perte de matière et une érosion de la surface.

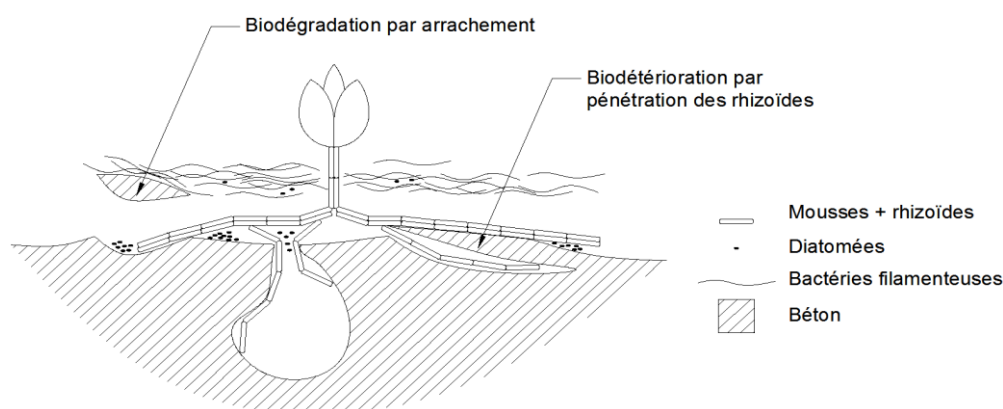


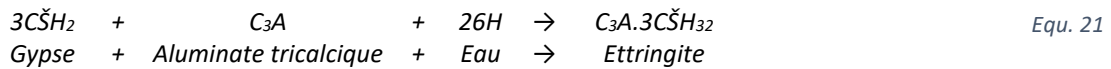
Figure 5 : Dégradation physiques bio-induites [Roux livre vert, d’après Guillitte, 1995]

2.2.2 Les dégradations chimiques bio-induites

Les dégradations chimiques bio-induites sont des dégradations généralement causées par les substances chimiques sécrétées par les microorganismes et qui réagissent avec les différents constituants du matériau durci pour former des composés expansifs ou solubles. Du fait de l’alcalinité de la matrice cimentaire, les métabolites reconnus comme agressifs regroupent une grande variété d’acides.

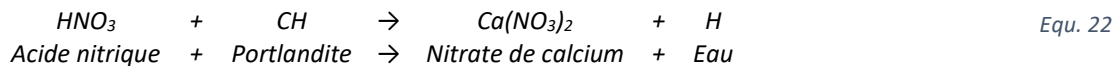
L’acide le plus couramment incriminé dans la littérature est l’acide sulfurique [Lasfar *et al.*, 2015 ; De Belie, 2010], principalement dans les réseaux d’assainissement. Cet acide est notamment un des produits de l’activité métabolique des champignons *Fusarium* [Gu *et al.*, 1998 ; Yuan *et al.*, 2013] et des bactéries sulfo-oxydantes (*Thiobacilli* et *Acidithiobacilli*). Ces microorganismes sont les premiers à avoir été identifiés comme étant impliqués dans la biodétérioration des bétons [Parker, 1945] et dont l’une des espèces (*Acidithiobacillus thiooxidans*) avait initialement été référencée sous le nom de *Thiobacillus Concretivorus*. L’acide sulfurique biogène va tout d’abord réagir avec la Portlandite et former du gypse (Equ. 20). A son tour et en présence d’eau, le gypse va pouvoir réagir avec des aluminates tricalciques et conduire à la formation d’ettringite secondaire (Equ. 21). Ces minéraux aux propriétés mécaniques plus faibles que celles des phases ayant réagi sont des produits de dégradation expansifs dont la formation génère des pressions internes à l’origine de fissures et/ou de l’éclatement du matériau.



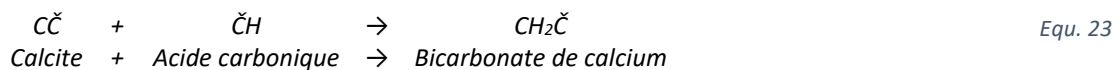


D’autres acides sont à l’origine de produits de dégradation solubles qui peuvent entraîner une dissolution des phases de la matrice cimentaire et/ou une désintégration du matériau. La sévérité de l’attaque bio-induite sera ainsi fonction de la solubilité des phases formées dans le milieu environnant. Parmi ces acides référencés dans la littérature, on peut citer :

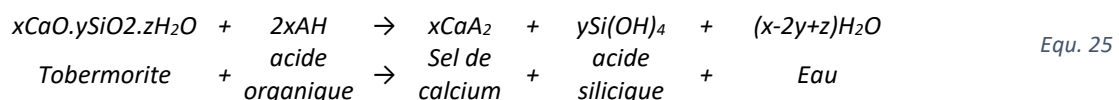
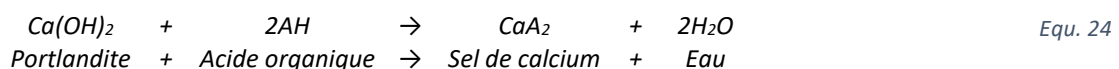
- L’acide nitrique [Plassais, 2003 ; Leemann *et al.*, 2010]. Il est sécrété par des bactéries telles *Nitrobacter* ou *Nitrosomonas* et réagit avec la Portlandite pour former du nitrate de calcium soluble (Equ. 22). Cette attaque conduit à une augmentation de la porosité de la matrice cimentaire et à une dissolution de la surface qui s’accompagne d’une diminution de la profondeur d’enrobage des armatures, les rendant plus vulnérables à la corrosion (suite à une carbonatation par exemple).



- L’acide carbonique [Lors, Thème 4 - chapitre 12, 2016]. Il est associé à l’activité métabolique des bactéries sulfato-réductrices et réagit dans un premier temps avec la Portlandite pour former de la calcite, tel qu’on l’observe dans les réactions de carbonatation [Roux, 2008] (Equ. 17). Cette calcite néoformée peut alors réagir à nouveau avec l’acide carbonique pour former du bicarbonate de calcium soluble (Equ. 23). La solubilité du bicarbonate engendre ainsi une perte de matériaux par dissolution.



- Les acides organiques [Plassais, 2003 ; Lors - chapitre 12, 2016]. Ils constituent une très grande famille d’acides qui peuvent être produits par de très nombreux microorganismes dont des algues (*Chaetomorpha antenia*), des champignons (*Aspergillus Niger*) ou des bactéries (*Nitrosomonas*, *Nitrobacter*). Ces acides peuvent réagir avec différentes phases de la matrice cimentaire comme la Portlandite (Equ. 24) ou la Tobermorite (Equ. 25) pour former différents sels de calcium. Ces réactions s’accompagnent d’une dissolution de la matrice cimentaire selon la solubilité du sel de calcium formé.



2.2.3 Cas particulier des réseaux d’assainissement

Les réseaux d’assainissement sont le siège des attaques biologiques les plus intenses sur les bétons [Herisson, 2012 ; Grandclerc, 2017 ; Wu et *al.*, 2020]. Ils charrient des effluents d’une chimie complexe qui renferment une grande diversité de substances chimiques permettant le développement de nombreuses espèces microbiennes. En plus de la présence de nutriments, ces environnements constituent des conditions favorables (température, humidité...) à leur développement. Ces conditions environnementales favorisent notamment la sélection de bactéries nocives pour le béton.

Pour les bétons traditionnels à base de clinker Portland, ces dégradations sont liées au cycle du soufre [Yuan et *al.*, 2013 ; Zambon et *al.*, 2020], qui dépend notamment de la variation du régime d’écoulement des effluents et de l’activité métabolique de deux types microbiens ; les bactéries sulfato-réductrices (BSR) et les bactéries sulfo-oxydantes (BSO) (Figure 6).

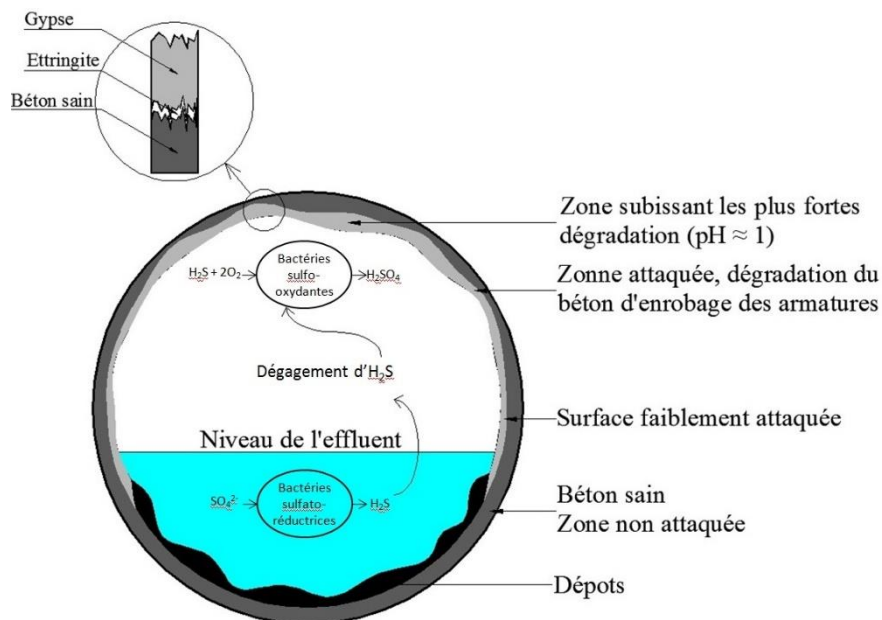


Figure 6 : Schéma du phénomène de dégradation d’une canalisation d’égout (Ciment Portland) [Roux 2008] d’après [Roberts et *al.*, 2002].

Lorsque que le flux d’effluents est faible, les boues qui s’accumulent au fond de la canalisation constituent un environnement pauvre voire dépourvu en oxygène où les BSR tels que *Desulfovibrio* et *Desulfobulbus* [De Belie et *al.*, 2002] peuvent se développer. L’activité métabolique des BSR est alors à l’origine de la production d’hydrogène sulfuré (H_2S), suite à la réduction des composés soufrés en sulfures S^{2-} ou encore en composés volatils qui se forment dans des zones anaérobies (Figure 6) [De Belie et *al.*, 2004]. De par leur métabolisme énergétique (*cf.* §3.2), les BSR utilisent donc les sulfates comme accepteur final d’électrons et les réduisent en hydrogène sulfuré H_2S [Bourdoiseau, 2011].

Les eaux usées constituent pour ces bactéries un réservoir de sulfates, pouvant en contenir jusqu’à 1000 mg par litre d’effluent [Herisson, 2012]. Le pH des effluents joue alors un rôle primordial dans la stabilité de l’ H_2S . Les sulfates réduits sont présents dans les réseaux d’assainissement sous 3 formes en équilibre : HS^- , S^{2-} et H_2S [Roberts et *al.*, 2002]. La prédominance d’une des espèces dépend non seulement du pH mais aussi des conditions

environnementales (température, humidité relative). Les effluents étant généralement acides, la présence d' H_2S y est prédominante [Yang *et al.*, 2005] et celle de S^{2-} est considérée comme négligeable (Figure 7).

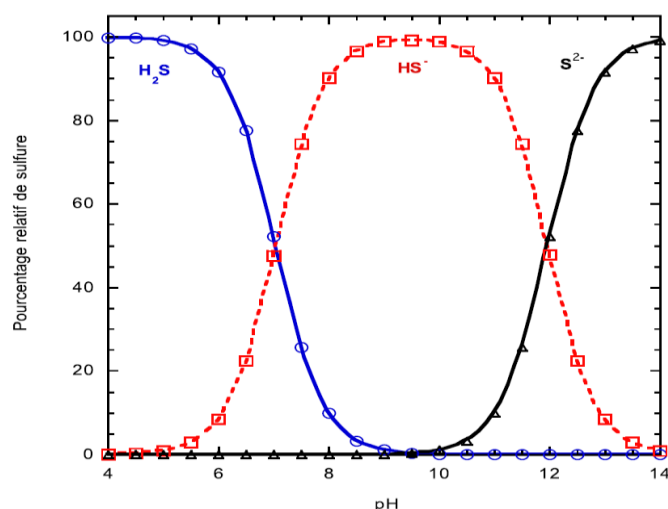


Figure 7 : Diagramme de prédominance des sulfures en fonction de pH [Herisson, 2012]

Lorsque le flux devient turbulent (pluies, orages), l' H_2S dissout, et parfois en sursaturation dans l'eau, est remobilisé et se dégage dans la partie aérienne de la canalisation. Lorsqu'il entre en contact avec la partie émergée du béton, l' H_2S se condense et s'accumule sur la voûte de la canalisation en se transformant en HS^- et S^{2-} , du fait du pH alcalin du matériau (Figure 7). Une fois déposés à la surface des bétons, ces composés réagissent avec l'oxygène de l'air pour former des espèces oxydées comme le thiosulfate, le soufre élémentaire et les poly-sulfates. Ces espèces soufrées constituent alors un substrat nutritif nécessaire au développement des BSO (Figure 6).

Du fait de l'alcalinité du béton carbonaté (pH $\approx 9,5$) les premières BSO capables de coloniser ces surfaces sont des espèces neutrophiles, principalement chimiolithotrophes, dont le thiosulfate est nécessaire au développement [Parker et Prisk, 1953]. Les BSO neutrophiles produisent des composés acides et convertissent une grande quantité de sulfure en soufre élémentaire et en acide polythionique ($\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$). Ce développement va conduire à l'acidification de la surface et permettre ainsi l'initiation d'une succession microbienne aboutissant à la colonisation du béton par des espèces acidophiles (Tableau 7).

Tableau 7 : Succession des BSO en fonction du pH [Roberts *et al.*, 2002]

Genres et espèces	Gamme de pH	Substrat soufré	Produits
<i>Thiobacillus Thioparus</i>	4,5 - 10	Thiosulfate, H_2S , thiocyanate	Soufre, acides polythioniques
<i>Starkeya novella</i>	5 - 9,2	Thiosulfate	Soufre
<i>Halothiobacillus neopolitanus</i>	4 - 9	H_2S , soufre, thiosulfate	Acides polythioniques, acide sulfurique
<i>Thiobacillus intermedius</i>	1,7 - 9	Thiosulfate	Acides polythioniques, acide sulfurique
<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>	0,4 - 4	Thiosulfate, soufre	Soufre, acide sulfurique

Ces BSO acidophiles telles que *Acidithiobacillus thiooxidans* vont alors oxyder le soufre et les acides polythioniques, pour produire de l’acide sulfurique qui abaisse alors le pH de surface jusqu’à 0,5 – 1 [Roberts *et al.*, 2002]. Comme présenté précédemment, cet acide sulfurique va réagir localement avec les hydrates de la matrice cimentaire pour former des produits de dégradation expansifs tels que le gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et l’ettringite ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) [Monteny *et al.*, 2001]. Ces réactions sont à l’origine de l’apparition de fissures et de pressions internes au matériau, qui peuvent conduire à la ruine de l’ouvrage [Grandclerc, 2017 ; Herisson, 2012].

2.3 Influence du matériau

Vis-à-vis de la biodétérioration et parmi les 3M, les facteurs propres au matériau sont ceux sur lesquels il est possible d’avoir une influence la plus directe pour garantir la pérennité des ouvrages en béton.

2.3.1 Composition chimique et minéralogique du matériau

Les attaques chimiques bio-induites sont principalement liées à la réaction de métabolites microbiens avec différentes phases de la matrice cimentaire. La résistance d’une pâte de ciment à ces attaques est donc conditionnée par la réactivité et la stabilité des phases minérales qui la composent. Différentes études ont montré que le type de ciment utilisé dans la formulation modifie le comportement du béton vis-à-vis des attaques biologiques et chimiques [Blondelot *et al.*, 2010]. La teneur en phases réactives du ciment a ainsi une influence directe sur la résistance de la phase liante, et donc celle du matériau. Par exemple, la teneur en chaux libre doit être limitée [Taché, 1998]. Les ciments au laitier [Van Rompaey, 2006] et les ciments alumineux [Hofmann, F.-J., *et al.*, 1997] contenant une proportion limitée de chaux libre présentent un bon comportement vis-à-vis des attaques chimiques bio-induites.

Selon leur nature siliceuse ou calcaire, les granulats peuvent également réagir avec les métabolites microbiens. Les granulats siliceux sont chimiquement inertes et donc insensibles aux acides biogènes. De ce fait, quand un béton est formulé avec ce type de granulats, les attaques biologiques se traduisent par la dégradation de la seule matrice cimentaire. On peut alors assister à une perte de cohésion du matériau dû au déchaussement des granulats. A l’inverse, lorsqu’un béton est formulé avec des granulats calcaires, ces granulats interagissent avec les acides biogènes et l’attaque est plus généralisée. Les granulats calcaires offrent ainsi une grande surface de réaction et une grande quantité de réactifs pour neutraliser les métabolites acides agressifs. Ces dégradations concernent ainsi toute la surface du matériau mais la vitesse de déplacement du front de dégradation vers le cœur du matériau est bien plus faible que celle observée pour les bétons à base de granulats siliceux [De Belie, 2004].

Les adjuvants incorporés au matériau à l’état frais pourraient constituer une source de nutriments pour les bactéries et donc favoriser leur développement. Bien que cette hypothèse soit régulièrement soulevée, aucune étude dédiée démontrant ce fait n’est référencée dans la littérature.

Les choix du ciment, des granulats et des adjuvants sont ainsi des paramètres à prendre en compte pour la réalisation d’ouvrages susceptibles d’être en contact avec des métabolites microbiens agressifs.

2.3.2 Réseau poreux et topographie

La surface et la porosité du matériau constituent les points de contact avec les cellules et leurs métabolites.

Les irrégularités topographiques comme les fractures ou les porosités ouvertes sont des sites privilégiés de colonisations microbiennes [Roux, 2008]. En effet, selon l’importance de la rugosité de surface, la surface de réaction entre le matériau et le milieu extérieur peut être augmentée et favoriser le dépôt de nutriments et de cellules microbiennes [Guillite, 1995] et donc leur croissance. Il n’existe pas de corrélation directe entre rugosité de surface et taux de colonisation surfacique. Néanmoins, dans des conditions environnementales identiques, il semble qu’il existe une rugosité qui permette d’optimiser le développement du biofilm en favorisant son accrochage et en limitant son entraînement en présence d’un flux liquide ou gazeux important [Roux *et al.*, 2006]. Aucune étude n’apporte cependant d’informations quant à une valeur précise de rugosité.

La porosité est un paramètre très important qui représente la fraction de volume total occupée par les vides. À travers la taille et la géométrie des pores, elle peut permettre l’entrée des microorganismes dans le matériau, ce qui risque d’augmenter sa vitesse de dégradation [Tulliani *et al.*, 2002]. À titre d’exemple, les microchampignons utilisent en partie la porosité pour développer leurs hyphes (filaments plus ou moins ramifiés) leur permettant de récupérer les nutriments dissous dans l’eau piégée de la porosité du matériau. La porosité du matériau a ainsi une double influence sur sa biodétérioration de par :

- Son volume accessible. Plus le volume poreux accessible d’un béton est important, plus le béton est susceptible d’accueillir en son sein une grande quantité d’éléments agressifs (cellules, biofilm, métabolites) et offre une grande surface de réaction ;
- Sa structuration et sa connectivité. La porosité est le vecteur de déplacement des espèces agressives vers le cœur du matériau. Plus la connectivité du réseau capillaire d’une pâte de ciment est élevée, plus les métabolites pourront diffuser vers le cœur du matériau et le dégrader en profondeur. Les phénomènes de peau des bétons [Delmas, 2006 ; Bur *et al.*, 2010], c’est-à-dire les spécificités du réseau poreux à proximité de la surface coffrée ou arasée, peuvent aussi influencer la biodétérioration en créant un phénomène de frein à la diffusion des solutions aqueuses [Roux - chapitre 13, 2016].

Ces deux paramètres sont directement influencés par la qualité de la surface coffrante (topographie), le rapport E/C et les conditions de cure. Pour obtenir un béton résistant aux attaques bio-induites, il convient ainsi de limiter le rapport E/C (adjuvantation possible) et de garantir de bonnes conditions de cure pour éviter notamment la fissuration [Yuan *et al.*, 2013 ; Herisson, 2012 ; Rabehi, 2013].

2.4 Influence du milieu

Un milieu se caractérise par différents paramètres tels que sa composition chimique, sa température, son humidité relative, son pH, la présence de gaz dissous, la luminosité, les flux, etc. De par ses propriétés, l’influence du milieu sur la biodétérioration des matériaux cimentaires est majeure et multiple.

Tout d’abord, les composantes de l’environnement vont engendrer le vieillissement plus ou moins rapide du matériau. Sa première phase correspond au conditionnement de la surface qui devient alors colonisable par les microorganismes. Ainsi, dans le cas des matériaux cimentaires, l’environnement apporte l’humidité et le CO₂ à l’origine du phénomène de carbonatation.

Chaque espèce microbienne a besoin de conditions spécifiques nécessaires pour se développer : source de carbone, donneurs et accepteurs d’électrons, présence ou absence d’oxygène, température, lumière, etc (cf. ch.I § 3.2). Cependant d’autres facteurs peuvent constituer des inhibiteurs de leur développement ; présence ou absence d’oxygène, pression osmotique, etc. De fait, l’environnement engendre une sélection des espèces microbiennes qui peuvent se développer et donc des espèces potentiellement en contact avec le matériau.

De plus, les conditions environnementales influencent la vitesse de croissance des microorganismes. La température joue par exemple un rôle très important car elle détermine le taux et la vitesse des réactions biochimiques. Plus la température est élevée, plus les réactions sont rapides [Herisson, 2012]. Autre exemple, chaque espèce de bactéries a un pH optimal de développement et ne peut survivre que sur une plage de pH qui lui est propre [Roberts *et al.*, 2002 ; Lors *et al.*, 2009]. Lorsque des bactéries métabolisant des substances agressives pour les bétons se développent rapidement, la quantité sécrétée de métabolites est importante, ainsi que la vitesse de dégradation du matériau. Cependant, lorsque la croissance est rapide, l’environnement doit apporter suffisamment de nutriments pour éviter les risques de mutation ou de lyse bactérienne.

Les conditions hydrodynamiques vont aussi jouer un rôle majeur sur le biofilm. La présence d’écoulements, de frottements ou de turbulences dans le milieu peut entraîner le détachement de certains microorganismes et ainsi favoriser la colonisation de nouvelles surfaces. De plus, dans le cas de la biodétérioration des réseaux d’assainissement, la variation des flux d’effluents permet la mise en place du cycle du soufre à l’origine de ce phénomène (cf. Ch.I § 2.2.3).

2.5 Influence des microorganismes

Les microorganismes ont également une influence majeure sur la biodétérioration des matériaux cimentaires de par :

- leur capacité de développement sous forme de biofilm. Pour qu’un processus de biodétérioration puisse se mettre en place, la quantité de métabolites agressifs produits doit être suffisamment importante pour déstabiliser le matériau. De ce fait, la présence d’un nombre restreint de bactéries agressives ne peut pas attaquer significativement le matériau, quel que soit l’agressivité

du métabolite produit. La formation du biofilm permet à la fois d’engendrer la croissance exponentielle des bactéries, mais également de concentrer en son sein les espèces chimiques agressives ;

- leur résistance aux évolutions des conditions environnementales. La physico-chimie d’un milieu réel évolue constamment et les bactéries qui y vivent doivent pouvoir s’adapter à ces changements ;
- les métabolites qu’ils sécrètent, plus ou moins agressifs pour les bétons (*cf.* Ch.I § 2.2).

Les bactéries influencent donc la biodérérioration des matériaux cimentaires de par leur métabolisme qu’il convient de connaître et de comprendre pour étudier au mieux ces phénomènes.

3 Microorganismes bactériens

Les microorganismes sont des organismes ubiquistes présents dans tous les environnements réels qui regroupent notamment les bactéries, des lichens, des champignons, des algues. Les bactéries sont quant à elles les microorganismes unicellulaires procaryotes plus incriminés dans les processus de biodétérioration.

3.1 Les bactéries

Les bactéries, la plus ancienne forme de vie connue sur terre, sont des microorganismes unicellulaires procaryotes (sans noyau, ADN diffus dans la cellule) dont la taille varie entre 0,3 μm et 60 μm (majoritairement comprise entre 0,5 μm et 10 μm) [Magot *et al.*, 1998]. Elles appartiennent à deux règnes différents du vivant :

- Les eubactéries regroupent la plupart des bactéries classiques (bactéries marines, d’eau douce, etc.) ;
- Les archaebactéries regroupent principalement les bactéries méthanogènes (bactéries anaérobies qui métabolisent du méthane) et les bactéries dites extrêmophiles (halophiles et thermophiles extrêmes) [Magot, 2008].

Les bactéries sont des organismes simples capables de s’adapter à tous les environnements. Le Tableau 8 présente des exemples en la matière.

Tableau 8 Gamme d'existence des bactéries [Flemming *et al.*, 1991]

Milieu	Domaine	Organismes
Température	12°C à + de 200°C	<i>St. thermophilus</i>
pH	0 à 12	<i>Acidith. ferrooxidans</i> , <i>Plectonema nostocorum</i>
Pression	0 à + de 1000 bar	Bact. basophiles
Potentiel redox	-450 à 850 mV	Bact. Méthanogènes, ferrogènes
Salinité	0 à saturation	<i>Hyphomicrobium</i> , bact. halophiles obligatoires
Carbone	de 10 $\mu\text{g/l}$ (eau très pure) Sources de C	<i>Bact oligotriphe</i> s, <i>copiotrophe</i> s
Rayonnements	Sur lampes UV, sur émetteurs rayons gamma, dans centrales atomiques,	<i>Deinococcus spec.</i> <i>Mycoccus radiodurans</i>
Biocides	Eau potable chlorée Conduits de désinfection	<i>Legionella</i>

La Figure 8 présente la structure d’une cellule bactérienne dont les principales parties sont :

- La paroi qui est l’enveloppe externe de la bactérie. Cette membrane complexe est le lien que la bactérie entretient avec son environnement. Elle joue tout d’abord un rôle de protection contre la dessiccation et les espèces chimiques nocives. Elle est également le siège de nombreuses réactions biochimiques impliquées dans la communication entre cellules ou encore la reconnaissance

des surfaces. Cette paroi permet également la sélection des espèces chimiques nutritives qui pourront pénétrer dans le cytoplasme ;

- Le cytoplasme qui est le siège de toutes les fonctions vitales de la cellule et contient le matériel génétique (ADN). Il est séparé du milieu extérieur et de la paroi par la membrane cytoplasmique épaisse de 8 nm environ [Jorand, 2009] et composée de deux feuillets de nature lipidique.

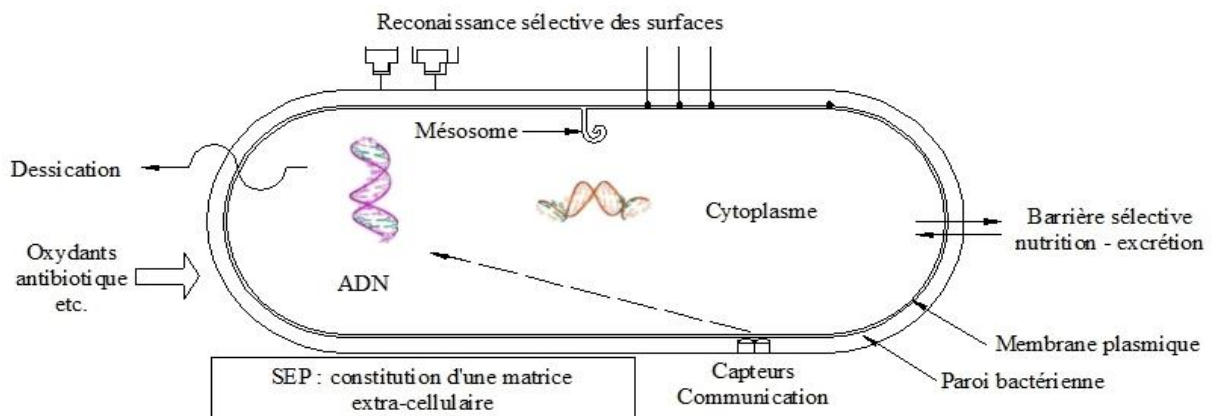


Figure 8 : Ultrastructure et fonctionnement de la cellule eubactérienne d'après [Jorand, 2009].

Les bactéries, qui peuvent vivre de façon isolée ou regroupée, sont classées en fonction de leur morphologie (Figure 9) :

- les bacilles en forme de bâtonnet (longueur plus importante que les autres dimensions), les bâtonnets droits sont appelés bacilles ou *coli*, ceux qui sont incurvés sont appelés vibrions. Ils peuvent s'associer en chaînette ;
- les *cocci* ou coques en forme de sphère qui peuvent s'associer en chaîne ou en amas ;
- les mycéliennes de forme filamenteuse.

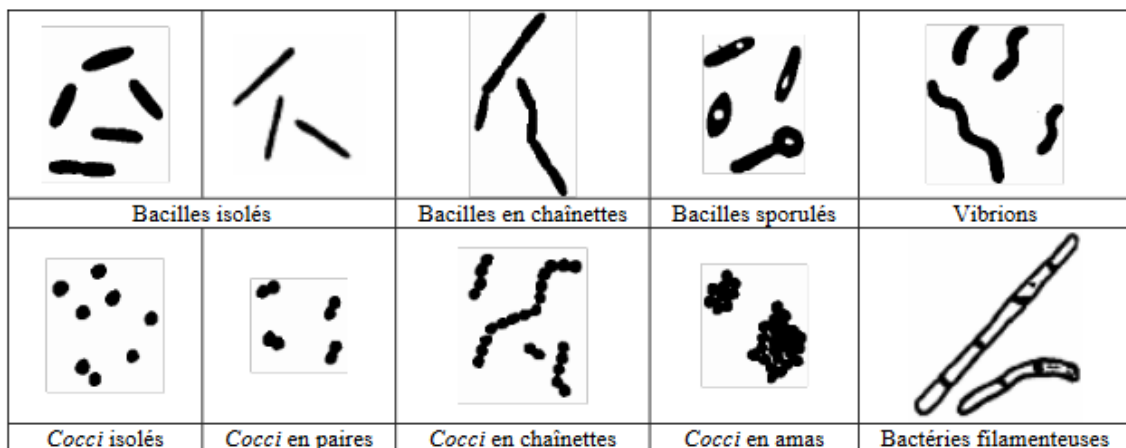


Figure 9 : Morphologies et groupements de bactéries [Magot et al., 1998]

3.2 Les métabolismes

Les bactéries, comme tous les autres organismes vivants, ont besoin de nutriments pour vivre et se multiplier (mitose cellulaire). Le métabolisme bactérien est l’ensemble des réactions biochimiques coordonnées et régulées par les bactéries. Il y a deux métabolismes principaux (Figure 10) : le métabolisme carboné ou nutritif ; le métabolisme énergétique [Magot, 2008 ; Roux, 2008 ; Dupont, 2005]. Les principaux besoins de la cellule sont : une source de carbone ; des éléments donneurs et accepteurs d’électrons qui représentent une source d’énergie.

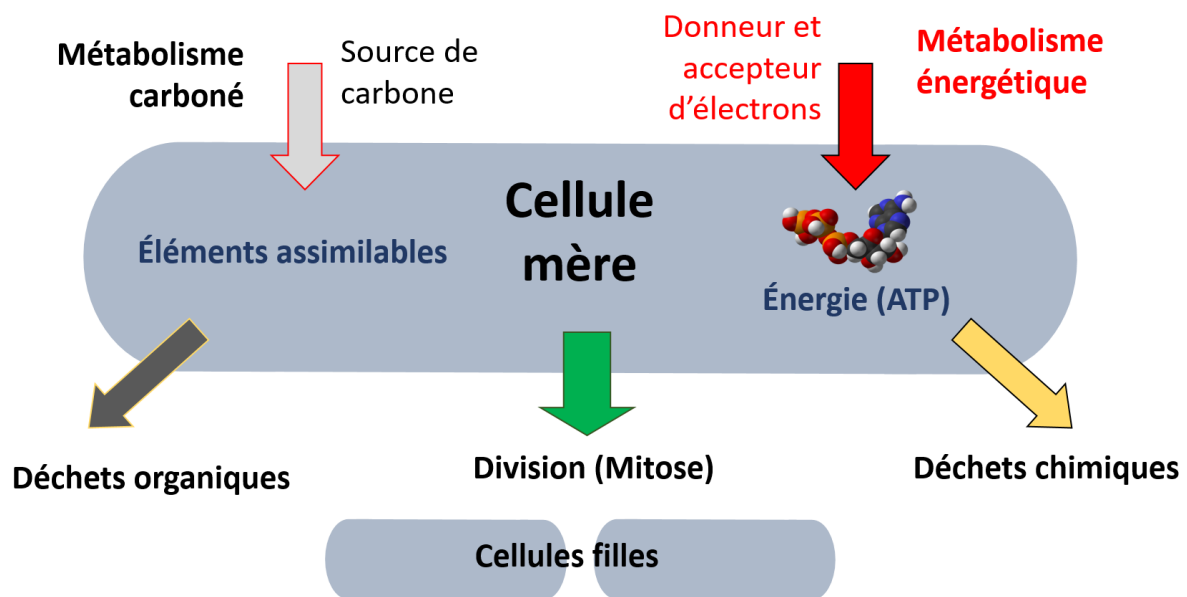


Figure 10 : Schématisation du métabolisme bactérien

3.2.1 Métabolisme carboné ou nutritif

Il correspond à l’ensemble des synthèses cellulaires effectuées, à l’accumulation de matières organiques par la cellule mère en vue de sa division cellulaire en deux cellules filles. La bactérie prélève dans le milieu les composés organiques et/ou minéraux nécessaires, puis les synthétise en protéines, lipides, acides nucléiques [Dupont, 2005]. Les cellules sont donc classées en fonction des composés chimiques utilisés :

- les bactéries hétérotrophes utilisent des sources de carbone organique (uniques ou multiples) ;
- les bactéries autotrophes utilisent le dioxyde de carbone ou des carbonates dérivés ;
- les bactéries autotrophes facultatives utilisent principalement le dioxyde de carbone ou les carbones dérivés mais peuvent utiliser des sources de carbone organiques.

3.2.2 Métabolisme énergétique

Il correspond à l’ensemble des réactions internes à la cellule qui permettent d’apporter l’énergie nécessaire pour sa survie (se mouvoir, importer et synthétiser les nutriments, se multiplier, etc.). Ce métabolisme donne lieu à des réactions d’oxydo-réductions dont les transferts d’électrons permettent à la bactérie de récupérer de l’énergie. La source d’énergie est une espèce chimique appelée donneur d’électrons (réducteur), un accepteur terminal d’électrons fait office de dernier maillon de la chaîne d’oxydoréduction libérant l’énergie [Magot, 2008]. La cellule stocke l’énergie sous forme d’adénosine triphosphate (ATP - $(C_{10}H_8N_5O_{13}P_3)$) ou d’adénosine diphosphate ($(C_{10}H_{15}N_5O_{10}P_2)$) ou sous forme de pouvoir réducteur. Les bactéries peuvent utiliser différentes sources d’énergies primaires qui permettent de les classer selon leur type trophique :

- les bactéries phototrophes dont la source d’énergie primaire est la lumière :
 - les bactéries photolithotrophes qui utilisent un donneur d’électrons minéral ;
 - les bactéries photo-organotrophes qui utilisent un donneur d’électrons organique ;
- les bactéries chimiotrophes utilisent les sources d’énergie chimique comme source primaire d’énergie :
 - chimiolithotrophes qui utilisent les donneurs et accepteurs d’électrons minéraux ;
 - chimioorganotrophes qui utilisent les donneurs d’électrons organiques.

En présence d’oxygène, on parle de respiration aérobie. En absence d’oxygène, on parle de respiration anaérobie lorsque l’accepteur d’électrons est minéral, et de fermentation lorsque l’accepteur est organique.

Le Tableau 9 synthétise les métabolismes bactériens.

Tableau 9 : Métabolisme énergétique des bactéries

Source d’énergie	Lumière solaire	Photo-	-trophe
	Composés chimiques	Chimio-	
Donneur d’électrons	Composés organiques	Organo-	
	Composés inorganiques	Litho-	
Source de carbone	Composés organiques	Hétéro-	
	Composés inorganiques	Auto-	

3.2.3 Bactéries Sulfo-Oxydantes BSO

Dans le cas de la biodétérioration des bétons, les bactéries les plus incriminées dans la littérature sont des Bactéries Sulfo-Oxydantes des genres *Thiobacillus*, *Thiomonas*, *Halothiobacillus* et *Acidithiobacillus* [Herisson, 2012 ; Noeiaghahi et al., 2017]. Ces bacilles ont une taille variant de 0,5 à 3 μm [Vishniac et al., 1957 ; Viseer et al., 1997 ; Grandclerc, 2017].

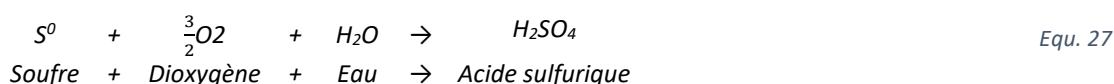
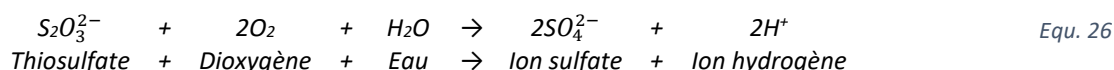
Elles sont divisées en 2 groupes qui se succèdent dans les phénomènes de biodétérioration des bétons (cf. Ch.I § 2.2.3), en fonction de leur pH de croissance. On distingue ainsi :

- les BSO neutrophiles dont le pH de croissance se situe entre 1,7 et 10 telles que *Thiobacillus thioparus*, *Halothiobacillus neapolitanus* ;
- les BSO acidophiles dont le pH se situe entre 0 et 4, telles que *Acidithiobacillus thiooxidans* [Roberts *et al.*, 2002 ; Lors *et al.*, 2009] (Tableau 10).

Tableau 10 : Intervalles de croissance des BSO en fonction du pH [Roberts *et al.*, 2002]

Genres et espèces	Gamme de pH	Type trophique	Substrat soufré	Produits
<i>Thiobacillus Thioparus</i>	4,5 - 10	Autotrophe	Thiosulfate, H ₂ S, thiocyanate	Soufre, acides polythioniques
<i>Starkeya novella</i>	5 - 9,2	Mixotrophe	Thiosulfate	Soufre
<i>Halothiobacillus neapolitanus</i>	4 - 9	Autotrophe	H ₂ S, soufre, thiosulfate	Acides polythioniques, acide sulfurique
<i>Thiobacillus intermedius</i>	1,7 - 9	Mixotrophe	Thiosulfate	Acides polythioniques, acide sulfurique
<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>	0,4 - 4	Autotrophe	Thiosulfate, soufre	Soufre, acide sulfurique

Ces bactéries aérobies se développent de façon optimale dans des environnements ayant une température comprise entre 25°C et 30°C. En présence d’oxygène (aérobie), ces bactéries chimiolithotrophes ou chimiolithotrophes facultatives oxydent le soufre élémentaire ou les thiosulfates (S^0 , $S_2O_3^{2-}$) en ions sulfates (Equ. 26) et en acide sulfurique (Equ. 27) [Vishniac *et al.*, 1957].



C’est cet aspect de leur métabolisme qui les rend agressives pour les matériaux cimentaires

3.3 Les biofilms

Le biofilm est un tissu vivant, une communauté structurée de cellules microbiennes enrobées dans une matrice polymérique auto-produite et adhérente à une surface inerte ou vivante. Il assure la résistance et la survie des bactéries.

Le biofilm est constitué de microorganismes, de substances extracellulaires polymériques (85% à 98% de la masse organique), d’eau (98% à 99% de la masse totale du biofilm), de minéraux et de substances chimiques (fer, magnésium, etc.) [Neu *et al.*, 2009 ;

Lors *et al.*, Thème 2 - chapitre 4, 2016]. Sa formation à la surface des matériaux suit 5 étapes principales (Figure 11) :

- le conditionnement de la surface. Cette phase va permettre le dépôt de micro-organismes planctoniques (libres) sur une surface. Dans le cas de l’attaque du béton, elle correspond à la carbonatation de la surface de béton permettant d’abaisser le pH de surface et sa colonisation par les bactéries ;
- la colonisation primaire. Elle correspond à la sédentarisation (primo-adhésion) des premiers microorganismes à la surface du matériau. Cette phase est réversible car les bactéries ne sont pas encore bien ancrées sur la surface ;
- la colonisation secondaire. Elle correspond à l’accumulation exponentielle des cellules bactériennes et à la production d’une matrice extracellulaire constituée d’exo-polymères. Cette matrice va augmenter l’adhésion entre le biofilm et son support, tout en protégeant les cellules des agressions extérieures. Cette phase est irréversible ;
- la maturité du biofilm. Elle correspond à la stabilité du biofilm constitué d’une ou plusieurs souches bactériennes vivant en synergie en ayant développé un métabolisme coopératif. Le biofilm atteint alors le plateau de développement qui caractérise un double équilibre entre la quantité de microorganismes adhérant au biofilm et ceux qui s’y détachent, et entre les cellules issues de la mitose et la lyse cellulaire. Le biofilm est alors constitué de 75 à 95 % de SEP (substances polymériques extracellulaires) et de 5 à 25% de cellules ;
- la mort du biofilm. Elle intervient lorsqu’il ne dispose plus des conditions nécessaires à sa survie.

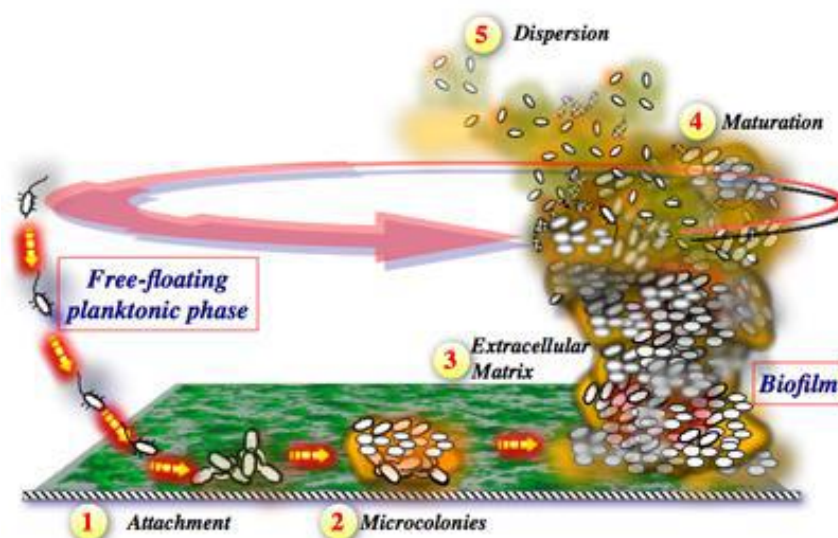


Figure 11 : Les étapes de formation du biofilm [Beloin, 2009]

4 Les réseaux d’assainissement

Au moyen-âge, de simples tranchées étaient creusées au milieu des axes majeurs de circulation des villes. Ces premiers caniveaux, au milieu des rues pavées sans trottoirs, de forme concave, servaient de rigole d’écoulement pour évacuer les eaux de pluies et les eaux usées déversées par les habitants. Il fallait alors compter sur la pluie, et notamment les orages, pour curer « naturellement » ces profondes rigoles jonchées de débris de toutes sortes.

Avec l’ère industrielle, ces systèmes ont été remplacés par des conduits enterrés dont les exutoires étaient le réseau hydrographique naturel. Ces ouvrages étaient généralement construits en pierres, en briques ou en céramique.

Depuis le milieu du XX^{ème} siècle, un vaste plan de développement des réseaux d’assainissement a été mis en place en France. Le but était de ne plus diriger les effluents vers les rivières, mais vers des stations d’épuration afin de les traiter avant de les rejeter dans le milieu naturel. Cette évolution marque la prise de conscience de la nécessité de préserver l’environnement. Ces réseaux ont été construits majoritairement en béton (ordinaire le plus souvent). Aujourd’hui, ces réseaux sont souvent fortement dégradés par les actions physiques (mouvement de terrain), mécaniques et chimiques des effluents (abrasion, dissolution...) et par l’action des bactéries (biodégradations).

4.1 Les effluents

L’effluent est un fluide résiduaire, généralement non traité, d’origine urbaine ou industrielle, qui transite dans le réseau d’assainissement.

On distingue :

- les eaux pluviales qui proviennent des précipitations atmosphériques tombées sur les toitures, les parkings et les chaussées, des eaux d’arrosage et de lavage des voies publiques et privées [Règlement d’assainissement, 2009].
- les eaux usées qui comprennent les eaux ménagères (lessive, cuisine, toilette...) et les eaux vannes (urines et matières fécales).
- les eaux industrielles qui sont tous les rejets correspondant à une utilisation de l’eau autre que domestique.

Cette diversité constitue des conditions chimiques différentes qui sont plus ou moins propices au développement et à la prolifération de microorganismes en fonction de leur métabolisme. Cependant, quel que soit leur type ou leur origine, le pH des effluents est très généralement acide [Yang *et al.*, 2005]. Par ailleurs, la plupart des eaux usées contiennent des sulfates indispensables au processus de biodétérioration des bétons [Joseph *et al.*, 2012].

Les précipitations ou leur absence jouent aussi un rôle sur les conditions d’évolution des microorganismes, avec des périodes sèches induisant un flux laminaire propice au développement d’anaérobiose, suivies de périodes à flux turbulents apportant de l’oxygène au milieu.

La température qui règne au sein des réseaux d’assainissement est fortement liée aux cycles climatiques, avec des températures plutôt basses en hiver et plutôt élevées en été. Elle constitue aussi un paramètre l’activité métabolique. Toutefois, les eaux domestiques sont moins sujettes aux variations de température extérieure.

4.2 Technologie des réseaux d’assainissement en béton

La France compte plus de 370.000 km de réseaux d’assainissement publics. Ceux-ci sont actuellement dimensionnés et réalisés selon les prescriptions du Fascicule 70 du CCTG [Fascicule 70-1, 2019].

Rappelons brièvement ici les concepts et les technologies qui gouvernent la réalisation des réseaux d’assainissement en béton.

Les réseaux d’assainissement peuvent être unitaires ou séparatifs :

- les réseaux séparatifs (Figure 12) sont des systèmes d’évacuation composés de collecteurs d’eaux pluviales et d’eaux usées séparés. Ce système permet d’éviter de surcharger la station de traitement des eaux usées en cas de forte pluie. L’inconvénient est que les pluies sont rejetées dans le milieu naturel, sans traitement, et que les réseaux d’eau usées ne bénéficient pas du curage apporté par les eaux pluviales... Dans certains cas, les exutoires des réseaux séparatifs sont regroupés dans un réseau unitaire ;

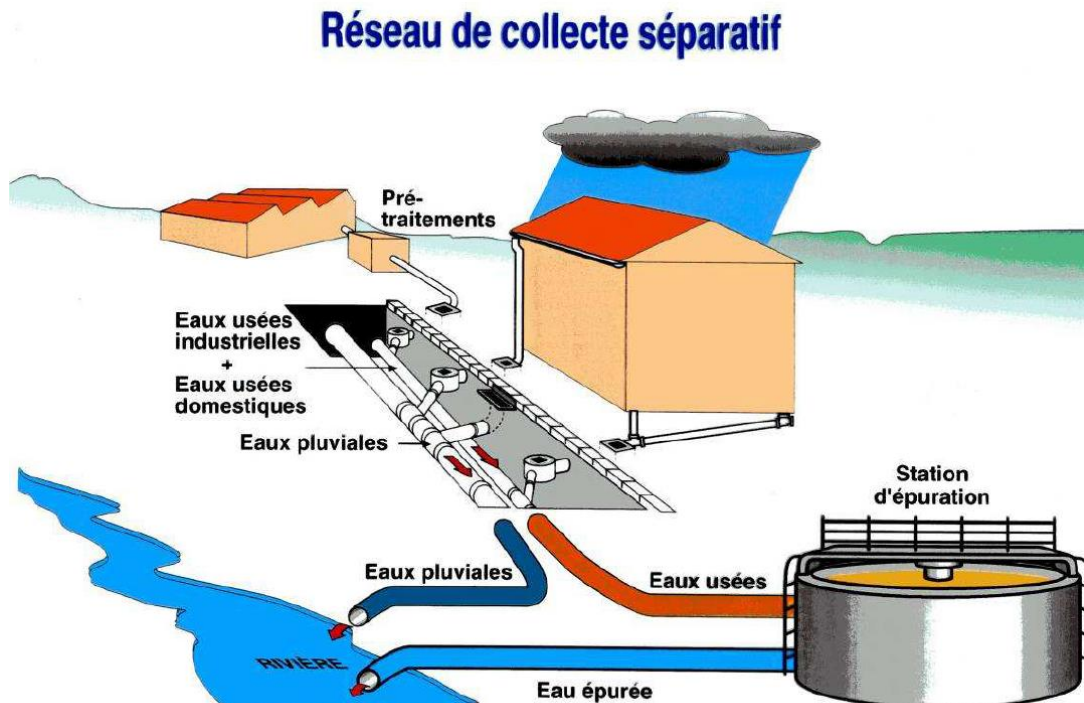


Figure 12 : Fonctionnement du réseau séparatif d'un réseau d'assainissement [Département Saône et Loire, 2001]

- les réseaux unitaires (Figure 13) sont des ensembles de collecteurs qui véhiculent en mélange les réseaux pluviaux et les eaux usées pour les diriger vers la station d’épuration. L’inconvénient est que la station d’épuration doit traiter un volume bien plus conséquent.

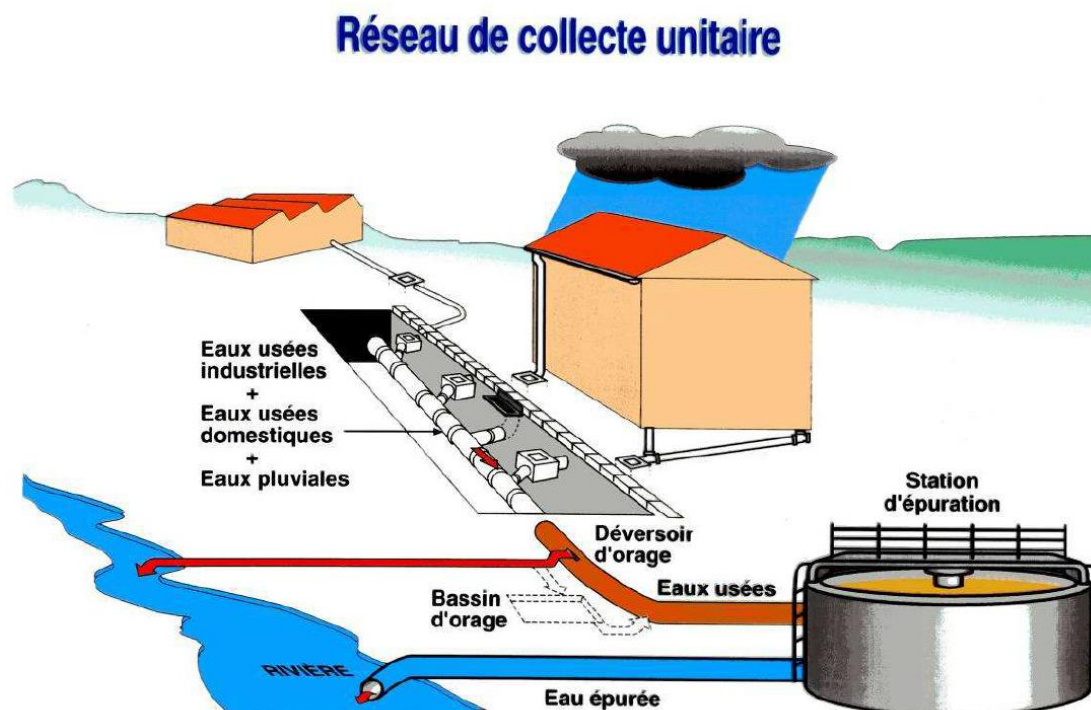


Figure 13 : Fonctionnement d'un réseau unitaire d'un réseau d'assainissement [Département Saône et Loire, 2001]

Les réseaux d’assainissement sont constitués d’un conduit ramifié étanche équipé de regards d’accès, d’équipements de sécurité et d’équipements de surface.

Le conduit étanche est composé d’un ensemble d’éléments assemblés permettant un écoulement gravitaire. Dans le cas des conduits en béton, ces éléments ont en général une longueur de 2,20 m et ils sont reliés par un joint d’étanchéité placé dans le collet. Leur diamètre est déterminé à partir des flux qui y transitent, de la pente, de la rugosité du matériau, etc.

Les regards d’accès permettent d’accéder au réseau afin d’y pénétrer ou de l’inspecter pour assurer sa maintenance et son entretien et sa réparation éventuelle. Ils sont le plus souvent en béton, préfabriqués ou coulés sur place. Ils sont définis par la norme NF EN 476 [NF EN 476, 2011]. Ils se composent d’un tampon, d’une cheminée et d’un branchement d’accès :

- les tampons doivent être en fonte avec un diamètre nominal DN250 sur trottoir et DN400 sur chaussée. Ils doivent être de dimension standard (600 mm ou 650 mm) pour les bouches d’aération et 800 mm avec assistance mécanique à l’ouverture ;
- les cheminées d’accès doivent avoir un diamètre de 1000 mm pour les collecteurs généraux et 1200 mm pour les collecteurs particuliers ;

- les équipements de sécurité tels que les échelles sont obligatoires pour une profondeur > 2,5 m ; d’autres équipements sont nécessaires pour des profondeurs > 3 m.

Les équipements de sécurité permettent de garantir la sécurité des agents lors de leur descente dans les réseaux. Ils sont fabriqués généralement en aluminium et constitués d’échelles, d’échelons, de crinolines ou de garde-corps.

Des tabourets permettent de raccorder les canalisations privatives d’eaux usées ou pluviales au réseau. Des bouches d’égout permettent le passage des eaux de ruissellement dans le réseau.

Lorsque l’écoulement gravitaire n’est plus possible (pente trop faible ou contre-pente), des stations de relevage permettent le pompage des effluents vers la station d’épuration.

5 Conclusion

Les réseaux d’assainissement représentent un environnement riche regroupant les conditions environnementales nécessaires aux développements des microorganismes. La biodétérioration des bétons est un phénomène favorisé dans ce type d’environnement. Les trois acteurs principaux étant le matériau, le milieu et les microorganismes.

Le matériau à travers sa composition chimique (minéralogie) et les propriétés physiques (rugosité de surface, porosité, propriétés de transferts, etc.) influence fortement la biodétérioration. Il constitue le support principal de la dégradation.

Le milieu offre les conditions et les nutriments nécessaires à la colonisation et à la prolifération des microorganismes. En effet, la température, l’humidité constante ou le pH sont des paramètres qui peuvent favoriser ou inhiber le développement des microorganismes.

Les microorganismes les plus incriminés dans les phénomènes de biodétérioration dans les réseaux d’assainissement sont les bactéries sulfo-oxydantes qui secrètent l’acide sulfurique qui attaquent les hydrates de la matrice cimentaire et crée des produits expansifs (gypse, ettringite). Ces produits vont entraîner des augmentations de volume, des fissures et à la longue la ruine de l’ouvrage.

Les pâtes de ciment et les mortiers sont les matériaux cimentaires qui sont utilisés pour l’étude. Aucun adjuvant n’a été ajouté dans la composition des matériaux pour ne pas offrir de potentiels nutriments aux microorganismes et ne pas modifier les comportements des ciments.

Chapitre II - Matériaux, milieux et méthodes d'étude

Afin de dissocier l'analyse de l'évolution des différentes propriétés d'intérêt, l'étude a été réalisée parallèlement sur pâtes pures de ciment (physico-chimie de surface, biocolonisation, porosité) et sur mortiers (propriétés mécaniques).

Dans ce chapitre, les méthodes d'étude utilisées sont tout d'abord présentées. Par la suite, les quatre ciments utilisés et les formulations retenues pour les pâtes de ciment et mortiers sont détaillés. Enfin, les quatre sites d'exposition des échantillons dans le réseau d'assainissement de la Métropole du Grand Nancy sont décrits.

1 Méthodes d'étude

Elles concernent successivement la caractérisation des matériaux cimentaires, les méthodes microbiologiques et la fabrication des corps d'épreuve.

1.1 Caractérisation des ciments et des mortiers

1.1.1 Masse volumique absolue – Pycnomètre à hélium

La masse volumique absolue (MVA) d'un ciment caractérise la masse de son squelette solide par unité de volume, sans tenir compte du volume poreux. Elle s'exprime en g/cm^3 . Cette propriété est nécessaire notamment pour établir les formulations des pâtes et mortiers et pour déterminer la finesse de mouture des ciments (surface spécifique) par l'essai de perméabilité Blaine (*cf.* Ch.II § 1.1.2).

La masse volumique absolue des ciments étudiés a été mesurée à l'aide d'un pycnomètre à hélium. Cette mesure utilise un système composé de deux chambres de volumes connus reliées par une vanne. Dans la première chambre, un échantillon est introduit et mis en contact avec un gaz inerte, en l'occurrence de l'hélium. Au regard de la taille des molécules d'hélium, les porosités du matériau sont rapidement saturées. La seconde chambre, la chambre d'expansion, est aussi remplie d'hélium sous une pression connue. Lorsque la pression dans les deux chambres est stable, la vanne les reliant est ouverte et la pression globale s'équilibre. La loi des gaz parfaits permet alors d'utiliser la pression d'équilibre pour déterminer le volume exact du squelette solide de l'échantillon.

L'appareil utilisé est le modèle Accupyc II 134 de Micromeritics dont le volume des chambres est respectivement de $11,7518 \text{ cm}^3$ et $8,4326 \text{ cm}^3$. Le volume du creuset de mesure est de 3 cm^3 et permet d'accueillir 2g de ciment, pesés avec une précision de 0,0001g.

Afin d'obtenir une meilleure répétabilité et fiabilité des essais, les mesures ont été réalisées dans une salle contrôlée en température ($20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) et en humidité ($\text{HR} \leq 65\%$).

1.1.2 Finesse de mouture - Perméabilité Blaine (à l'air)

La finesse de mouture d'un ciment est caractérisée par sa surface spécifique déterminée conventionnellement à l'aide du perméabilimètre de Blaine [NF EN 196-6, 2018] et elle s'exprime en cm^2/g . Plus le broyage est fin, plus la surface spécifique est importante. Cette caractéristique du ciment influence sa réactivité et aussi, dans une certaine mesure, sa vitesse de prise, sa demande en eau et donc sa maniabilité à l'état frais, ainsi que ses propriétés mécaniques à l'état durci (empilement granulaire et taux d'hydratation).

Cette méthode consiste à mesurer le temps mis par un volume d'air donné, dans des conditions de variation de pression données, pour traverser un échantillon pulvérulent compacté avec une porosité de 0,5. La surface spécifique est calculée à partir d'une constante k liée à l'appareil utilisé selon la formule ci-dessous (Equ. 28) :

$$S = \frac{k}{\rho} \times \frac{\sqrt{e^3}}{(1-e)} \times \frac{\sqrt{t}}{\sqrt{10 \times \eta}} \quad \text{Equ. 28}$$

Avec :

- S la surface spécifique de l'échantillon en cm^2/g ;
- k la constante de l'appareil ;
- e la porosité du lit de ciment ($e = 0,500$). Connaissant le volume de la cellule de l'appareil et la masse volumique absolue du ciment, la masse à introduire dans la cellule est calculée pour obtenir la porosité souhaitée ;
- t le temps de passage du volume d'air prédéfini, mesuré en secondes (s) ;
- ρ la masse volumique absolue du ciment en g/cm^3 ;
- η la viscosité de l'air à la température ambiante en Pa.s .

Afin d'obtenir une meilleure répétabilité et fiabilité des essais, les mesures ont été réalisées dans une salle contrôlée en température ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) et en humidité ($\text{HR} \leq 65\%$).

1.1.3 Classes de résistances vraies des ciments et propriété mécanique des mortiers

La classe vraie des ciments est déterminée à l'aide d'un essai de compression réalisé sur mortier normalisé ($E/C=0,50$; $S/C=3$) coulé dans des éprouvettes de dimensions $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}^3$ selon la norme NF EN 196-1 [NF EN 196-1, 2016], après 28 jours de durcissement. Cette résistance conventionnelle est utilisée dans les méthodes de formulation des bétons afin de déterminer les proportions massiques de ciment et d'eau permettant d'obtenir les résistances mécaniques escomptées.

La fabrication de trois éprouvettes de mortiers normalisés nécessite un mélange de 225g d'eau, de 1350 g de sable normalisé et de 450 g du ciment testé. Ces constituants sont préalablement placés dans la salle climatisée à une température de $20 \pm 2^\circ\text{C}$. La fabrication des éprouvettes est réalisée selon la procédure décrite dans la norme, avec un matériel homologué.

Les éprouvettes ont été démoulées après 24h de durcissement à l'abri de la dessiccation, puis conservées dans des bacs à une température de $20 \pm 1^\circ\text{C}$ avec une humidité relative supérieure à 90%.

Les propriétés mécaniques des éprouvettes (traction par flexion et compression) ont été mesurées conformément à la norme NF EN 196-1 après 1, 2, 7 et 28 jours de cure. La presse utilisée est une presse hydraulique cimentière de marque 3R. Le suivi des propriétés mécaniques des mortiers placés dans les milieux d'étude a été réalisé suivant le même appareillage, après 6 mois, 1 an et 18 mois d'exposition, afin d'évaluer l'impact des microorganismes et du vieillissement [Girardi, 2010].

Les conditions de formulation et de conservation sont très importantes car elles impactent fortement la montée en résistance des matériaux [Dalod, 2015]. De ce fait, des mortiers de référence ont été conservés en laboratoire (cf. Ch.II § 3.3), et testés aux mêmes échéances que ceux placés sur les sites d'exposition.

1.1.4 Porosité accessible à l'eau

La porosité accessible à l'eau des matériaux cimentaires représente le volume des vides pouvant être remplis par de l'eau, dans des conditions de pression et de température

ordinaires [Guillite, 1995]. Elle a été mesurée selon la méthode des trois pesées de la norme NF P18-459 [NF P18-459, 2010] sur 2 échantillons de pâtes de ciment de dimensions $45 \times 20 \times 20$ mm³ de chaque nuance cimentaire, avant et à chaque échéance de prélèvement des échantillons exposés sur les différents sites.

Pour cette mesure, la procédure de séchage est particulièrement critique car elle peut déstabiliser les hydrates de la pâte de ciment en provoquant le départ de l'eau interstitielle mais également de l'eau faiblement liée aux hydrates [Nguyen, 2009 ; Bucher et al., 2017]. Le séchage en étuve à 105°C préconisé par la norme est certes rapide, mais il doit être évité car il dégrade certains hydrates tels que les gels CSH ou l'ettringite [Collier et al., 2008]. Le protocole de séchage choisi a donc été adapté à partir de celui des « solvants organiques » défini par Berger [Berger, 2009]. Ce protocole permet de préserver à la fois la structure poreuse et les hydrates, et est reproductible. Il comporte les étapes suivantes :

- immersion des pâtes de ciment dans l'isopropanol maintenu sous vide partiel pendant 3 jours ;
- immersion dans du diéthyl-éther sous vide partiel pendant 3 jours ;
- séchage grossier des pâtes de ciment avec du papier absorbant et mise sous vide pendant 24 heures pour favoriser l'évaporation du diéthyl-éther ;
- conservation pendant 6 jours en étuve à 40 ± 1 °C afin d'évaporer le diéthyl-éther restant.

Une fois ce protocole de séchage observé, les échantillons sont pesés à l'état sec (masse M_s) avant saturation sous eau. Le dispositif de saturation est composé de 2 dessiccateurs reliés entre eux par des tuyaux souples munis de vannes tel que montré Figure 14.

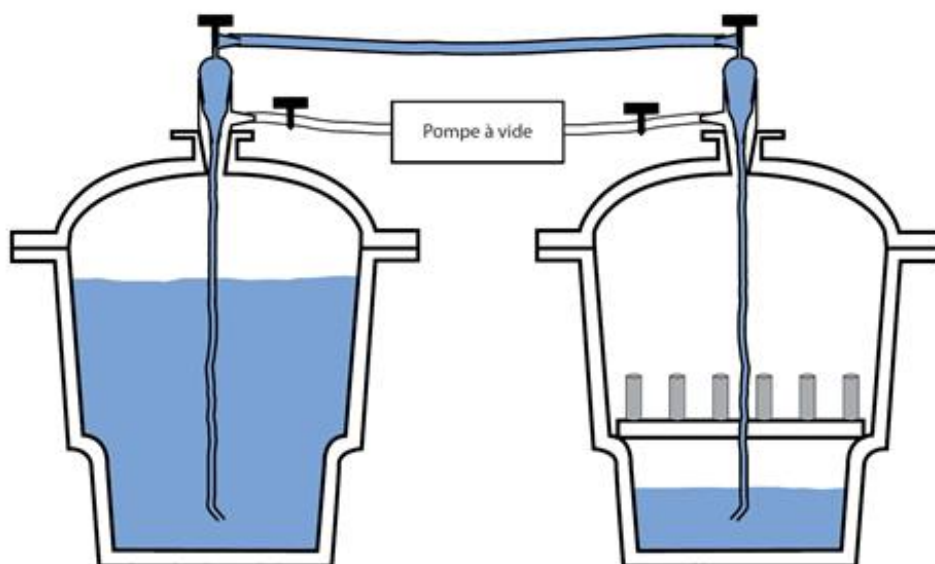


Figure 14 : Dispositif expérimental pour la saturation des pâtes de ciment pour l'essai de porosité accessible à l'eau [Thèse BUR, 2012]

Dans un premier temps, les échantillons sont placés dans un dessiccateur vide alors que le second est rempli d'eau. Le vide est successivement effectué dans chacun des dessiccateurs pendant 4h pour dégazer l'eau et les échantillons. Par différence de pression, l'eau est alors apportée jusqu'aux échantillons maintenus sous vide par la pompe, jusqu'à

immersion complète. Les pâtes de ciment sont ensuite maintenues immergées pendant 48h. Après cette période de saturation, les éprouvettes sont pesées sous eau (pesée hydrostatique, masse M_{eau}) puis pesées dans un état saturé surface sèche (masse M_{SSS}). Les valeurs de porosité ε (%) sont ensuite calculées selon la relation (Equ. 29)

$$\varepsilon (\%) = \frac{M_{\text{SSS}} - M_s}{M_{\text{SSS}} - M_{\text{eau}}} \quad \text{Equ. 29}$$

1.1.5 Imbibition capillaire

Les essais d'imbibition capillaire permettent de caractériser la connectivité et la tortuosité du réseau capillaire. Ils s'effectuent par la mesure en fonction du temps de la prise de masse par absorption capillaire d'un liquide mouillant, depuis une face externe du matériau. Ils ont été réalisés selon un protocole adapté de la norme NF EN 480-5 [NF EN 480-5, 2006].

Les échantillons sont tout d'abord séchés à l'étuve à 60°C jusqu'à stabilisation de la masse entre 2 mesures effectuées à 24h d'intervalle. Cette masse sert de référence pour la détermination de la courbe de prise de masse. Les échantillons secs sont alors placés dans un dessiccateur fermé sur un textile drainant déposé sur un support rigide et dont les extrémités plongent dans l'eau (Figure 15). Cette procédure définie par Delmas [Delmas, 2006] permet de limiter la surface d'imbibition à la surface basale et ainsi de tenir compte des effets de peau potentiels qui influent sur la cinétique d'imbibition capillaire. En effet, les parois de coffrage modifient la texturation de la porosité des matériaux cimentaires [Bur, 2012]. À intervalles de temps définis, la masse des échantillons en cours d'imbibition est mesurée. On peut alors tracer la courbe de prises de masse par capillarité rapportée à la surface de l'échantillon.

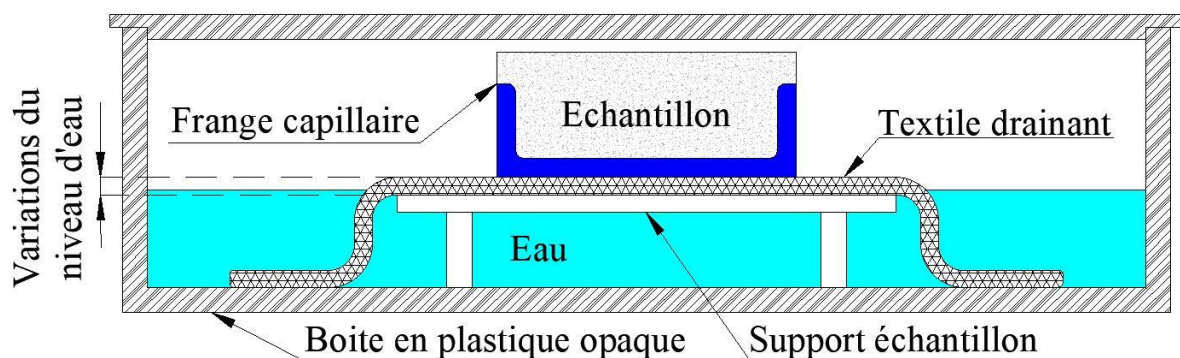


Figure 15 : Essai d'absorption capillaire : méthode de Delmas [Roux, 2008]

Selon la théorie [Rousset-Tournier, 2001], un échantillon homogène non réactif présente 2 modes d'imbibition proportionnels à la racine carrée du temps, avant l'état de saturation (Figure 16). La première phase est relative à la saturation rapide des capillaires. L'eau est drainée rapidement dans les capillaires connectés par effet de ménisque. Pendant cette première phase, on assiste à la montée de la frange capillaire jusqu'au sommet de l'échantillon (échantillon de 5 cm de hauteur). La seconde phase correspond à la saturation des pores de plus grosses dimensions qui drainent l'eau moins rapidement.

Dans le cas des matériaux cimentaires, il peut apparaître un phénomène d'auto-scellement qui se caractérise par un ralentissement progressif des imbibitions capillaires [Bur,

2012]. Ce phénomène est lié au captage d'eau par les phases de la matrice cimentaire. Il s'accompagne d'un rétrécissement des capillaires qui drainent l'eau dans le matériau, ralentissant progressivement ainsi la prise de masse (Figure 16).

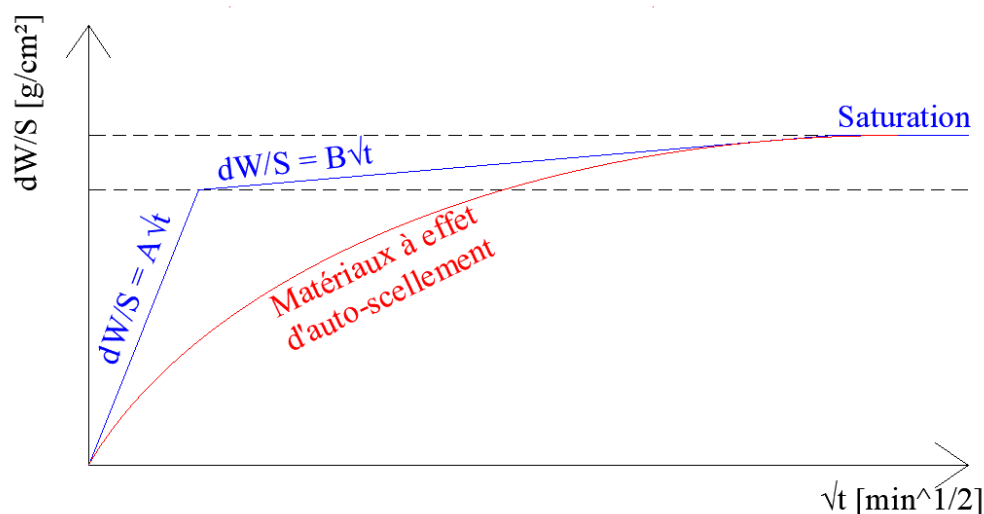


Figure 16 : Courbes théoriques des prises de masse liées à l'imbibition capillaires d'après [Rousset Tournier, 2001 ; Bur, 2012]

1.1.6 Microscopie Electronique à Balayage – Spectroscopie à Dispersion d'Énergie

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) permet d'observer la morphologie des phases formées en surface des échantillons, ainsi que d'éventuels microorganismes et biofilms la recouvrant. La surface des éprouvettes de pâtes de ciment a ainsi été observée, dès prélèvement au Microscopie Electronique à Balayage à pression contrôlée (MEB-PC, FEI Quanta 600 FEG ESEM). Le travail sous pression partielle de vapeur d'eau permet l'analyse des échantillons sans préparation préalable (déshydratation, métallisation) qui perturberait l'observation des éléments biologiques [Brenda Little, 2007]. Cependant, la diffusion des électrons du faisceau incident par interaction avec les molécules d'eau limite la résolution [Roux, 2008].

Le microscope utilisé est couplé à un Spectroscopie à Dispersion d'Énergie (EDS – Bruker) permettant l'analyse élémentaire des surfaces observées. Bien que cette technique constitue théoriquement une analyse semi-quantitative à l'aide des méthodes d'interprétation des spectres, telles que χ^2 [Paqueton et Ruste, 2006], les matériaux cimentaires n'ont pas les propriétés nécessaires (conducteur, homogène, plan-poli), de sorte que l'analyse ne peut être que qualitative. Elle sert néanmoins de préalable à l'interprétation des spectres obtenus par Diffraction des Rayons X.

Les observations ont été réalisées sous pression partielle de vapeur d'eau de 100 Pa et avec une tension d'accélération des électrons de 15 kV soit une énergie de faisceau de 15 keV. Ces valeurs permettent d'obtenir une résolution acceptable pour l'observation à la fois des bactéries et de la morphologie des phases minérales, en limitant les phénomènes de diffusion. Pour les analyses EDS, l'énergie des électrons doit être au minimum de 2,7 fois supérieure à celle des raies caractéristiques des éléments étudiés (raies K, L ou M selon les éléments) [Roux *et al.*, 2008].

1.1.7 Diffraction des Rayons X (DRX)

L'analyse de la minéralogie de surface des échantillons a été réalisée par Diffraction des Rayons X (DRX), afin d'identifier les phases cristallines présentes et leur évolution au cours du temps. L'appareil utilisé est un diffractogramme Bruker D8 Advance CuK α équipé d'un monochromateur Germanium (Ge (111)), permettant de discerner la longueur d'onde K α 1 du Cuivre pour une meilleure résolution du spectre.

Cette méthode se base sur la diffraction d'un faisceau de rayon X par un réseau cristallin en fonction de l'angle d'incidence. Cette diffraction suit la loi de Bragg (Equ. 30) [Ghamraoui, 2012].

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n \times \lambda$$

Equ. 30

Avec

- hkl : famille de plans réticulaires définie par ses indices de Miller ;
- d : distance interréticulaire (distance entre deux plans cristallins) ;
- θ : demi-angle de déviation du faisceau ;
- n : ordre de réflexion ;
- λ : longueur d'onde des rayons X.

L'essai permet d'obtenir un spectre de diffraction regroupant les pics des phases constitutives de la surface (ou de la poudre) analysée. La précision de mesure (rapport pic/bruit, évasement des pics) est ainsi liée au pas angulaire d'incidence du faisceau et au temps d'analyse compté par pas. Le diffractogramme est alors comparé avec une banque de données de spectres caractéristiques de chacune des phases cristallines recensées (fiches JCPDS).

Pour ce travail, les analyses ont été effectuées sur échantillons massifs, sans préparation préalable, afin de repérer les phases cristallisées présentes en surface, sans les déstabiliser. Les paramètres de mesure utilisés étaient les suivants :

- une plage angulaire de 5 à 90 ;
- un pas angulaire de mesure de 0,021° ;
- un temps de comptage par pas de 158 s.

L'interprétation des diffractogrammes (identification des phases) a été effectuée à l'aide du logiciel EVA. La quantification des phases présentes, par la méthode de Rietveld notamment, n'a pas été jugée pertinente, compte tenu des conditions d'acquisition des données (orientations préférentielles, représentativité du volume investigué, choix des paramètres d'interprétation pertinents, complexité minéralogique, etc.). Cependant, à défaut, une " quantification relative " a été réalisée sur la base de la hauteur du pic majeur des phases minérales détectées sur les diffractogrammes. Concrètement, sur chaque diffractogramme, le pic majeur du diagramme a été normalisé à 1 (100%) et la hauteur des autres pics majeurs a été relativisée par rapport à cette norme (Figure 17). Ainsi, une quantification relative des phases présentes au cours du temps a pu être établie.

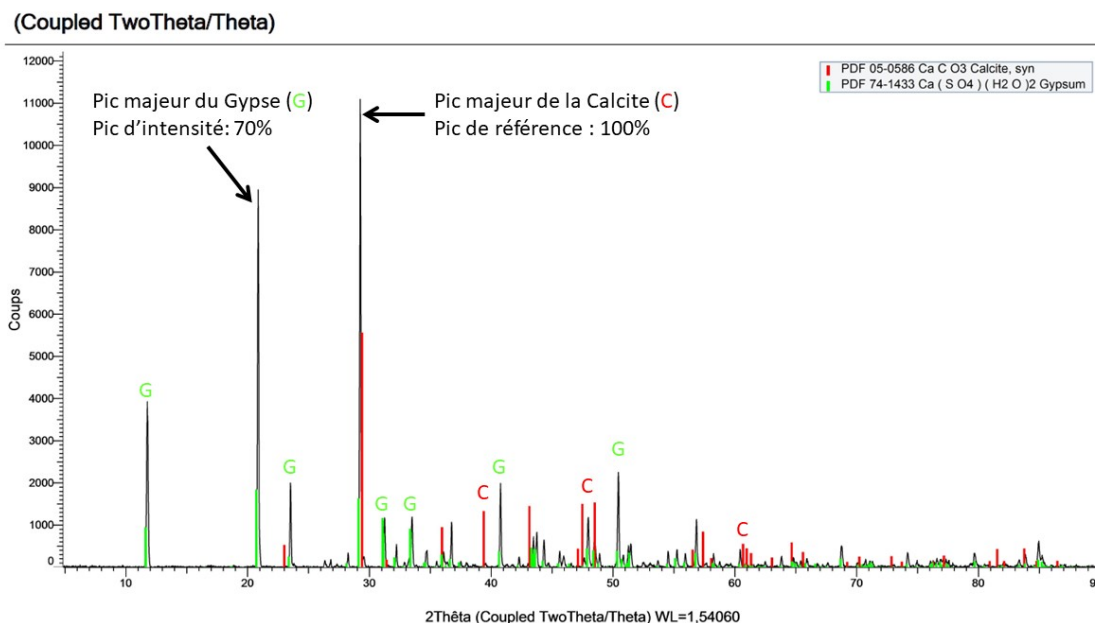


Figure 17 : Exemple de diffractogramme (CSA1, site S2u, 10 mois) et interprétation

Le Tableau 11 rappelle la valeur en 2θ du pic majeur des principales phases minérales détectées dans cette étude.

Tableau 11 : Position en 2θ du pic majeur des phases minérales observées dans cette étude

Phases cristallisées	Formule chimique	Angle 2θ du pic majeur
Bassanite	$\text{Ca SO}_4 \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$	$29,757^\circ$
Calcite	CaCO_3	$29,406^\circ$
Ettringite	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$	$35,023^\circ$
Gibbsite	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$18,266^\circ$
Gypse	$\text{Ca SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$20,722^\circ$
Katoite	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$	$33,533^\circ$
Stratlingite	$2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$21,239^\circ$
Vaterite	CaCO_3	$33,027^\circ$

1.1.8 Perte au feu et fluorescence X

L'analyse chimique quantitative des ciments a été effectuée à l'aide d'un essai de fluorescence X précédé d'un essai de perte au feu.

La perte au feu permet d'évacuer l'eau présente dans l'échantillon et de stabiliser l'ensemble des phases. Pour cet essai, chaque échantillon, initialement pesé, a été soumis pendant 1h à une température de 1000°C , après une montée en température depuis l'ambient de $10^\circ\text{C}/\text{minute}$. Une seconde pesée après traitement permet de déterminer la perte au feu exprimée en pourcentage.

La Spectroscopie par Fluorescence X est une analyse quantitative qui permet de déterminer la composition chimique d'un échantillon selon la norme NF EN 15309 [NF EN 15309, 2007]. L'échantillon est introduit dans un spectromètre XRF et il est ensuite soumis à une irradiation par un faisceau de rayons X primaires. Les atomes sont alors excités et des électrons changent de couches électroniques. Lors de la désexcitation de l'atome les électrons

reviennent sur leur couche électronique d'origine en libérant l'énergie accumulée sous la forme de rayons X. L'énergie du photon X émis dépend des couches électroniques considérées et des forces gravitationnelles (masse du noyau) et est donc caractéristique de l'élément analysé. Les intensités des raies énergétiques du rayonnement fluorescent secondaire sont liées à la quantité d'atomes, et donc à la proportion de l'élément considéré dans l'échantillon analysé. Ces émissions secondaires sont mesurées. La composition chimique de l'échantillon est déterminée par référence aux courbes et aux équations d'étalonnage connues au préalable, en appliquant les corrections nécessaires.

1.2 Méthodes microbiologiques

Les analyses microbiologiques sur l'ensemble des échantillons ont été effectuées en laboratoire, sous poste de sécurité microbiologique (PSM) afin d'éviter toute contamination. Ce matériel permet de travailler dans un environnement stérile pour les échantillons tout en assurant des conditions de sécurité optimales pour l'environnement extérieur comme pour l'opérateur.

1.2.1 Milieux de culture

Deux milieux de culture ont été utilisés pour les différentes analyses : un milieu général et le milieu spécifique de Gübner [Gübner, 1998] (milieu des BSO). Selon les besoins, ces milieux de culture sélectionnés ont été préparés sous forme de bouillon (milieu liquide – immersion d'échantillons) ou gélosé en boîte de Pétri (milieu solide – dénombrement bactérien).

Ces milieux sont réalisés dans des flacons en verre borosilicate d'une contenance d'1 litre à base d'eau déminéralisée additionnée des différents nutriments nécessaires au développement des microorganismes étudiés. L'ajout de chlorure de sodium (9,5 g/L) permet d'ajuster la pression osmotique du milieu naturel d'étude, en l'occurrence de l'eau douce. De l'agar-agar est ajouté dans les bouillons (15 g/L) pour réaliser les milieux gélosés. Les bouillons sont ensuite autoclavés à 120°C sous 2 bars de pression pendant 20 minutes pour les stériliser et activer les propriétés gélifiantes de l'agar-agar.

La composition du milieu de culture général, qui permet de prendre en compte l'ensemble des microorganismes, est donnée dans le Tableau 12.

Tableau 12 : Composition du milieu de culture général

Produit	Quantité
Tryptone	10 g
Extrait de viande	5 g
Chlorure de sodium : NaCl (Eau douce)	9,5 g
Eau déminéralisée	1000 mL

Rappelons que les bactéries les plus incriminées dans les processus de biodégradation dans les réseaux d'assainissement sont les bactéries des genres *Thiobacilli* et *Acidithiobacilli* [Tulliani,2002 ; Wiktor *et al.*,2010] qui font partie du groupe des bactéries sulfo-oxydantes

(BSO). Ce groupe bactérien a été suivi au cours de cette étude à l'aide du milieu sélectif défini par R. Gübner [Gübner, 1998]. La composition de ce milieu est donnée dans le Tableau 13.

Tableau 13 : Composition du milieu de culture de Gübner spécifique aux BSO

Produit	Quantité
Thiosulfate de sodium pentahydraté : $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	5,00 g
Chlorure de calcium : $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,13 g
Chlorure d'ammonium : NH_4Cl	1,00 g
Sulfate de manganèse monohydraté : $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1,02 g
Dihydrogénophosphate de potassium : KH_2PO_4	0,40 g
Monohydrogénophosphate de potassium : K_2HPO_4	0,60 g
Acide Éthylène-Diamine-Tétra-Acétique : EDTA	0,003 g
Biotine – 10 mL à 0,22 μL	0,0244 g
Solution Trace élément	5 mL
Eau déminéralisée	985 mL
Chlorure de sodium: NaCl (eau douce)	9,5 g
Solution Trace élément	5 mL
Solution Trace élément	
Disodium Acide Éthylène-Diamine-Tétra-Acétique : Na_2EDTA	50,0 g
Sulfate de zinc heptahydraté : $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	2,2 g
Chlorure de calcium dihydraté : $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	7,34 g
Chlorure de manganèse (II) tétrahydraté : $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	5,06 g
Sulfate de fer (II) heptahydraté : $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	5,0 g
Molybdène d'ammonium : $(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7\text{O}_{24}$	1,1 g
Sulfate de cuivre (II) pentahydraté : $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,57 g
Chlorure de cobalt (II) hexahydraté : $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1,61 g
Eau distillée stérilisée – ajustée le pH avec du KOH	1000 mL

La Solution Trace élément ne supportant pas les températures élevées, elle est stérilisée par filtration à 0,22 μm , puis ajoutée dans les bouillons autoclavés et refroidis.

1.2.2 Dénombrement bactérien

La densité de colonisation est déterminée par culture sur milieu gélosé en boîtes de Pétri par comptage des Unité Format Colonie (UFC). Cette méthode simple se base sur le principe qu'après encensement d'une solution bactérienne sur une boîte de Pétri, une colonie bactérienne développée sur la gélose nutritive n'est issue que d'une seule cellule mère.

Au cours du prélèvement sur site, chaque échantillon est placé dans un pot stérile et recouvert de 100 mL d'eau distillée additionnée de chlorure de sodium (9,5 g/L). Au laboratoire, l'ensemble est ensuite soumis à des ultrasons à 40 kHz pendant 5 minutes pour détacher le biofilm recouvrant l'échantillon et le disperser dans la solution salée. La solution est alors considérée comme homogène et 10 μL de suspension sont prélevés avec une öse pour ensemer une boîte de Pétri (cinq boîtes par échantillon). Les boîtes sont alors placées pour 3 jours d'incubation à 37°C. A l'issue de cette phase d'incubation, le dénombrement par comptage des UFC est réalisé. Cette grandeur est définie comme le nombre moyen de bactéries dénombrées, multiplié par le rapport du volume de la dilution (100 mL) au volume prélevé (10 μL), le tout ramené à la surface totale extérieure de l'éprouvette placée sur site. Toutes les éprouvettes ont la même surface extérieure qui est de 4400 mm^2 ((45×20×4)+(20×20×2)).

Il faut préciser que le dénombrement bactérien n'a pas toujours été possible après incubation, notamment pour le milieu général, car les cultures formaient un amas dense ou bien des suspensions bactériennes empêchant la distinction individuelle des unités formant colonie. Dans ce cas, les mesures correspondantes n'ont pas été prises en compte dans l'analyse des résultats.

1.2.3 Essais de laboratoire

Afin d'évaluer l'impact des deux milieux de culture et d'identifier les phases formées par la seule action des microorganismes, des échantillons de pâtes ont été placés en flacons dans des bouillons de culture en conditions de laboratoire.

Afin de soumettre les échantillons aux mêmes conditions, 2 plaquettes de pâtes de ciment de chacune des 4 nuances cimentaires (Figure 18) ont été placées dans chaque flacon :

- ceux destinés à identifier les phases formées par la seule action des microorganismes ont été inoculés avec une suspension bactérienne. Concrètement, elle est obtenue après détachement du biofilm à la surface des échantillons récupérés après 2 ans sur l'un des sites de l'étude (site S3, cf. Ch.II § 3.2.3) ;
- ceux destinés à évaluer l'impact des milieux de culture n'ont pas été inoculés après stérilisation.

Ces flacons ont été laissés en phase d'incubation pendant 1 mois avant analyse des échantillons (Figure 18). Pendant ce mois d'incubation, le pH des milieux a été mesuré tous les 2 à 4 jours



Figure 18 : milieu de culture de bouillons liquide pour les essais en laboratoire

1.3 Fabrication des matériaux cimentaires

Selon la norme NF EN 1008 [NF EN 1008, 2003], de l'eau potable doit être utilisée pour le gâchage des matériaux cimentaires. Néanmoins, afin de maîtriser la chimie de l'eau pour

l'ensemble des essais, il a été choisi d'utiliser de l'eau fraîchement distillée pour la fabrication des pâtes de ciment et mortiers.

Le sable utilisé pour la confection des mortiers est le sable CEN normalisé répondant aux exigences de la norme NF EN 196-1 [NF EN 196-1, 2016] : sable naturel siliceux roulé d'une teneur en silice au moins égale à 98%. Sa teneur en eau doit être inférieure à 0,2%. Pour information, la teneur en eau du sable normalisé utilisé était de 0,02%.

1.3.1 Protocole de fabrication des pâtes de ciment et mortiers

1.3.1.1 Pâtes de ciment

Le protocole de fabrication et de conservation des pâtes de ciment est celui décrit par la norme NF EN 196-3 [NF EN 196-3, 2017] :

- Humidification du bol du malaxeur (Figure 19 a) et essuyage de l'excès d'eau;
- Introduction des quantités mesurées d'eau et de ciment dans le bol du malaxeur (adaptation de la norme) ;
- Mise en marche du malaxeur à petite vitesse (rotation à 140 trs/min, planétaire 62±5 min/trs) pour un malaxage de 90 secondes ;
- Arrêt du malaxage pendant 30 secondes permettant de racler la pâte de ciment adhérent aux parois et au fond du bol ;
- Remise en marche du malaxeur à petite vitesse, malaxage pendant 90 secondes ;
- Remplissage des moules à mi-hauteur, serrage par vibration pendant 60 secondes avec une machine à vibration (étape non normalisée - Figure 19 b) ;
- Remplissage en excès des moules ;
- Serrage par vibration pendant 60 secondes (étape non normalisée) ;
- Arasement de la face supérieure à la règle à araser ;
- Conservation des moules dans une enceinte climatique à 20°C ± 1 et HR > 90%.



Figure 19 : Matériels de fabrication des pâtes de ciment a. malaxeur et b. table à choc

Après 24 heures de durcissement, les éprouvettes sont démoulées et conservées pendant 28 jours à $20^{\circ}\text{C} \pm 1$ et $\text{HR} > 90\%$.

Après la phase de murissement, les éprouvettes ont été découpées sous eau avec une scie diamantée en prismes de $45 \times 20 \times 20 \text{ mm}^3$. Ces échantillons ont alors été essuyés superficiellement et les surfaces coupées ont été intégralement polies manuellement avec un papier de verre grade 180. Ce polissage avait pour but d'uniformiser l'état de surface de tous les échantillons, afin de permettre une analyse comparative de la biocolonisation basée sur la nature cimentaire [Roux, 2008]. Les échantillons ont été enfin immergés 10 minutes dans un bain à ultrasons (fréquence 35 kHz) destiné à éliminer les particules adhérentes issues du sciage et du polissage.

1.3.1.2 Mortiers

Les mortiers ont été coulés dans des moules $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}^3$. Le protocole de fabrication et de conservation est défini par la norme NF EN 196-1 [NF EN 196-1, 2016].

2 Matériaux d'étude

2.1 Les ciments

Quatre ciments ont été étudiés :

- Deux ciments normalisés :
 - un ciment Portland (noté CEM I) ;
 - un ciment de haut fourneau (noté CEM III) ;
- Deux ciments sulfo-alumineux (notés CSA B et CSA F).

2.1.1 Les ciments normalisés (CEM I et CEM III)

Deux ciments normalisés à base de clinker Portland produit à l'usine Vicat de Xeuilley (54) ont été utilisés :

- un ciment Portland CEM I 52,5 N CE CP2 NF de la gamme Performat. Les CEM I étant les ciments les mieux connus et les plus étudiés dans la littérature, ce ciment a été considéré comme ciment de référence ;
- un ciment au laitier de haut fourneau CEM III/A 42,5 CE N-LH PM-ES-CP1 NF, résistant aux environnements chimiquement agressifs.

Ces ciments ont été livrés en sacs de 25 kg. Ils ont été aussitôt transférés dans des sacs plastiques fermés hermétiquement et stockés dans un environnement sec pour la durée de l'étude, afin de les protéger de l'air et de l'humidité.

2.1.1.1 Ciment Portland Performat CEM I 52,5 N CE CP2 NF (CEM I)

Données normalisées

Ce ciment CEMI est conforme à la norme NF EN 197-1 [NF EN 197-1, 2012]. Il :

- est composé d'au moins 95% de clinker Portland ;
- présente une classe de résistance de 52,5 MPa (résistance caractéristique en compression sur mortier normalisé à 28j de 52,5MPa ;
- a une vitesse de prise normale (résistance en compression sur mortier normalisé à 2j de 20MPa) ;
- peut être utilisé dans la fabrication de béton précontraint (CP2).

Il convient particulièrement pour les ouvrages nécessitant des bétons performants.

Données constructeur

Les caractéristiques physiques et chimiques (Tableau 14 Tableau 15 Tableau 16) de ce ciment sont fournies par VICAT dans une fiche technique présentée en *Annexe I - Fiches techniques des ciments*.

Il est constitué à 97% de clinker auxquels s'ajoutent 3% de constituants secondaires dont la nature n'est pas précisée (Tableau 14). De l'anhydrite est ajouté comme régulateur de

prise à hauteur de 5,4%. La composition minéralogique de son clinker, en termes de C_3S , C_2S , C_3A et C_4AF complète le Tableau 14.

Tableau 14 : Composition du ciment Portland normalisé et du clinker

CEM I	Teneur massique (%)		Composition massique du clinker (%)				Anhydrite (%)
	Clinker	Constituants secondaires	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	5,4
	97	3	55,2	18,3	9,4	9,9	

La fiche technique précise aussi la perte au feu du ciment (déterminée à 950°C), et certaines caractéristiques chimiques particulières. Elles sont données dans le Tableau 15.

Tableau 15 : Caractéristiques chimiques particulières du CEM I

	Proportion moyenne (%)	Ecart-type	Limites	
			CE	NF
Alcalins eq. actifs ($Na_2O_{eq.}$ actifs)	0,78	0,04	-	-
Perte au feu 950°C	1,79	-	≤5,0	≤5,0
SO_3	3,51	-	≤4,5	≤4,5
Cl-	0,06	-	≤0,10	≤0,10
S2-	0,00	-	-	≤0,2
Résidus insolubles	0,36	-	≤5,0	≤5,0

Les propriétés physiques et mécaniques du CEMI sont présentées dans le Tableau 16.

Tableau 16 : Caractéristiques physiques et mécaniques du CEMI (données constructeur)

CEM I	Finesse de mouture SSB [cm ² /g]	Masse volumique absolue [g/cm ³]	Résistances à la compression [MPa]			
	4200	3,16	1 j	2 j	7 j	28 j
			18	31	49	62

D'autres caractéristiques sont également données par la fiche constructeur :

- temps de début de prise : 150 minutes ;
- clarté L du ciment : 62,3 ;
- chaleur d'hydratation à 41 heures : 340 J/g ;
- diamètre médian des grains de ciment : 11,0 µm ;
- demande en eau pour une hydratation complète des grains : 28,3% ;

Données mesurées (selon protocole Ch.II § 1.1)

La masse volumique absolue du CEM I déterminée au pycnomètre à hélium est de 3,17 g/cm³. Cette valeur est cohérente avec celle fournie par Vicat (3,16 g/cm³).

La surface spécifique, mesurée au perméabilimètre de Blaine est de 3900 cm²/g (deux mesures, résultats identiques). Cette valeur, bien que du même ordre de grandeur, est plus faible que celle fournie par le constructeur (4200 cm²/g).

La perte au feu (PAF) à 1000°C est de 2,78%. Cette valeur plus élevée que celle annoncée par le constructeur (1,79%) est cohérente de par son ordre de grandeur. Cette

différence peut s'expliquer par le caractère très hydrophile du ciment qui aura capté une faible quantité d'eau entre sa fabrication la réalisation de l'essai ainsi qu'à une température d'essai légèrement plus élevée (95°C pour le constructeur).

Les résultats de fluorescence X ont permis de quantifier les différents oxydes (Tableau 17), dont les majoritaires sont le calcium (62,32%) et le silicium (20,01%).

Tableau 17 : Analyse par fluorescence X du ciment Portland CEM I (pourcentage massique)

Oxydes	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃
CEM I (%)	62,32	20,01	6,10	2,95	1,99	1,89

Oxydes	K ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	Na ₂ O	MnO	SrO
CEM I (%)	0,67	0,53	0,33	0,20	0,08	0,07

Les résistances mécaniques ont été mesurées à plusieurs échéances de vieillissement des mortiers normalisés (Tableau 18). La résistance à la compression à 28 jours est de 55 MPa. Elle est inférieure à celle annoncée par Vicat qui est de 62 MPa.

Tableau 18 : Résistances à la flexion et à la compression du CEM I mesurées sur mortiers normalisés

CEM I	Résistance à la flexion [MPa]			Résistance à la compression [MPa]				
	1 j	2 j	7 j	28 j	1 j	2 j	7 j	28 j
	1	6	7	8	3	28	40	55

L'analyse MEB (Figure 20) du ciment a permis d'en observer les grains. L'analyse DRX (Figure 21) confirme la présence des phases minérales attendues, à savoir les silicates de calcium (C₃S et C₂S) et les aluminates de calcium (C₃A et C₄AF). L'anhydrite est également détectée.

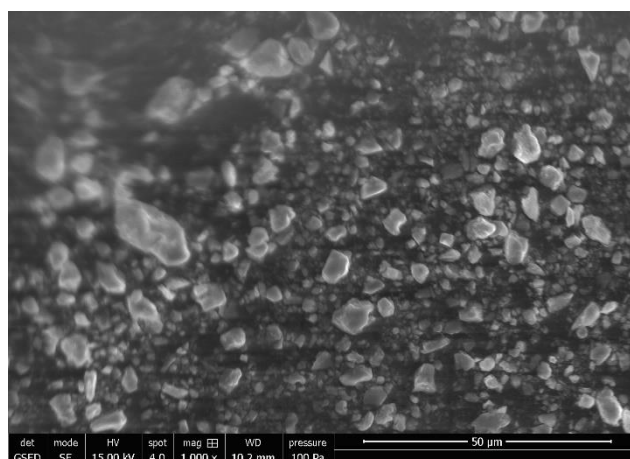


Figure 20 : Images MEB de grains de ciment CEM I

(Coupled TwoTheta/Theta)

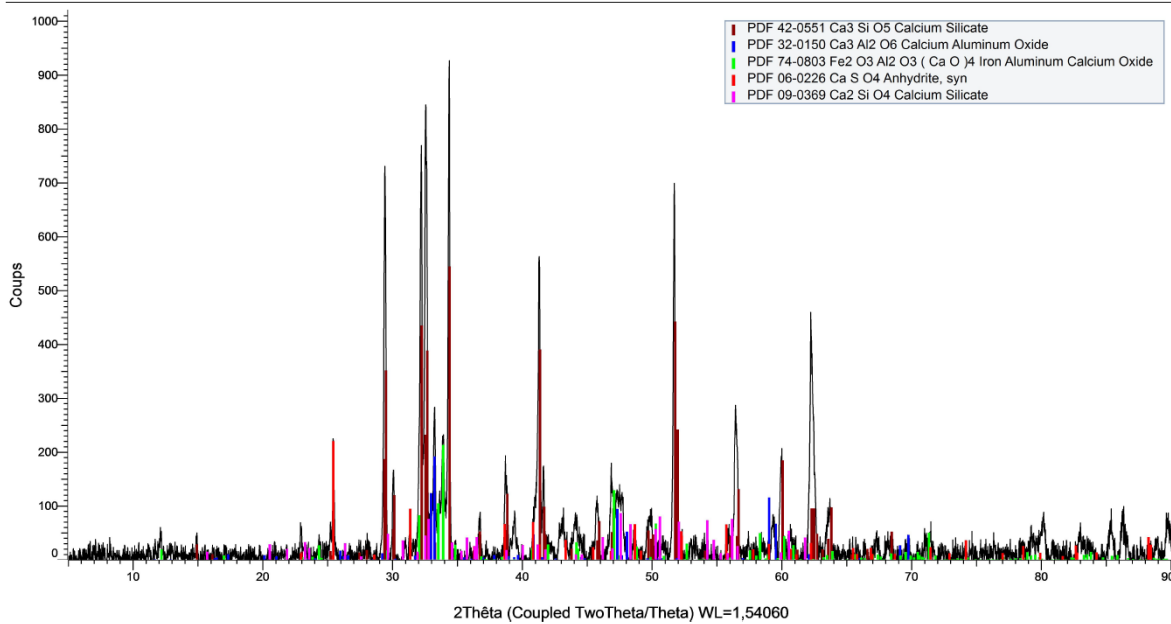


Figure 21 :Diffractogramme du ciment CEM I

2.1.1.2 Ciment de haut fourneau Extremat CEM III/A 42,5 CE N-LH PM-ES-CP1 NF (CEM III)

Données normalisées

Ce ciment, réputé résistant aux environnements chimiquement agressifs :

- est composé de 35% à 64% de clinker Portland, de 36% à 65% de laitier de haut fourneau et contient jusqu'à 5% de constituant secondaires ;
- présente une classe de résistance de 42,5 MPa (résistance caractéristique en compression à 28j comprise entre 42,5MPa et 62,5MPa) ;
- a une vitesse de prise normale (résistance en compression sur mortier normalisé à 2j de 20MPa) ;
- a faible chaleur d'hydratation (LH < 270j/g) ;
- est adapté aux travaux à la mer (PM), en eaux à haute teneur en sulfates (ES) ;
- a une teneur en sulfures limitée (CP1).

Il est préférentiellement utilisé dans les travaux souterrains, dans la fabrication des bétons précontraints avec ou sans traitement thermique et des bétons soumis au gel en présence de sels de déverglaçage. Il peut également être utilisé pour la réalisation de pièces massives.

Données constructeur

Elles sont regroupées dans la fiche technique donnée en *Annexe I - Fiches techniques des ciments*.

Ce CEM III est composé de 37% de clinker, de 62% de laitier et de 1% de constituants secondaires (Tableau 19). De l'anhydrite, utilisé comme régulateur de prise est présent à hauteur de 3,6%. La composition minéralogique de son clinker, en termes de C_3S , C_2S , C_3A et C_4AF complète le Tableau 19.

Tableau 19 : Composition du CEM III et de son clinker

CEM III	Teneur massique (%)			Composition massique du clinker (%)				Anhydrite (%)
	Clinker	Laitier	Constituants secondaires	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	3,6
	37	62	1	55,2	18,3	9,4	9,9	

La fiche technique précise aussi la perte au feu du ciment (déterminée à 950°C), et certaines caractéristiques chimiques particulières. Elles sont données dans le Tableau 20.

Tableau 20 : Caractéristiques chimiques particulières du CEM III

	Proportion moyenne (%)	Ecart-type	Limites	
			CE	NF
Alcalins eq. actifs (Na ₂ Oeq.actifs)	0,62	0,04	-	-
Alcalins eq. totaux (Na ₂ Oeq.totaux)	0,87			
Perte au feu 950°C	2,28	-	≤5,0	≤5,0
SO ₃	2,41	-	≤4,5	≤4,5
Cl ⁻	0,20	-	≤0,40	≤0,40
S ²⁻	0,50	-	-	≤0,7
Résidu insoluble	0,59	-	≤5,0	≤5,0

Les propriétés physiques et mécaniques du CEM III sont présentées dans le Tableau 21.

Tableau 21 : Caractéristiques physiques et mécaniques du CEMIII (données constructeur)

CEM III	Finesse de mouture SSB [cm ² /g]	Masse volumique absolue [g/cm ³]	Résistance à la compression [MPa]		
			2 j	7 j	28 j
	5150	2,97	14	37	54

D'autres caractéristiques sont également données par la fiche constructeur :

- temps de début de prise : 260 minutes ;
- clarté L du ciment : 71,0 ;
- chaleur d'hydratation dégagée à 41 heures : 236 J/g ;
- diamètre médian des grains de ciment : 10,0 µm ;
- demande en eau pour une hydratation complète des grains : 30,4% ;
- expansion : 1,0 mm.

Données mesurées

La masse volumique absolue du ciment déterminée à partir d'un essai au pycnomètre à hélium est de 2,97 g/cm³. Elle est identique à celle mesurée par Vicat.

La surface spécifique déterminée au perméabilimètre de Blaine est de 4630 cm²/g. Celle mesurée par Vicat est de 5150 cm²/g. Les deux valeurs sont du même ordre de grandeur.

La perte au feu obtenue par cuisson à 1000°C est de 3,07%. Cette valeur est plus élevée que celle annoncée par le constructeur (2,28%). Comme précédemment, cette différence peut

s'expliquer par le caractère hydrophile du ciment qui aura capté une faible quantité d'eau entre sa fabrication la réalisation de l'essai ainsi qu'à une température d'essai légèrement plus élevée (950°C pour le constructeur).

L'analyse par fluorescence X réalisée après perte au feu a permis de quantifier les différents oxydes (Tableau 22) dont les majoritaires sont les oxydes de calcium (47,78%) et de silicium (28,09%).

Tableau 22 : Analyse par fluorescence X du CEM III (pourcentage massique)

Oxydes	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Fe ₂ O ₃
CEM III (%)	47,78	28,09	9,75	4,34	1,89	1,68
Oxydes	K ₂ O	TiO ₂	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SrO
CEM III (%)	0,58	0,49	0,37	0,35	0,22	0,06

Les résistances mécaniques ont été mesurées à plusieurs échéances de vieillissement des mortiers normalisés (Tableau 23). La résistance à la compression à 28 jours est de 49 MPa. Elle est inférieure à celle annoncée par Vicat qui est de 54 MPa.

Tableau 23 : Résistances à la compression et à la flexion mesurées

CEM III	Résistance à la flexion [MPa]				Résistance à la compression [MPa]			
	1 j	2 j	7 j	28 j	1 j	2 j	7 j	28 j
	1	4	8	9	4	12	35	49

L'analyse MEB (Figure 22) du ciment a permis d'en observer les grains. L'analyse DRX (Figure 23) confirme la présence des phases minérales attendues, à savoir les silicates de calcium (C₃S et C₂S) et les aluminates de calcium (C₃A et C₄AF). L'anhydrite est également détectée. Le laitier vitrifié n'est pas détecté. Le fond amorphe associé à cette phase a été soustrait pour cette analyse.

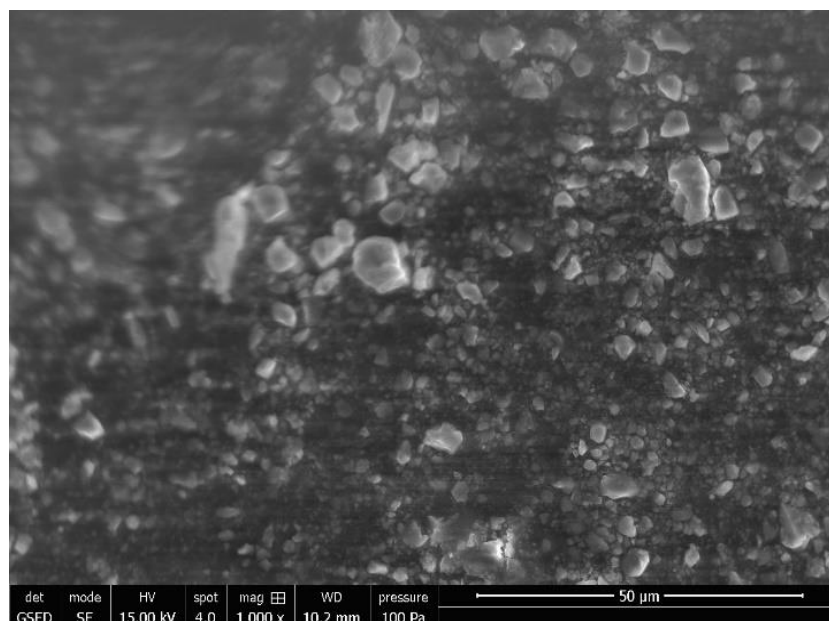


Figure 22 : Image MEB du ciment CEM III

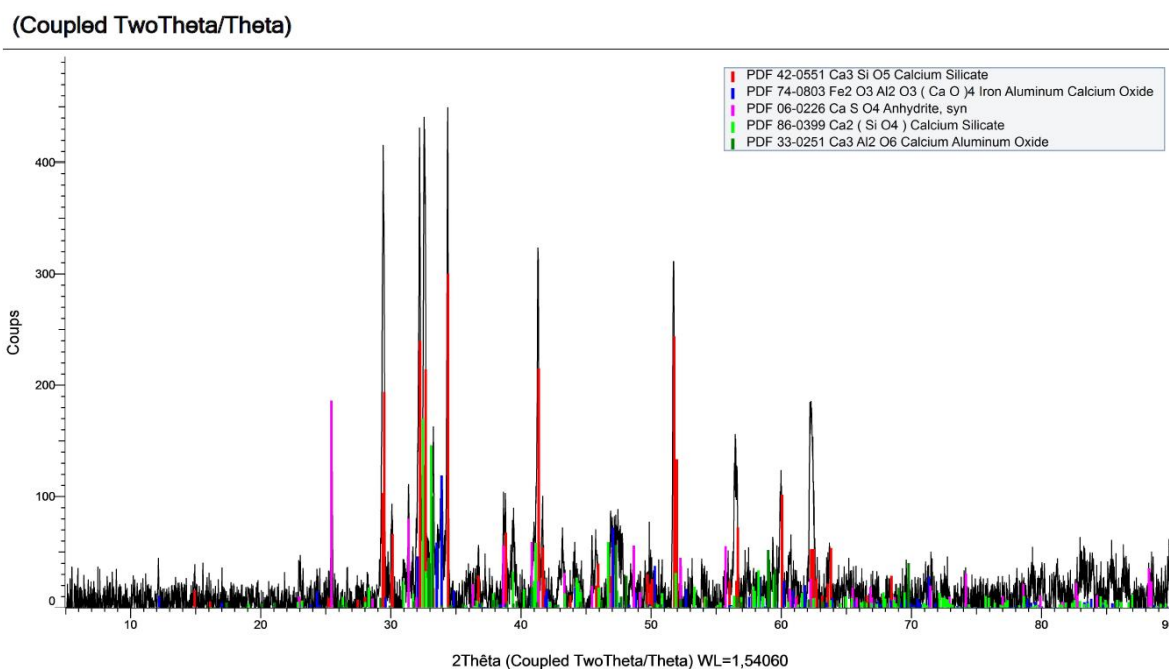


Figure 23 : Diffractogramme du CEM III

2.1.2 Les ciments sulfoalumineux (CSA)

Les ciments sulfoalumineux utilisés lors de ce travail sont commercialisés (revendeur) par le groupe CALTRA NETHERLANDS BV. Deux ciments dénommés Calumex Bélicem et Calumex Ferro ont été utilisés pour la formulation des matériaux. Ces ciments, réputés résistants dans les environnements riches en sulfates, ne font l'objet d'aucune norme en France. Les fiches techniques fournies pour ces deux ciments (*Annexe I - Fiches techniques des ciments*) sont succinctes et ne regroupent pas l'ensemble des informations habituellement attendues pour les ciments normalisés.

Les ciments ont été livrés dans les sacs plastiques et des sceaux de 20 kg et gardés dans un environnement sec pendant toute la durée de l'étude.

2.1.2.1 Ciment sulfo-alumineux Calumex Belicem CSA B

Le premier ciment sulfoalumineux utilisé (noté CSA B) est un ciment Belicem de la gamme Calumex. Son utilisation en tant que liant ou en combinaison avec le ciment Portland est préconisée :

- lorsqu'il est nécessaire d'avoir des montées en résistances très rapides sans compromettre les résistances à long terme (préfabrication, cadence élevée) ;
- pour compenser le retrait et avoir une stabilité dimensionnelle dans le temps ;
- la fabrication des éléments précontraints.

Données constructeur

Les données de caractérisation de ce ciment ont été transmises par CALTRA NETHERLANDS BV. Elles sont reprises dans la fiche technique de l'*Annexe I - Fiches techniques des ciments*.

Le CSA B est constitué de différents oxydes dont les oxydes majoritaires sont les oxydes de calcium, d'aluminium (Tableau 24).

Tableau 24 composition chimique du ciment sulfoalumineux Belicem

CSA B	Perte au feu à 950°C (%)	Teneur massique (%)						
		CaO	Al ₂ O ₃	SO ₃	SiO ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Chaux libre
	3%	≥45	≥20	≤20	≤12	≤2,5	≤2	≤1

La masse volumique absolue et la surface spécifique Blaine du CSA B sont mentionnées dans le Tableau 25. A noter que les valeurs de résistances mécaniques communiquées par le constructeur sont obtenues sur des mortiers mixtes composés de 50% de ciment Belicem et de 50% de ciment CEMI 52,5R.

Tableau 25 : Données fabricant sur les propriétés du ciment sulfoalumineux Belicem

CSA B	Finesse de mouture SSB [cm ² /g]	Masse volumique absolue [g/cm ³]	Temps de prise		Résistance à la compression [MPa]		
			Début	Fin	6h	24h	72h
	~4500	~2,97	≥ 45s	≥ 2'25s	≥ 18	≥ 25	≥ 35

Données mesurées

La masse volumique absolue du CSA B mesurée au pycnomètre à Hélium est de 2,88 g/cm³. Elle est du même ordre de grandeur que celle donnée par le constructeur qui est d'environ 2,97 g/cm³. La surface spécifique Blaine mesurée est de 5077 cm²/g. Elle est supérieure à celle indiquée par CALTRA NETHERLANDS BV qui est d'environ 4500 cm²/g. Les 2 valeurs sont toutefois proches. La perte au feu réalisée par cuisson à 1000°C est de 2,97%. Elle est cohérente avec la valeur ≤ 3% donnée par le constructeur.

Une analyse par fluorescence X a été réalisée après perte au feu. Les oxydes majoritaires détectés sont les oxydes de calcium (46,51%), d'aluminium (29,09%), de soufre (9,84%) et de silicium (7,45%). Les résultats sont mentionnés dans le Tableau 26. Ils sont conformes aux données constructeur.

Tableau 26 : Analyse par fluorescence X du ciment sulfoalumineux Belicem CSA B (pourcentage massique)

Oxydes	CaO	Al ₂ O ₃	SO ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO
CSA B (%)	46,51	29,09	9,83	7,45	1,38	1,36

Oxydes	TiO ₂	K ₂ O	P ₂ O ₅	SrO	Na ₂ O
CSA B (%)	1,23	0,19	0,12	0,10	0,07

Les résistances mécaniques ont été mesurées sur mortiers à 1 ; 2 ; 7 et 28 jours (Tableau 27). La résistance à la compression mesurée à 1 jour est déjà de 23 MPa (60 MPa à 28 jours). Bien qu'aucune donnée n'ait été transmise par le constructeur, ces valeurs sont cohérentes, ces ciments étant réputés atteindre des résistances élevées dès le jeune âge.

Tableau 27 : Résistances à la compression et à la flexion mesurées

CSA B	Résistance à la flexion [MPa]				Résistance à la compression [MPa]			
	1 j	2 j	7 j	28 j	1 j	2 j	7 j	28 j
	5	5	7	8	23	33	50	60

L'analyse MEB (Tableau 26) du ciment a permis d'en observer les grains. L'analyse DRX (Tableau 27) confirme la présence des phases minérales attendues, à savoir un silicate de calcium (C_2S), la mayénite et la Ye'elinite. L'anhydrite est également détectée.

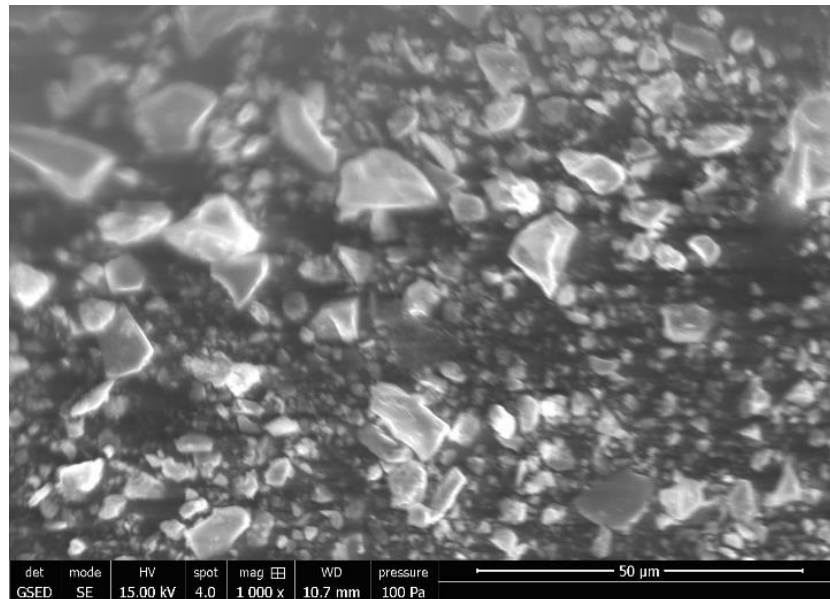


Figure 24 : Image MEB du CSA B

(Coupled TwoTheta/Theta)

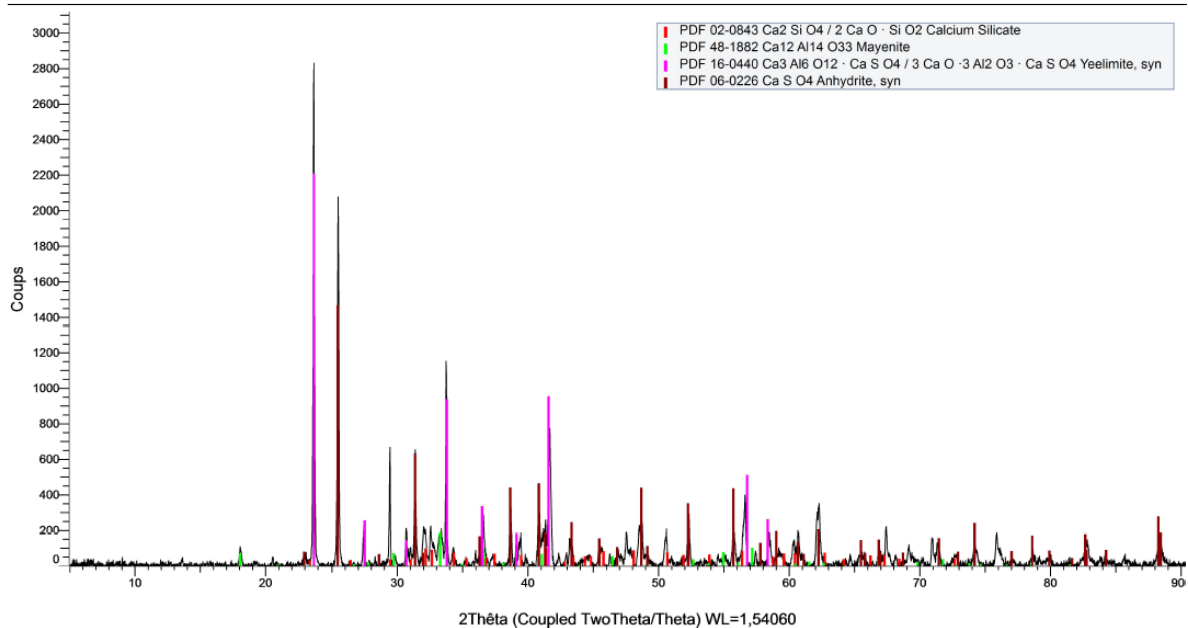


Figure 25 : Diffractogramme du CSA B

2.1.2.2 Ciment sulfoalumineux Calumex Ferro CSA F

Le second ciment sulfoalumineux utilisé, réputé adapté aux environnements riches en sulfates (noté CSA F), est le ciment Ferro de la gamme Calumex de CALTRA NETHERLANDS BV. Ce CSA est utilisé principalement dans le domaine marin et dans l'élaboration des planchers industriels exposés aux sulfates. Il se différencie du CSA B par un pourcentage plus élevé en oxyde de fer.

Données constructeur

Les caractéristiques chimiques communiquées par le revendeur sont regroupées dans la fiche technique de l'Annexe I - *Fiches techniques des ciments*. Les oxydes majoritaires (Tableau 28) sont le calcium (44%) et l'aluminium (25%).

Tableau 28 : Composition du ciment sulfoalumineux Ferro

CSA F	Teneur massique (%)			
	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃
	44	25	9	7,5

Les valeurs de masse volumique absolue et de surface spécifique Blaine du CSA F sont regroupées dans le Tableau 29.

Tableau 29 : Données revendeur sur les propriétés du ciment sulfoalumineux Ferro

CSA F	Finesse de mouture Blaine SSB [cm ² /g]	Masses volumique absolue [g/cm ³]	Résistance à la compression [MPa]		
	>4000	~3	6h	24h	72h
			>12	>18	>25

La fiche technique indique également sur la distribution granulaire du ciment CSA F :

- diamètre d (0,1) : 2,5 µm ;
- diamètre d (0,5) : 14,2 µm ;
- diamètre d (0,9) : 73,1 µm.

Données mesurées

La masse volumique absolue déterminée au pycnomètre à Hélium est de 3 g/cm³, identique à celle transmise par le revendeur (Tableau 29). La surface spécifique Blaine mesurée est de 5135 cm²/g. Elle est cohérente avec celle donnée par le revendeur (> 4000 cm²/g).

La perte au feu réalisée par calcination à une température de 1000°C est de 1,67% (Tableau 30). La valeur mesurée par le constructeur n'a pas été communiquée. L'analyse par fluorescence X réalisée à la suite (Tableau 30) montre que les oxydes majoritaires sont le calcium (43,11%), et l'aluminium (27,60%). Cette analyse confirme également que la proportion d'oxyde de fer est plus élevée dans le CSA F (6,98%) que dans le CSA B (1,38%).

Tableau 30 : Analyse par fluorescence X du ciment sulfoalumineux ferro CSA F

Oxydes	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MgO
CSA F (%)	43,11	27,60	9,67	6,98	6,31	2,05
Oxydes	TiO ₂	K ₂ O	P ₂ O ₅	Na ₂ O	SrO	MnO
CSA F (%)	1,27	0,90	0,10	0,07	0,07	0,06

La résistance mécanique mesurée à différentes échéances est présentée dans le Tableau 31. Elle est plus élevée à 1 jour que celle du CSA B, mais moins élevée à 28 jours. Aucune valeur de résistance n'a été communiquée par le revendeur.

Tableau 31 : Résistances à la compression et à la flexion mesurées à différentes échéances

CSA F	Résistance à la flexion [MPa]				Résistance à la compression [MPa]			
	1 j	2 j	7 j	28 j	1 j	2 j	7 j	28 j
	5	5	5	5	27	32	36	39

L'analyse MEB (Figure 26) du ciment a permis d'en observer les grains. L'analyse DRX (Figure 27) confirme la présence des phases minérales attendues, à savoir un silicate de calcium (C_2S), la mayénite et la Ye'elinite. L'anhydrite et le gypse sont également détectés.

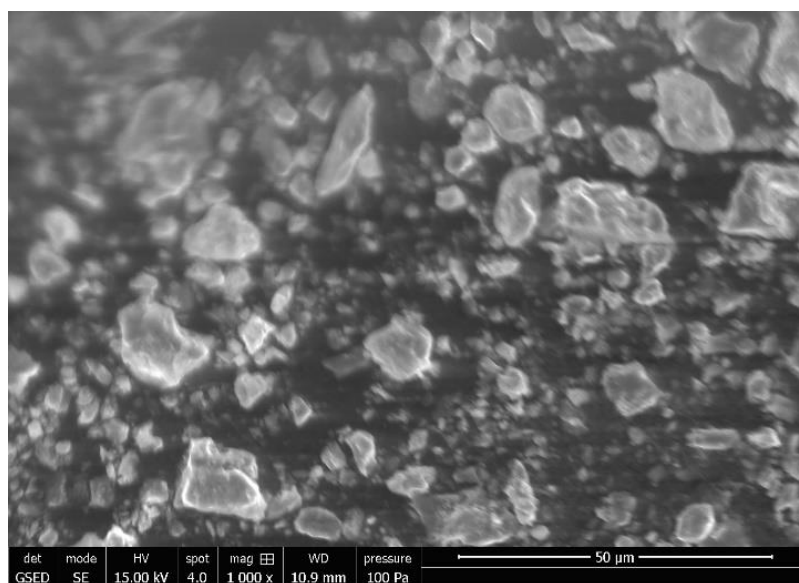


Figure 26 : Image MEB du CSA F

(Coupled TwoTheta/Theta)

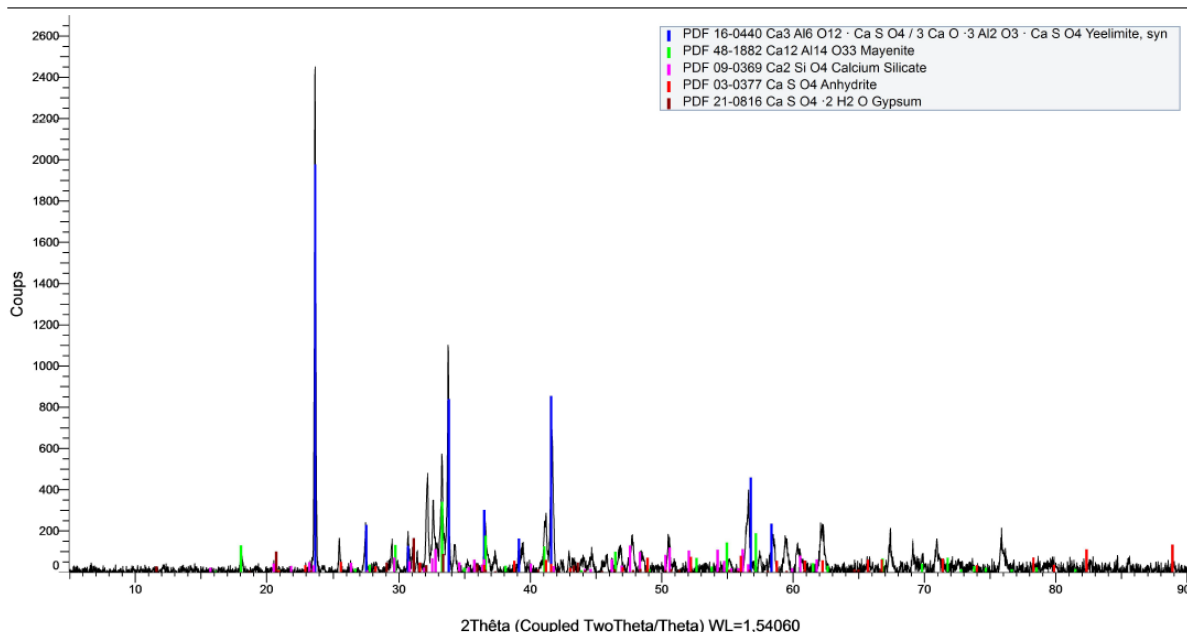


Figure 27 : Diffractogramme du CSA F

2.1.3 Synthèse des données constructeur et mesurées des 4 ciments utilisés

Les caractéristiques physiques (masse volumique absolue et surface spécifique) et la perte au feu, mesurées et communiquées sur les 4 ciments, sont regroupées dans le Tableau 32.

Tableau 32 : Données comparatives mesurées et constructeur des ciments utilisés

Ciment	PAF (%)		MVA [g/m ³]		S [cm ² /g]	
	mes	cons	mes	cons	mes	cons
CEM I	2,78	1,79	3,17	3,16	3872	4200
CEM III	3,07	2,28	2,97	2,97	4630	5150
CSA B	2,97	≤ 3	2,88	~2,97	5077	~4500
CSA F	1,67	nc	3	~3	5135	>4000

nc : non communiquées / mes : mesurées / cons : constructeur

La résistance à la compression dans le temps des mortiers normalisés (Tableau 33) est légèrement inférieure à celle donnée par le constructeur, notamment au jeune âge. Pour les autres échéances, les valeurs sont toujours assez proches.

Tableau 33 : Comparaison entre les résistances à la compression mesurées et données par le constructeur

Ciment	Résistances à la compression [MPa]							
	1 jour		2 jours		7 jours		28 jours	
	mes	cons	mes	cons	mes	cons	mes	cons
CEM I	3	18	28	31	40	49	55	62
CEM III	4	nc	12	14	35	37	49	54
CSA B	23	25	33	nc	50	nc	60	nc
CSA F	27	18	32	nc	36	nc	39	nc

2.2 Matériaux cimentaires

Pour cette étude de la biodétérioration des matériaux cimentaires, différents types d'échantillons ont été utilisés :

- des pâtes pures de ciments dédiées à l'étude de l'évolution de leur colonisation bactérienne et de leur minéralogie de surface, et de leur porosité ;
- des mortiers dédiés principalement à l'étude de l'évolution de propriétés mécaniques.

2.2.1 Principe de formulation à iso porosité

La biodétérioration des matériaux cimentaires est fortement liée aux propriétés du réseau poreux qui influence dans un premier temps la quantité potentielle d'éléments agressifs pouvant résider au cœur du matériau et, dans un second temps, les propriétés de transferts hydriques [Roux, 2008 ; Guadalupe *et al.*, 2010 ; Grandclerc, 2017]. C'est pour cela qu'il a été choisi de formuler les échantillons à « iso-porosité » (taux de porosité accessible identique) quelle que soit la base cimentaire. Maîtriser ce paramètre permet alors d'avoir a priori une même base de comparaison des résultats.

La formulation à iso porosité nécessite de maîtriser le rapport de la masse d'eau à la masse de ciment (E/C). En effet, l'eau sert à hydrater les différents composés anhydres du ciment, mais aussi à contrôler la maniabilité de la pâte à l'état frais. Par ailleurs, un apport en eau trop important entraîne une augmentation du taux de porosité (pores interconnectés, ouverts, fermés...) [Bur *et al.*, 2010], délétère vis-à-vis de l'action des microorganismes.

Les ciments de l'étude n'ont pas le même besoin stœchiométrique en eau [Berger *et al.*, 2011]. En effet, la proportion d'eau nécessaire à l'hydratation des ciments sulfo-alumineux est plus importante que pour les ciments à base de clinker Portland [Kuryatnyk, 2007 ; Bordy, 2016, Kleib, 2018].

Pour chacune des nuances cimentaires, différents échantillons ont été fabriqués avec plusieurs rapports massiques E/C, afin d'étudier la relation entre ce paramètre et le taux de porosité accessible à l'eau. Les échantillons utilisés sont des mortiers et des pâtes pures de ciment non adjuvantes. Les mesures de porosité accessible à l'eau ont été réalisées selon la norme NF P18-459 [NF P18-459, 2010] suivant le protocole détaillé au Ch.II § 1.1.4.

2.2.1.1 Les pâtes de ciment

Les éprouvettes ont été formulées avec des rapports E/C permettant d'obtenir des consistances fermes à fluides (0,3 ; 0,35 et 0,4 pour les ciments à base de clinker Portland ; 0,5 ; 0,6 et 0,7 pour les ciments sulfoalumineux) (Tableau 34).

Tableau 34 : Formulation des pâtes de ciment avec différents rapports E/C

CEM I	Ciment [g]	1350			
	Eau [g]	405	472,5	540	810
	E/C	0,3	0,35	0,4	0,6
CEM III	Ciment [g]	1350			
	Eau [g]	405	472,5	540	810
	E/C	0,3	0,35	0,4	0,6
CSA B	Ciment [g]	1350			
	Eau [g]	540	675	945	
	E/C	0,4	0,5	0,7	
CSA F	Ciment [g]	1350			
	Eau [g]	540	675	945	
	E/C	0,4	0,5	0,7	

Les porosités accessibles à l'eau obtenues pour les différentes pâtes de ciment sont présentées Tableau 35.

Tableau 35 : Porosités accessibles à l'eau des pâtes de ciment

Porosité accessible à l'eau (%)				
E/C	CEM I	CEM III	CSA B	CSA F
0,3	9,8	7,4	-	-
0,35	13,2	9,1	-	-
0,4	16,4	11,2	8,5	15,5
0,5	-	-	16,3	25,5
0,6	26	27,6	-	-
0,7	-	-	34,7	37,3

Les évolutions correspondantes sont données Figure 28 : Evolution de la porosité accessible à l'eau en fonction du rapport E/C des différentes pâtes de ciment et détermination de la valeur d'iso-porosité pour les 4 nuances cimentaires. Elles ont permis de choisir les différents rapports E/C conduisant à une même porosité de 16% quelle que soit la nuance cimentaire. Ces rapports E/C permettent également de se rapprocher d'une hydratation optimale des ciments, tout en assurant une mise en œuvre acceptable. Ils évitent à la fois des consistances trop fermes ou trop fluides pouvant entraîner une ségrégation ou un ressuage important.

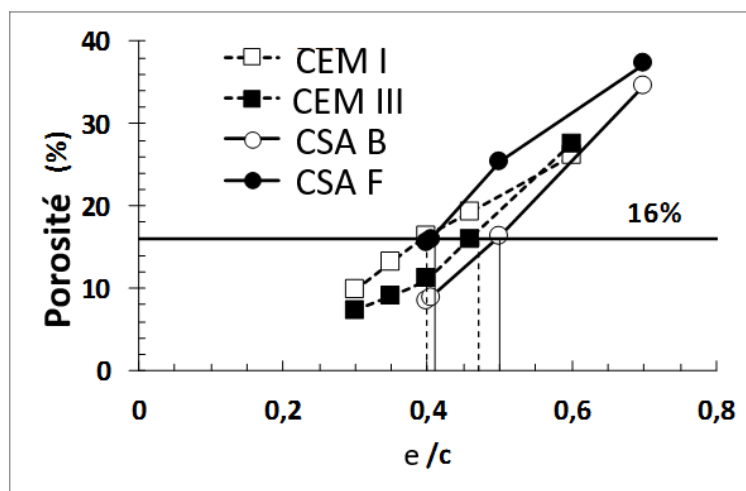


Figure 28 : Evolution de la porosité accessible à l'eau en fonction du rapport E/C des différentes pâtes de ciment et détermination de la valeur d'iso-porosité pour les 4 nuances cimentaires

Les valeurs E/C retenues pour les ciments au clinker Portland sont de 0,4 pour le CEM I et 0,41 pour le CEM III. Pour les ciments sulfoalumineux, elles sont de 0,5 pour le CSA B et 0,41 pour le CSA F. Les valeurs de porosité obtenues à 28 jours pour ces rapports E/C, pour les différentes pâtes pures de ciment, sont indiquées dans le Tableau 36 : Rapport E/C et porosité accessible à l'eau (mesurée) des différentes pâtes de ciment. On notera qu'elles sont égales ou très proches de la valeur cible.

Tableau 36 : Rapport E/C et porosité accessible à l'eau (mesurée) des différentes pâtes de ciment

	E/C	Porosité accessible (%)
CEM I	0,4	16,4
CEM III	0,46	16
CSA B	0,5	16,3
CSA F	0,41	16

2.2.1.2 Les mortiers

Pour la formulation des mortiers, le sable siliceux utilisé est le sable CEN. Les grains siliceux sont chimiquement inertes et donc insensibles aux attaques bactériennes (acides biogènes), bien que biocolonisables [Roux, 2008]. De ce fait, les attaques biologiques des mortiers se traduisent par la dégradation de la seule matrice cimentaire. Par comparaison avec les pâtes pures, il a donc été choisi de formuler les 4 mortiers de telle sorte que la porosité de leur pâte de ciment soit identique.

Pour choisir la porosité visée des mortiers, deux critères majeurs ont été pris en compte :

- la demande en eau des mortiers sulfoalumineux est supérieure à celle des mortiers à base de ciments normalisés. En effet, la fabrication d'un mortier normalisé ($E/C = 0,5$; $S/C = 3$), à base des ciments CEM I et CEM III, donne des préparations fluides, alors que celles réalisées avec les ciments sulfoalumineux sont fermes, et leur mauvaise ouvrabilité conduit à une teneur en air très élevée ;
- les réactions chimiques d'hydratation des ciments sulfoalumineux nécessitent plus d'eau que celle des ciments normalisés. En effet, d'après les réactions d'hydratation (cf. Ch.I § 1.1.1 et 1.1.2), le rapport E/C nécessaire pour un ciment sulfoalumineux est supérieur de 0,6 (de l'ordre de 0,78 pour la Ye'elimate), alors que celui d'un ciment Portland est de 0,36 [Trauchessec, 2013].

Il convient donc de choisir une porosité de la pâte permettant d'obtenir un compromis acceptable entre consistance et potentiel d'hydratation pour les 4 ciments, ce qui revient à définir un rapport E/C propre à chacun d'eux. A partir des résultats obtenus sur les pâtes pures et en se basant sur l'ajustement linéaire des points expérimentaux de la courbe de la porosité de la pâte en fonction du rapport E/C (non représenté), les rapports E/C suivants ont pu être déterminés, pour une porosité de pâte de 25% : 0,575 pour le CEM I ; 0,573 pour le CEM III ; 0,592 pour le CSA B et 0,518 pour le CSA F.

Par ailleurs, comme pour la porosité, il est paru nécessaire de travailler à proportion volumique de pâte constante pour l'ensemble des mortiers. Ce choix permet de garantir qu'à la fois le volume poreux et le volume de matière potentiellement dégradable par les microorganismes et leurs métabolites sont identiques pour tous les mortiers. Pour ce faire, les étapes suivantes ont été suivies (Figure 29 et Tableau 37 – exemple pour le CSA B ; le tableau détaillant toutes les formulations est présenté en *Annexe II : Calculs des formulations de mortiers*) :

- Etape 1 : La formulation d'un mortier normal de CEM I ($E/C = 0,5$) a été exprimée au m^3 en se basant sur la masse volumique réelle des différents matériaux ;
- Etape 2 : Les formulations des trois autres mortiers ont été recalculées pour obtenir la même masse de mortier que celle du CEMI, en conservant le masse de sable identique ;
- Etape 3 : Les proportions d'eau et de ciment ont été recalculées en se basant sur les différents rapports E/C définis précédemment (utilisation du solveur), en veillant à garder un volume unité de mortier ($1 m^3$) ;
- Etape 4 : les formulations ont été réadaptées pour l'utilisation d'un sac de sable normalisé (1350g).

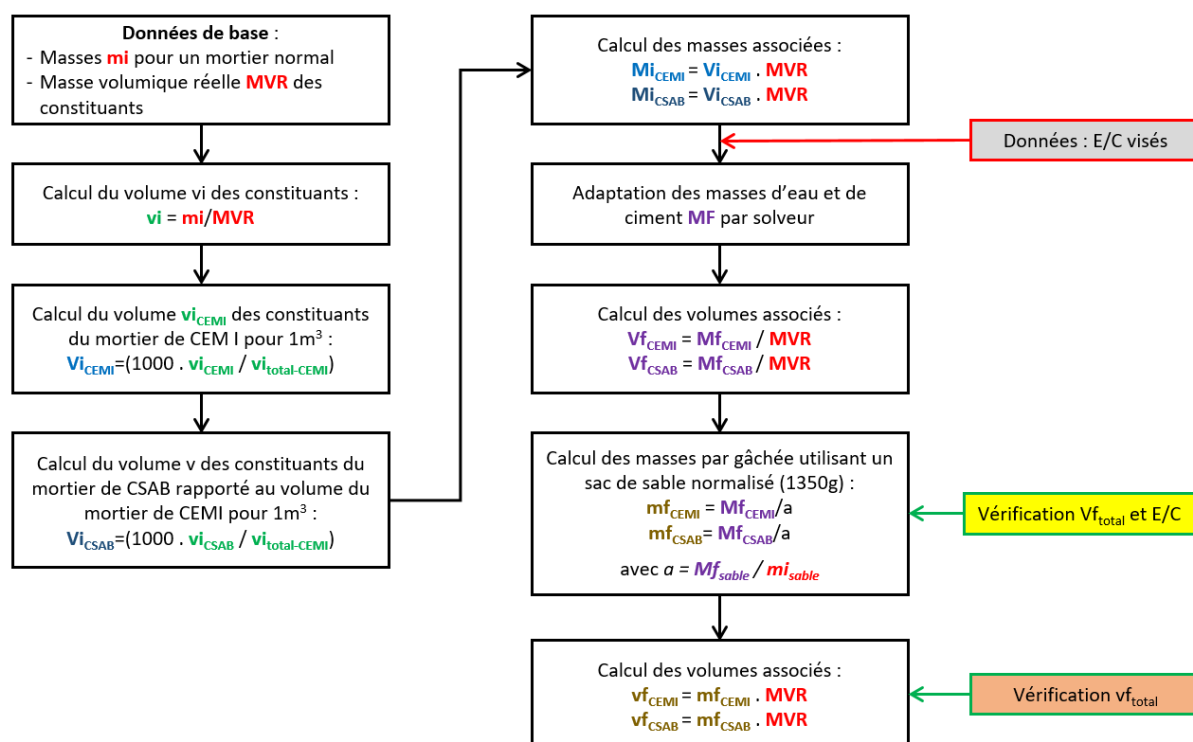


Figure 29 : démarche de calcul des formulations de mortier à isoporosité de la pâte

Tableau 37 : Calcul des formulations des mortiers de CEM I et CSA B

		mi	MVR	vi		Vi	Mi	E/C Visé	Mf	Vf		mf	vf	E/C Vérifié
		[g]	[g/cm³]	[cm³]		[l]	[kg]		[kg]	[l]		[g]	[cm³]	
CEMI	S	1350	2,64	511		583	1538		1538	583		1350	511	
	C	450	3,18	142		161	513		469	148		412	130	
	E	225	1	225		256	256		270	270		237	237	
	E/C				0,5			0,575						0,575
	Total	2025,00		878		1000	2307		2277	1000		1999	878	
CSA B	S	1350	2,64	511		583	1538		1538	583		1350	511	
	C	450	2,88	156		178	513		445	154		390	135	
	E	225	1	225		256	256		263	263		231	231	
	E/C				0,5			0,592						0,592
	Total	2025,00		893		1017	2307		2245	1000		1971	878	

S = sable | **E** = eau | **C** = ciment
i = initial | **f** = final

2.2.1.3 Synthèse des formulations retenues

Les essais préliminaires (cf. Ch.II § 2.2.1) ont permis de retenir les formulations finales en tenant compte du critère d'iso porosité et de volume de pâte pour les mortiers : pour les pâtes de ciments, une porosité de 16% (Tableau 38) a été retenue. Pour les mortiers, la porosité retenue est de 25% (Tableau 39 : Formulations retenues pour les mortiers à même volume de pâte et de porosité de 25%).

Formulations retenues pour les pâtes

Les formulations retenues pour les pâtes de ciment et les 4 nuances cimentaires sont regroupées dans le Tableau 38.

Tableau 38 : Formulations retenues pour les pâtes de ciment

Nuance cimentaire	CEM I	CEM III	CSA B	CSA F
Ciment (g)	1350	1350	1350	1350
Eau (g)	540	634,5	675	553,5
E/C	0,40	0,47	0,50	0,41
Porosité à 28 jours en %	16,42	16	16,34	16

Les pâtes de ciment ont été formulées selon le protocole défini en Ch.II § 1.3.1 des moules rectangulaires spécifiques en bois baké de dimensions 300×45×20 mm³ (Figure 30), au milieu desquels deux fils de nylon de diamètre 0,55 mm avaient été préalablement tendus ont été utilisés. Ces fils font office de réservation pour des fils plus petits permettant ultérieurement la suspension indépendante des échantillons (plaquettes découpées) dans les différents milieux. L'ensemble a été huilé avec un agent de décoffrage différé - base végétale Chryso - avant coulage.



Figure 30 : Moule 330×45×20 mm³ pour le coulage des pâtes de ciment

Après 24 heures de durcissement, les fils de réservation sont retirés et les éprouvettes sont démoulées. Elles ont ensuite été conservées pendant 28 jours à 20°C ±1 et HR > 90%.

Après 28 jours de durcissement, les éprouvettes sont découpées sous eau avec une scie diamantée en tranches de 45×20×20 mm³ et 45×20×5 mm³ adaptées aux différents essais.

Formulations retenues pour les mortiers

Les formulations retenues pour les mortiers sont regroupées dans le Tableau 39.

Tableau 39 : Formulations retenues pour les mortiers à même volume de pâte et de porosité de 25%

Nuance cimentaire	CEM I	CEM III	CSA B	CSA F
Sable (g)	1350	1350	1350	1350
Ciment (g)	412	413	405	441
Eau (g)	237	237	240	228
E/C	0,575	0,573	0,592	0,518
Porosité à 28 jours en %	25			

Les mortiers ont été fabriqués selon la norme NF EN 197-1 [NF EN 197-1, 2012] et coulés dans des moules 40x40x160 mm³. Après 24 heures, ils ont été démoulés et conservés 28 jours à 20°C ±1 et 100% d'humidité.

3 Sites d'exposition

3.1 Localisation des ouvrages et conditions environnementales générales

Les différents échantillons (pâtes de ciment et mortiers) ont été exposés sur 4 sites du réseau d'assainissement de la Métropole du Grand Nancy (Figure 31) pour une durée de 24 mois pour les pâtes de ciment et 18 mois pour les mortiers.

- Le site S1 (dit de l'Embanie) est une grande chambre de relevage ;
- Le site S2 (dit de l'Hôpital) comporte 2 réseaux unitaires avec accès séparés, l'un pluvial (S2p) l'autre usé (S2u), véhiculant chacun des effluents de natures différentes ;
- Le site S3 (dit de Malzéville) correspond à un important intercepteur de l'agglomération, avec des flux constants et importants ;
- Le site S4 (dit du XX^{ème} corps) est une réseau unitaire ordinaire.

Ces sites ont été choisis parce qu'ils offrent une diversité de types d'effluents (eaux pluviales, eaux usées hospitalières, eaux domestiques, etc.) contenant à divers titres les nutriments nécessaires pour le développement bactérien. Ensuite, ils diffèrent également par le type d'organe d'assainissement et la taille des canalisations, ainsi que par les flux qui y transitent (continu, intermittent, faible ou important). Ces sites (excepté S2u) peuvent être soumis à de fortes montées en charge lors des épisodes pluvieux ou orageux. Enfin, la position des échantillons par rapport aux effluents constitue également une particularité notable (voir la description des sites, pages suivantes).

Les expositions sur site ont débuté en septembre 2018. Les prélèvements sur site ont été bimensuels pour les pâtes de ciment et semestriels pour les mortiers.

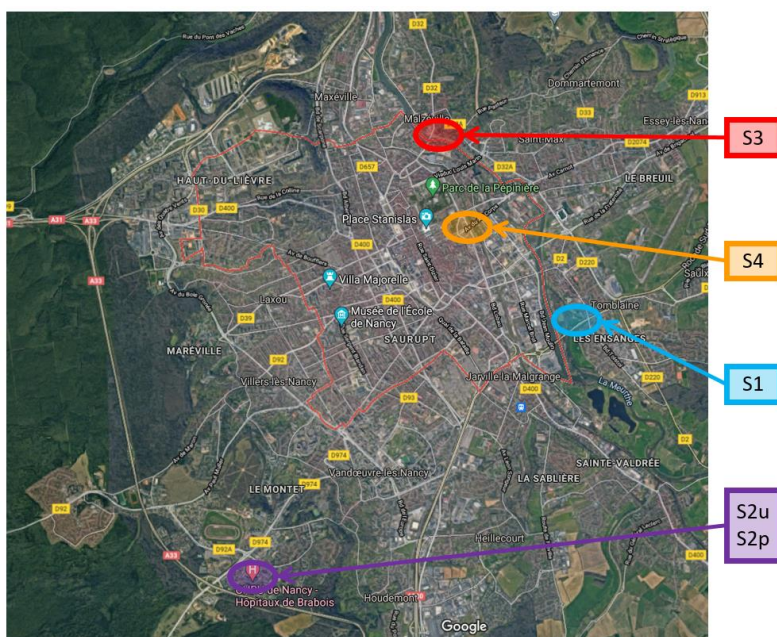


Figure 31 : Carte « Google Maps » de la Métropole du Grand Nancy avec le repérage des différents sites

3.2 Types d'ouvrages du réseau d'assainissement de la MGN

3.2.1 Site S1

Le site S1 est un poste de refoulement, dit de l'Embanie, situé Rue du 11 Novembre à Tomblaine, dans la banlieue Est de Nancy.

Il correspond à une grande chambre de relevage obscure (Figure 32), d'un volume d'environ 700 m³, destinée à collecter et à stocker les effluents d'un secteur de la ville (mélange d'eaux usées, eaux industrielles, eaux de toilettes, eaux hospitalières et eaux pluviales) [Grand Nancy, 2009] avant leur refoulement périodique vers la station d'épuration. La diversité des eaux stockées en fait un effluent qui offre une grande diversité de nutriments potentiels (organiques, minéraux, organo-minéraux) pour les microorganismes. Il est doté d'un système de séparation permettant d'éliminer en amont des déchets tels que les lingettes ou les plastiques.

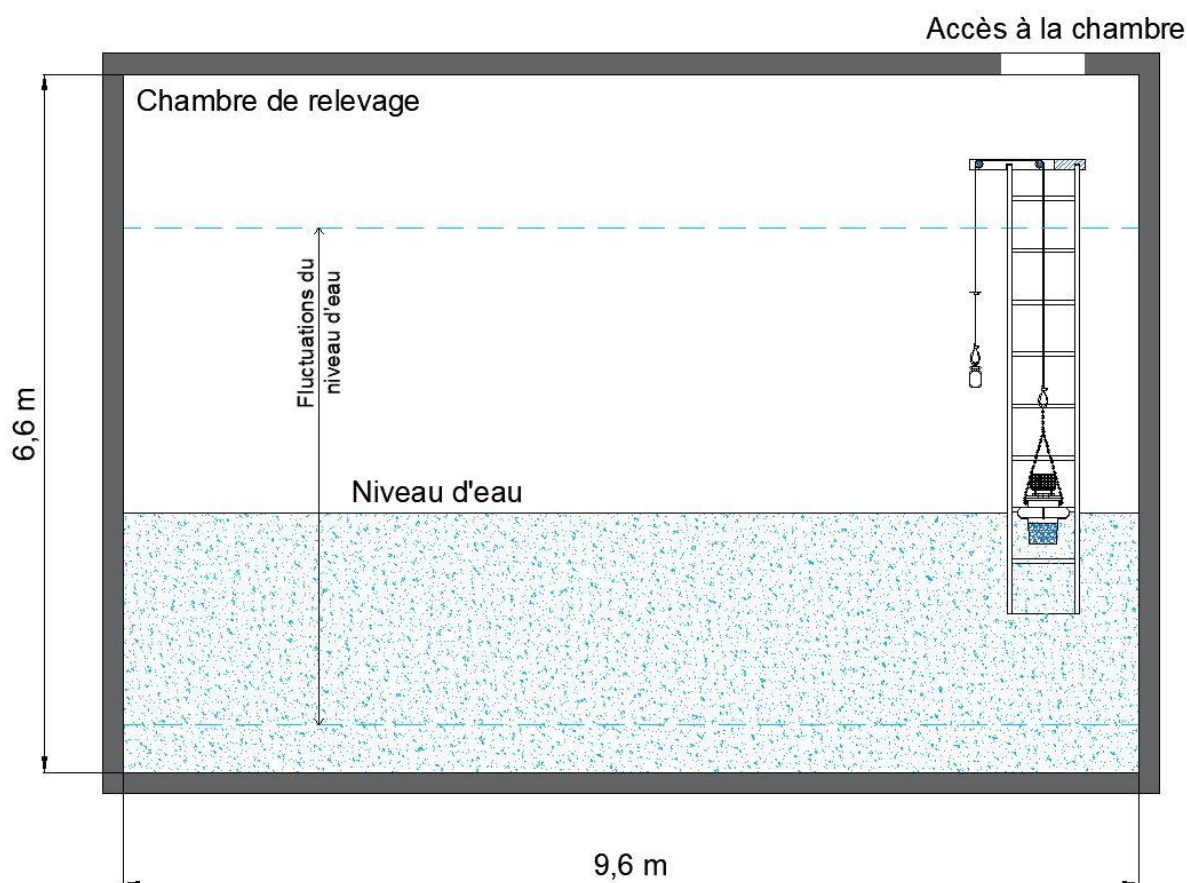


Figure 32 : Grande Chambre de relevage du site S1

Un nettoyage bimestriel est réalisé à l'aide de camions hydrocureurs. Il permet de vidanger par aspiration l'intégralité de la chambre et de l'entretenir. Il s'agit d'enlever les boues et eaux stagnantes accumulées dans la partie basse de la chambre.

Le site S1 est caractérisé par un fonctionnement comportant des périodes sans fluctuations importantes du niveau (débit d'alimentation et débit de refoulement équilibrés) suivies d'évènements brusques (pluie, orages) provoquant une remontée rapide du niveau dans la chambre. Ces variations du flux constituent une source probable de production et de

dégagement d'hydrogène sulfuré (H_2S). La concentration en H_2S dans la chambre n'a cependant pas pu être mesurée ni enregistrée de manière scientifique (seuls les égoutiers en ont vérifié le seuil avant leur intervention). De même, la température n'a pas été suivie. Elle fluctue probablement peu au cours de l'année, en suivant de façon atténuée les évolutions climatiques. En revanche, le taux d'humidité de cette chambre toujours alimentée en eau est constamment très élevé, comme cela a été constaté au moment de chaque prélèvement. Ces conditions sont a priori très favorables au développement du biofilm qui est une étape indispensable de la biodétérioration des matériaux [Guillite, 1995 ; Roux, 2008].

Un dispositif spécial comportant un support flottant équipé d'une chambre à air de protection a été fabriqué (Figure 33) pour maintenir les échantillons à proximité de la surface liquide, quels que soient son régime hydraulique et les fluctuations dans la chambre. Ce dispositif a été maintenu au centre d'une crinoline d'accès à la chambre, grâce à un câble relié à un contrepoids passant par deux poulies fixées à une traverse amovible ancrée dans le haut de la crinoline (Figure 33).

Les pâtes de ciment ont été attachées sur un système de 8 cadres en acier boulonnés sur le support flottant. Des « peignes » comportant 6 éprouvettes (pour 2 nuances cimentaires) ont été fixés sur ces cadres (2 éprouvettes de dimensions $45 \times 20 \times 5 \text{ mm}^3$ et 4 éprouvettes de dimensions $45 \times 20 \times 20 \text{ mm}^3$). Chaque échéance de mesure nécessite le prélèvement de 2 peignes. Au départ, le dispositif contenait donc 48 éprouvettes de pâtes de ciment de dimensions $45 \times 20 \times 5 \text{ mm}^3$ et 96 de dimensions $45 \times 20 \times 20 \text{ mm}^3$ (Tableau 40). Ces quantités correspondent à un suivi sur une durée de 2 ans d'exposition, avec prélèvements tous les 2 mois.

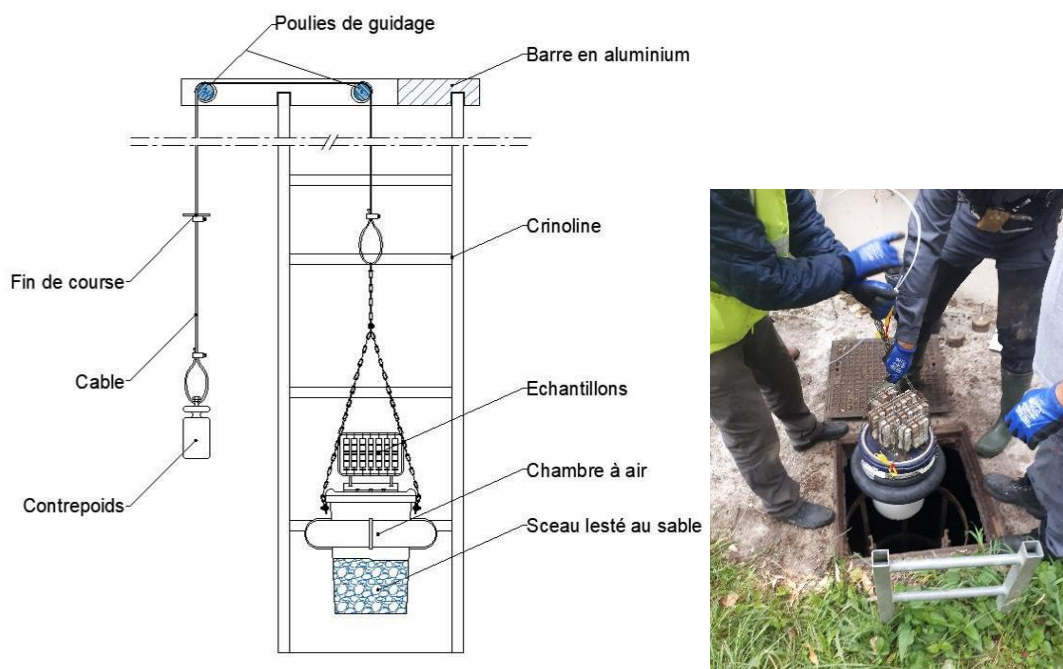


Figure 33 : Dispositif de mise en place des échantillons sur le site S1

Les mortiers, quant à eux, ont été placés en haut de la crinoline, sur la traverse maintenant le contrepoids de stabilisation du dispositif. Ils ont été déposés dans des paniers en plastique solidarisés par des colliers de serrage rapide en plastique reliés à la traverse. Ainsi, 3 paniers en plastique contenant chacun 3 éprouvettes de dimensions $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}^3$ de

chaque nuance cimentaire (9 éprouvettes au total) ont été placés sur ce site (Figure 34). 1 panier contenant 12 éprouvettes correspond à une échéance de prélèvement. Au total, 36 éprouvettes de dimensions 40×40×160 mm³ (Tableau 40) ont donc été placées sur le site.



Figure 34 : Mise en place des mortiers sur le site S1

Tableau 40 : Echantillons de pâtes de ciment et de mortiers placés sur le site

Type d'échantillons	Mortiers	Pâtes de ciment	
Dimensions	40×40×160 mm ³	45×20×5 mm ³	45×20×20 mm ³
Nombre d'échantillons	3×3×4	4×12	8×12
Totaux	36	48	96

3.2.2 Site S2

Ce double site est situé sur le rondpoint du parking de l'hôpital pour enfants du Centre Hospitalier Universitaire de Nancy, au 8 de la Rue du Morvan à Vandœuvre-Lès-Nancy. Il est constitué de 2 réseaux séparatifs : l'un pour les eaux usées provenant de l'hôpital (noté S2u) et l'autre pour les eaux pluviales recueillies des toitures et des parkings de l'établissement (noté S2p). Ces deux réseaux aboutissent en aval (~ 500 mètres) dans un même réseau unitaire.

Le réseau d'eaux usées (S2u) charrie des eaux vannes ainsi que des eaux domestiques et hospitalières, avec un débit modéré constant. Bien que récents, le tampon, les échelons en acier et la sous-face des regards en fonte sont corrodés (Figure 35).



Figure 35 : Echantillons de pâtes de ciment et de mortiers placés sur le site S2u

Le réseau d'eaux pluviales (S2p) ne charrie que les eaux provenant des toitures des bâtiments et des parkings. Les débits, dépendant des conditions climatiques, y sont donc irréguliers : nuls en période sèche jusqu'à très importants en période d'orage. À l'inverse du réseau d'eaux usées, les échelons en acier et la sous-face du tampon en fonte ne sont que très peu corrodés (Figure 36).



Figure 36 : Echantillons de pâtes de ciment et de mortiers placés sur le site S2p

Les échantillons de pâtes de ciment ont été placés sur des cadres en acier munis de pieds reposant sur la cunette des regards (S2u et S2p). 2 cadres contenant 6 peignes chacun composé de 12 échantillons (4 de dimensions $45 \times 20 \times 5 \text{ mm}^3$ et 8 de dimensions $45 \times 20 \times 20 \text{ mm}^3$) ont été placés dans chaque réseau. Un peigne permet le prélèvement de tous les échantillons (4 nuances cimentaires) nécessaires pour une échéance d'analyse.

Des mortiers regroupés dans des paniers plastiques identiques aux précédents ont également été posés sur la cunette des 2 regards (Figure 35 et Figure 36). 1 panier contenant 12 éprouvettes correspond à une échéance de prélèvement et de mesure. 6 paniers en plastique contenant chacun 12 éprouvettes de dimensions $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}^3$ (3 de chaque nuance cimentaire), soit 36 éprouvettes au total (Tableau 41) ont ainsi été placées sur le site.

Tableau 41 : Les échantillons de pâtes de ciment et de mortiers pour un site

Type d'échantillons	Mortiers	Pâtes de ciment	Pâtes de ciment
Dimensions	40×40×160 mm ³	45×20×5 mm ³	45×20×20 mm ³
Nombre d'échantillons	3×3×4	4×12	2×4×12
Totaux	36	48	96

3.2.3 Site S3

Le site S3 est un important collecteur intercepteur situé Rue Mac-Mahon à Nancy, à proximité du pont d'accès à Malzéville. Cette canalisation de 1500 mm de diamètre récupère et transporte les effluents issus de plusieurs réseaux secondaires unitaires vers la station d'épuration.

Les débits dans cet organe sont toujours importants et ils augmentent significativement en période de pluie.

Les échantillons (uniquement des pâtes de ciment) ont été placés sur 2 cadres métalliques accrochés au premier barreau de l'échelle d'accès à la canalisation, à environ trois mètres au-dessus du niveau régulier des effluents (Figure 37).



Figure 37 : Echantillons de pâtes de ciment placés sur le site S3

Ces 2 cadres accueillent 6 peignes chacun. Chaque peigne contient 12 échantillons dont 4 de dimensions 45×20×5 mm³ et 8 de dimensions 45×20×20 mm³ (Tableau 42).

Tableau 42 : Pâtes de ciment placées sur le site S3

Types d'échantillons	Pâtes de ciment	Pâtes de ciment
Dimensions	45×20×5 mm ³	45×20×20 mm ³
Nombres d'échantillons	4×12	2×4×12
Totaux	48	96

3.2.4 Site S4

Le site S4 est un regard standard d'accès au réseau unitaire du centre-ville. Il est situé en face du n° 22 de l'Avenue du XX^{ème} Corps au centre-ville de Nancy. Il n'est pas en contact direct avec le réseau d'assainissement.

Les cadres supportant les échantillons ont été posés directement au fond du regard (Figure 38). Le site présente en permanence une atmosphère humide et moite.



Figure 38 : Pâtes de ciment placées sur le site S4

Les 2 cadres métalliques en acier supportant les pâtes de ciment ont accueilli chacun 6 peignes contenant 12 échantillons dont 4 de dimensions $45 \times 20 \times 5 \text{ mm}^3$ et 8 de dimensions $45 \times 20 \times 20 \text{ mm}^3$ (Tableau 43).

Tableau 43 : Pâtes de ciment placées sur le site S4

Types d'échantillons	Pâtes de ciment	Pâtes de ciment
Dimensions	$45 \times 20 \times 5 \text{ mm}^3$	$45 \times 20 \times 20 \text{ mm}^3$
Nombres d'échantillons	4×12	2×4×12
Totaux	48	96

3.2.5 Comparaison des différents sites

Les 5 sites ont été choisis parce qu'ils présentent des conditions environnementales différentes (Tableau 44) :

- les flux diffèrent selon les sites. Ils peuvent passer ou non d'un régime laminaire à un régime turbulent. Cette alternance de régime est nécessaire pour métaboliser l' H_2S puis le dégazer sur la partie émergée ;
- la position des échantillons a été également adaptée en fonction des sites, de sorte à ne jamais être en contact direct avec les effluents ;
- la nature des effluents (eaux usées, eaux pluviales, eaux mixtes...) diffère également selon les sites. Cette diversité permet d'avoir des nutriments variés nécessaires au développement des bactéries.

Tableau 44 : Récapitulatif des caractéristiques des 5 sites d'exposition

Sites	type	Flux	Position des échantillons/effluent	Type d'effluents
S1	Chambre de refoulement (700m ³)	Important mais variable, dépendant des précipitations. Présence permanente d'eau	A la surface (flotte), sans contact	Eaux usées domestiques, usées industrielles, usées hospitalières, pluviales
S2p	Tuyau d'évacuation (Ø160mm)	Nul en période sèche à très important en période orageuse	30 cm au-dessus de l'effluent	Eaux pluviales
S2u	Tuyau d'évacuation (Ø160mm)	Permanent. Faible à modéré	30 cm au-dessus de l'effluent	Eaux usées hospitalières
S3	Canalisation (Ø1500mm)	Très important – augmentation en période orageuse	3 mètres au-dessus de l'effluent	Eaux pluviales, usées, domestiques
S4	Regard à proximité d'une canalisation (diamètre 80cm, profondeur 3m)	Moyen à constant	3 mètres à côté	Eaux usées, domestiques

3.2.6 Conditions environnementales

Fautes de moyens techniques à disposition, les sites d'exposition n'ont pu être équipés d'enregistreurs permettant la mesure ponctuelle ou continue des conditions environnementales régnant en leur sein (température, humidité, pH, teneur en H₂S, etc.). Toutefois, ces paramètres ne sont pas apparus indispensables car :

- il existe une grande diversité de contextes, ayant chacun sa configuration propre : les mesures réalisées sur (seulement) quatre sites n'auraient alors pas eu un réel caractère exhaustif ;
- il s'agissait de comparer la bioréceptivité des nuances cimentaires entre elles, dans des contextes réels différents soumis à de nombreuses fluctuations aléatoires au cours d'une période longue ;
- l'interdépendance réelle entre les nombreux paramètres environnementaux pouvant avoir une influence, et la bioréceptivité des matériaux, n'est pas encore (bien) connue.

Cependant, détecté régulièrement au moment de l'ouverture des regards d'accès, certaines informations qualitatives ont pu être recueillies, en particulier concernant la présence d'H₂S sur le site S1. En effet, les agents qui assurent régulièrement l'entretien de cette station sont équipés d'un détecteur de ce gaz, conformément aux règles de sécurité. Ils ont déclaré en avoir des taux variables et principalement en fond d'ouvrage, sans cependant en consigner les teneurs. Cette présence nécessite alors la ventilation complète de l'organe avant d'y pénétrer.

Enfin, les chroniques détaillées de températures et de précipitations concernant la ville de Nancy, sur la période d'étude, ont pu être récupérées. Le résultat de leur traitement, en termes de température journalière maximale, minimale et moyenne et de pluviométrie cumulée journalière, est présenté Figure 39. Ces deux paramètres influencent les milieux d'étude dans leur globalité, puisqu'on peut supposer qu'il existe une dépendance directe

entre la pluviométrie et les débits (du moins pour les réseaux unitaires et eaux pluviales) et les températures extérieures et intérieures aux réseaux.

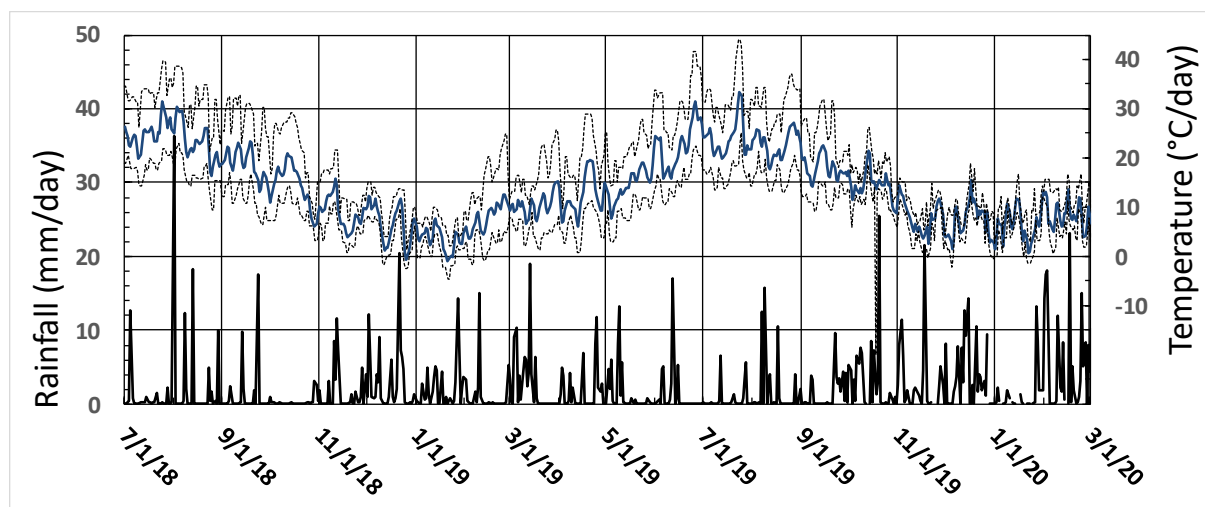


Figure 39 : Chroniques journalières de la température et des précipitations au cours de la période d'étude.

Les échantillons ont été exposés début septembre 2018. Les deux mois qui ont suivi ont été caractérisés par une pluviométrie très faible et des températures plutôt élevées, paramètres caractéristiques de la fin de la période estivale à Nancy. La période séparant fin octobre et début février a été marquée par de nombreux épisodes pluvieux, parfois intenses, et des températures très généralement inférieures à 10°C. Celle allant de février à mi-mai présente une pluviométrie plus faible, avec quelques (longues) périodes sans pluie et des températures augmentant progressivement. De mi-mai à fin août, la pluviométrie a été faible, excepté quelques épisodes orageux, et la température a atteint des valeurs élevées pouvant dépasser ponctuellement 40°C. Ces évolutions décrivent globalement le cycle climatologique de la région.

3.3 Essais en laboratoire

Des échantillons témoins (pâtes de ciment et mortiers) ont été placés en laboratoire en conditions de température et d'humidité maîtrisées. Concrètement, ils ont été placés dans une cuve fermée remplie partiellement d'eau du robinet maintenue à 20°C, sur une grille fixée au-dessus du niveau d'eau (Figure 40). Ces échantillons de référence étaient destinés à établir des comparaisons avec ceux placés *in situ*.



Figure 40 : Echantillons témoins en laboratoire

Ainsi, 36 éprouvettes de mortiers de dimensions $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}^3$ et 144 éprouvettes de pâtes de ciment (48 éprouvettes de dimensions $45 \times 20 \times 5 \text{ mm}^3$ et 96 de dimensions $45 \times 20 \times 20 \text{ mm}^3$) ont été placés dans cet environnement pour les différentes échéances de mesure.

Chapitre III - Biodétérioration des matériaux en milieux contrôlés et dans les réseaux d'assainissement

La biodétérioration des matériaux est un phénomène impliquant trois éléments indispensables à savoir le matériau, le milieu et les microorganismes. Comme détaillé dans le chapitre 2, chaque élément impacte cette biodétérioration à travers la minéralogie de surface et son évolution pour le matériau (en fonction des nuances cimentaires), les conditions du milieu et les successions bactériennes.

Des recherches antérieures ont montré que les nuances cimentaires ne réagissent pas de la même manière et que certaines résistent mieux que d'autres à la biodétérioration [Hajj Chehade, 2010 ; Herisson, 2012 ; Miokono, 2013 ; Grandclerc, 2017].

Dans ce chapitre, les différents résultats obtenus à la suite des essais détaillés dans la partie 2 (colonisation bactérienne, évolution des propriétés physiques et chimiques) et la comparaison en fonction des sites et des nuances cimentaires sont détaillés.

1 Démarche expérimentale

La démarche expérimentales développée pour ce travail s'articule autour de quatre axes principaux :

- l'identification des phases résultant de l'attaque des matériaux d'étude par l'acide sulfurique ;
- le suivi de l'évolution de matériaux témoins en conditions de cure de laboratoire ;
- le suivi de l'évolution des matériaux de l'étude en conditions de laboratoire (milieux de culture) ;
- le suivi de l'évolution des matériaux de l'étude dans un réseau d'assainissement, en conditions réelles.

L'évolution des échantillons a été évaluée en suivant :

- la densité de biocolonisation de leur surface ;
- la minéralogie de surface ;
- le volume et la structuration du réseau poreux.

Comme évoqué dans le chapitre I, la durabilité des ciments sulfo-alumineux (CSA) ne fait l'objet que d'un nombre très restreint d'études publiées. De ce fait, les conséquences de l'action des bactéries sulfo-oxydantes (BSO) sur ces matériaux ne sont pas documentées. Rappelons que ces bactéries métabolisent de l'acide sulfurique. Bien qu'il ne soit pas possible d'extrapoler une attaque purement chimique pour en déduire l'impact d'une attaque bio-induite [Roux *et al.*, 2016 ; Wang *et al.*, 2020], les réactions impliquent les mêmes réactifs et forment les mêmes produits. Une première série d'expérimentations a ainsi été menée pour identifier les produits associés à l'action de l'acide sulfurique sur les pâtes de ciment durcies de l'étude. Cette première phase expérimentale vise notamment à identifier les produits de dégradation « signature » d'une attaque des CSA par de l'acide sulfurique chimique ou biogène.

Une deuxième phase expérimentale a été menée dans l'objectif d'évaluer le vieillissement d'échantillons témoins en environnement contrôlé non stérile mais ne permettant pas le développement des BSO. L'analyse de ces échantillons conservés au laboratoire constitue alors une base permettant par la suite d'isoler les dégradations spécifiques liées aux microorganismes. Le vieillissement de ces échantillons témoins, maintenus dans leur environnement de cure ($20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ et $\text{HR} > 90\%$) pendant 18 mois a été caractérisé tous les 2 mois.

Les essais de biodétérioration ont été scindés en 2 étapes complémentaires et qui s'entrecroisent pour l'analyse des résultats :

- les essais de laboratoire en milieu de culture liquide (bouillon nutritif). Le principal intérêt de ces essais est de permettre une maîtrise de l'environnement et de la diversité microbienne auxquels sont soumis les matériaux. Ils favorisent donc l'action des microorganismes et permettent ainsi une meilleure évaluation de leur impact sur le matériau. Cependant, ces essais

ne constituent pas une simple accélération des phénomènes rencontrés dans les milieux réels. En effet, ces milieux ne permettent pas de reproduire la diversité et la complexité microbienne ni la variation aléatoire des conditions environnementales propres à chaque milieu réel. De plus, la dégradation des matériaux est le fruit d'une synergie des facteurs de vieillissement (mécaniques, chimiques, physiques, biologiques, etc.), dont la multiplicité ne peut être reproduite en laboratoire. Il faut toutefois distinguer les produits formés du fait de la réactivité des milieux de culture avec la matrice cimentaire de ceux liés à l'action propre des bactéries. Des échantillons ont ainsi été placés dans des milieux de culture stériles pour évaluer ces impacts.

- les essais in-situ. Au cours de ces essais, les échantillons sont soumis à des environnements réels complexes (4 sites, cf. Ch.II § 3), présentant une flore microbienne variée et divers facteurs de vieillissement. L'analyse des échantillons permet ainsi de rendre compte de leur véritable état de dégradation. Cependant, ces essais ne permettent pas d'isoler la seule influence des microorganismes, imbriquée dans l'ensemble des processus de dégradation. De plus, l'échelle de temps permettant d'observer une éventuelle détérioration significative des échantillons n'est généralement pas compatible avec l'échelle de temps d'une telle étude [Herisson, 2017 ; Malhautier, 2018].

2 Attaque des ciments à l'acide sulfurique

L'acide sulfurique (H_2SO_4) produit par les BSO est le métabolite qui attaque les hydrates de la matrice cimentaire et qui est à l'origine de la biodétérioration du matériau. Pour les ciments au clinker Portland, les produits de dégradation formés pendant cette attaque sont bien documentés : gypse et ettringite [Roux, 2008 ; Alexander *et al.*, 2010 ; Grandclerc, 2017 ; Wu *et al.*, 2020]. En revanche, la littérature ne décrit pas les produits associés à l'action de l'acide sulfurique sur les matériaux à base de CSA. Une attaque directe à l'acide sulfurique d'origine chimique à différentes concentrations (0,1 et 0,5 mol/L) a donc été réalisée sur les différentes pâtes de ciment durcies de l'étude, par immersion des échantillons pendant 24h.

On constate que consécutivement à leur mise en contact avec l'acide, les échantillons ont tous subi une érosion importante (Figure 41).

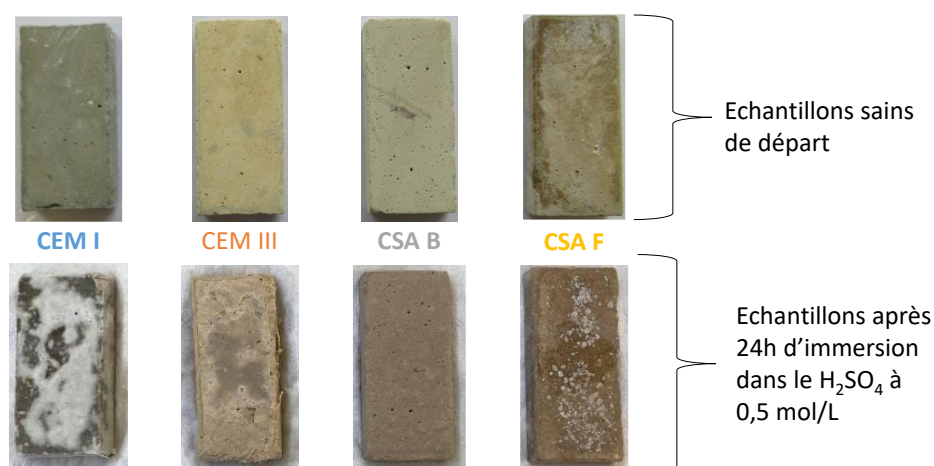


Figure 41 : Echantillons de pâtes de ciments ayant subi une attaque directe à l' H_2SO_4

La stabilité dimensionnelle des pâtes de ciment CEM I et CSA F est toutefois meilleure que celle des ciments CEM III et CSA B, quelle que soit la concentration considérée (y compris à 0,1 mol/L, comme confirmées par la littérature [Herisson *et al.*, 2013]). L'attaque à l'acide sulfurique à 0,5 mol/L entraîne un phénomène de gonflement avec une prise de masse pour tous les nuances cimentaires (Tableau 45). Une substance blanchâtre (analysée à la suite) est observée sur la surface des échantillons, notamment de CEM I. Une diminution des dimensions des CEM III et CSA B est observée et mesurée (Tableau 45).

Tableau 45 : Evolution de la masse et des dimensions après attaque à l'acide sulfurique à 0,5mol/L=

Ciments	Avant attaque acide				Après attaque H_2SO_4 à 0,5 mol/L			
	Masse (g)	Longueur (mm)	Largeur (mm)	Hauteur (mm)	Masse (g)	Longueur (mm)	Largeur (mm)	Hauteur (mm)
CEM I	11,199	44,99	21	6,11	11,750	45,11	20,2	6,73
CEM III	9,968	46,16	20	6,43	10,546	45,99	20	6,29
CSA B	9,292	45	20,2	6,33	11,198	44,74	20	6,72
CSA F	9,724	45,8	20,2	6	10,611	45,99	20,1	6,1

L'observation au MEB-PC des échantillons dégradés a permis de constater la présence, sur les pâtes de toutes nuances, de phases néoformées dont la morphologie s'apparente à celle de l'ettringite (Figure 42a) et du gypse (Figure 42b).

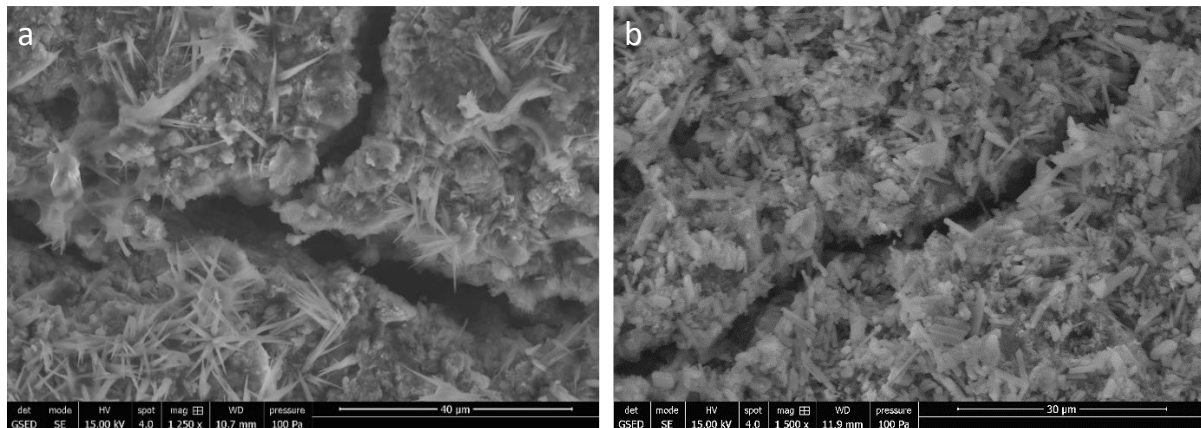


Figure 42 : Image MEB-PC après une attaque acide à 0,5 mol/L : a) ettringite sur CSA F : b) gypse sur CEM III.

Les analyses DRX ont confirmé les observations MEB. Les diffractogrammes obtenus pour les 4 pâtes de ciment correspondent au spectre du gypse quelle que soit la concentration considérée (Figure 43). Il s'agit de la même forme de gypse monoclinique (fiche JCPDS 74-1433) pour tous les ciments. De l'ettringite est détectée sur les échantillons de CSA F.

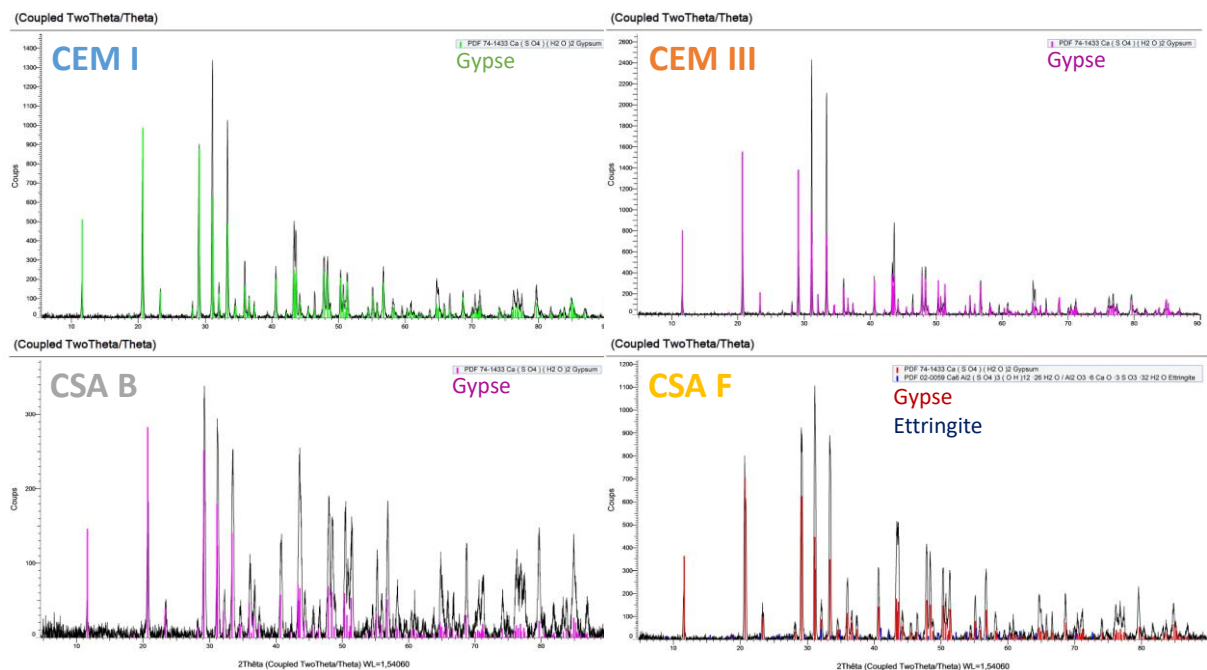


Figure 43 : Diffractogramme des pâtes ayant subi une attaque à l'acide sulfurique à 0,5 mol/L - 24h

On peut donc conclure que la présence de gypse à la surface des échantillons est un marqueur de l'attaque à l'acide sulfurique des matériaux à base de CEM I ou de CEM III mais surtout aussi des CSA (CSA B et CSA F). Cette phase a donc été particulièrement surveillée sur les échantillons en contact avec les BSO.

3 Vieillessement des matériaux en environnement non agressif

Différents essais ont été réalisés sur des échantillons témoins de pâtes de ciment placés en environnement saturé en humidité et à 20°C, afin d'analyser l'évolution de leur surface sur 18 mois de vieillissement. Ainsi, un suivi de la densité de colonisation (BSO et flore générale), de la chimie de surface a été réalisé. Les propriétés de transfert ont également été suivies par le biais d'essais de porosité accessible à l'eau et d'imbibition capillaire. Les résistances mécaniques ont été également suivies sur des mortiers témoins placés dans le même environnement.

3.1 Colonisation bactérienne

Les échantillons utilisés ne sont pas stériles. Dans le milieu de culture général, utilisé pour vérifier la possible colonisation par des bactéries de ces matériaux, leur présence est détectée dès les premières échéances de mesures. Cependant, le dénombrement des UFC sur boîtes de Pétri n'a pas été possible car les colonies développées formaient des amas denses entremêlés et non dissociables. Les mesures ne se sont révélées possibles qu'à partir du 12^{ème} mois d'exposition.

A cette échéance, la colonisation la plus significative est celle des ciments sulfo-alumineux (CSA B et CSA F) (

Tableau 46 - Figure 44). A 18 mois, la densité de colonisation diminue pour toutes les nuances cimentaires. La diminution est plus importante (environ 80%) pour les nuances CEM I et CSA F. Ces résultats s'expliquent par l'appauvrissement en nutriments du milieu d'exposition.

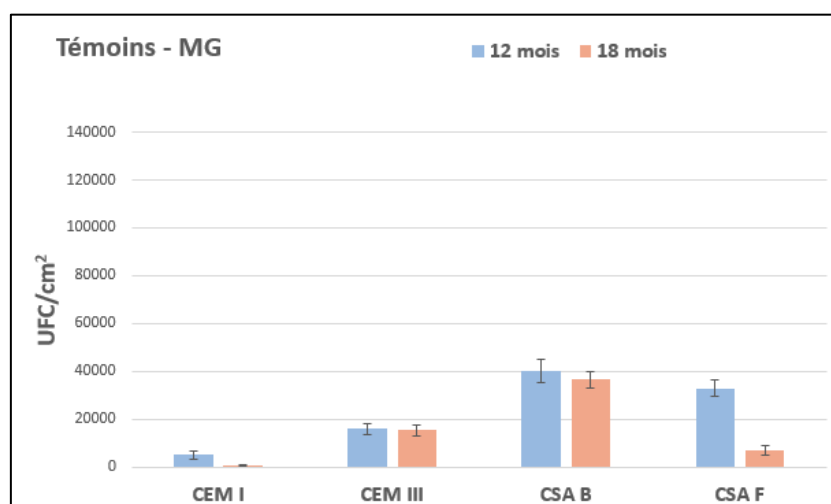


Figure 44 : Evolution de la densité de colonisation des pâtes témoins – Milieu Général

Tableau 46 : Evolution de la densité de colonisation (MG) des échantillons sains en laboratoire pour 18 mois

Densité de colonisation du MG [UFC/cm ²]	Age	
	12 mois	18 mois
CEM I	5200	850
CEM III	16000	15500
CSA B	40100	36500
CSA F	33000	7000

Concernant les BSO, quelle que soit la nuance cimentaire et quelle que soit l'échéance considérée, aucune colonisation n'a été détectée sur les échantillons. Ce résultat était prévisible car l'environnement de cure contrôlé en laboratoire ne permet pas la mise en place du cycle du soufre nécessaire au développement de ces bactéries [Guadalupe, 2010 ; Foorginezhad *et al.*, 2021] (absence de sulfates et de succession d'aérobioses et d'anaérobioses).

3.2 MEB-EDS / DRX

L'analyse des échantillons de CEM I et CEM III à 28 jours d'âge en MEB-PC (Figure 45 et Figure 46) a permis d'observer tout d'abord des cristaux dont la morphologie s'apparente à celles de la calcite. Apparaissent aussi des zones plus diffuses, caractéristiques des CSH. Les spectres EDS confirment ces observations, le calcium, l'oxygène et le silicium étant les éléments dont les pics sont les plus intenses. On identifie également sur ces spectres l'ensemble des éléments attendus dans ces pâtes de ciment (aluminium, etc.). La présence de soufre est due aux sulfates de calcium incorporés dans les ciments comme régulateur de prise (*cf.* Ch.I § 1.1)

D'autres observations similaires ont été faites à plus grande échéance (10 mois) et n'ont pas montré d'évolutions significatives, comme attendu.

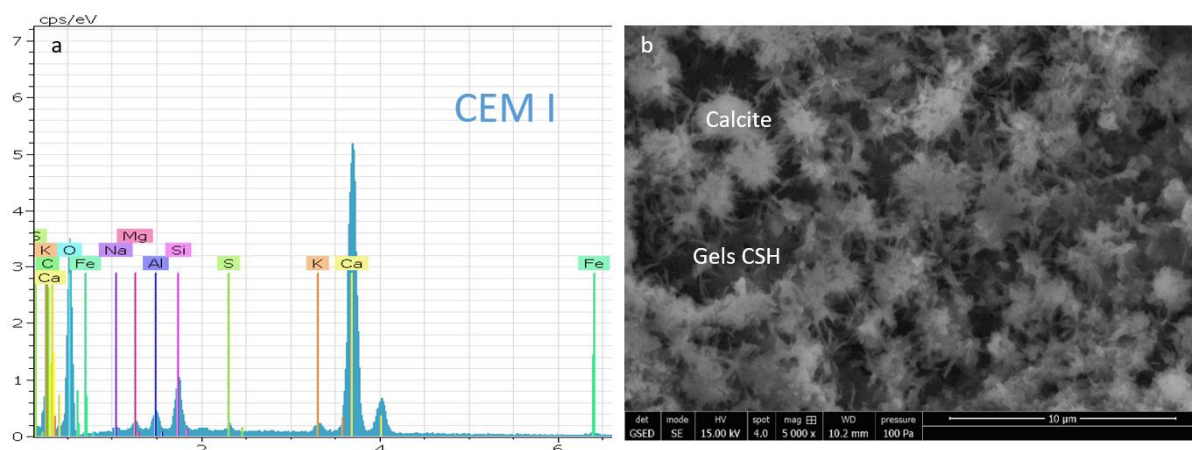


Figure 45 : Image MEB-PC du CEM I sain : a. EDS et b. MEB : calcite, gels CSH

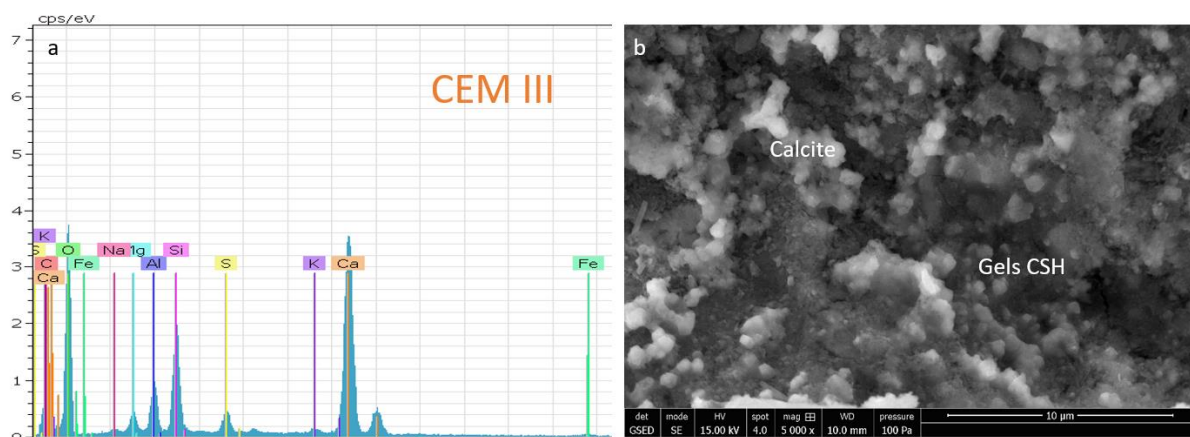


Figure 46 : Image MEB-PC du CEM III sain : a. EDS et b. MEB : calcite, gels CSH

L'analyse DRX des pâtes de ciments Portland (CEM I) et au laitier de haut fourneau (CEM III) à 28 jours d'âge permet d'identifier les phases hydratées habituelles que sont la portlandite (CH) et les CSH (Silicates de calcium hydratés - composition proche de celle des phases cristallisées telles que la tobermorite $C_5S_6H_{11}$ ou la jennite $C_9S_6H_{11}$) (Figure 47). La présence de calcite, phase majoritaire présente sur tous les échantillons, est un signe de leur vieillissement rapide, *i.e.* de la carbonatation des échantillons [Zhou et Glasser, 2000 ; Herisson, 2012].

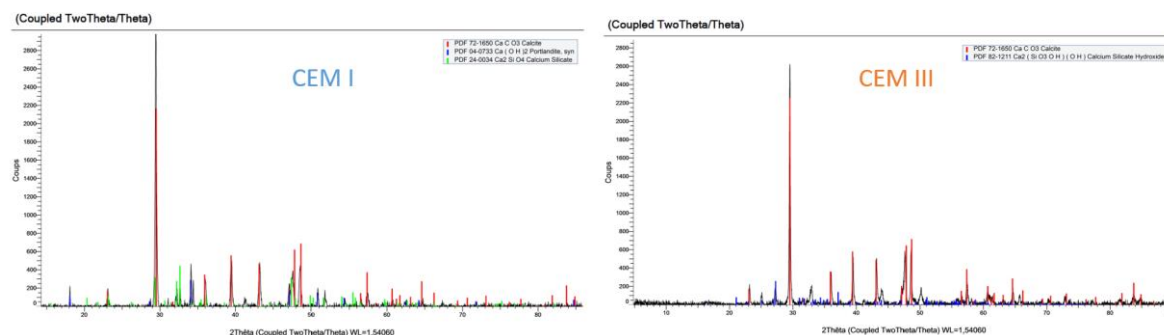


Figure 47 : Diffractogramme à 28 jours de durcissement du CEM I et CEM II, en milieu témoin du laboratoire

L'analyse des échantillons de CSA B et CSA F à 28 jours d'âge en MEB-PC (Figure 48 et Figure 49) a permis d'observer des cristaux dont la morphologie s'apparente à celles de la calcite et de l'ettringite. Les spectres EDS sont cohérents avec ces observations, le calcium, l'aluminium, l'oxygène et le soufre étant les éléments dont les pics sont les plus intenses. On identifie également sur ces spectres l'ensemble des éléments attendus dans ces pâtes de ciment (silicium, etc.). La plus forte présence de soufre dans ces échantillons est liée à leur teneur initiale en sulfates.

Les observations faites à 10 mois n'ont pas montré d'évolutions significatives.

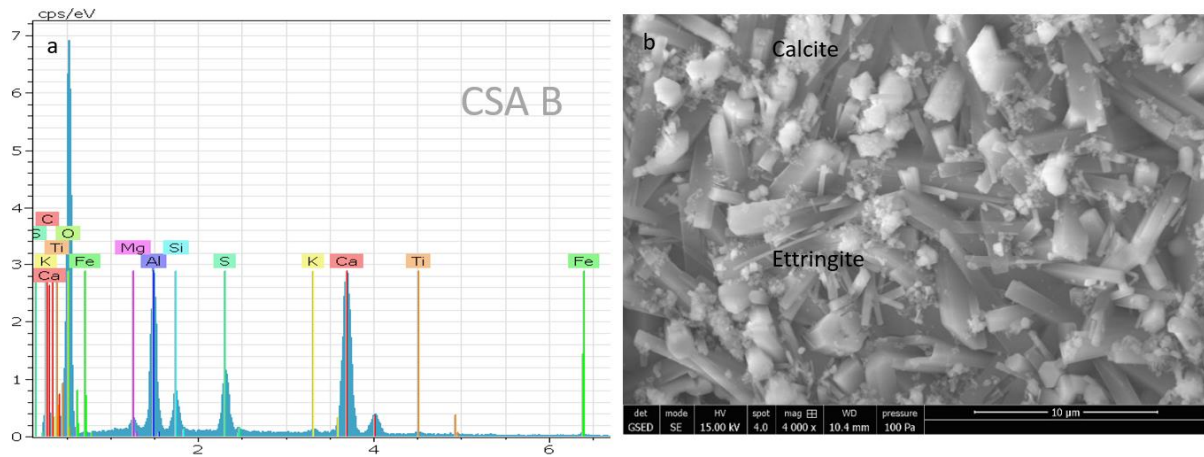


Figure 48 : Image MEB-PC du CSA B sain : a) EDS et b) MEB : calcite, ettringite

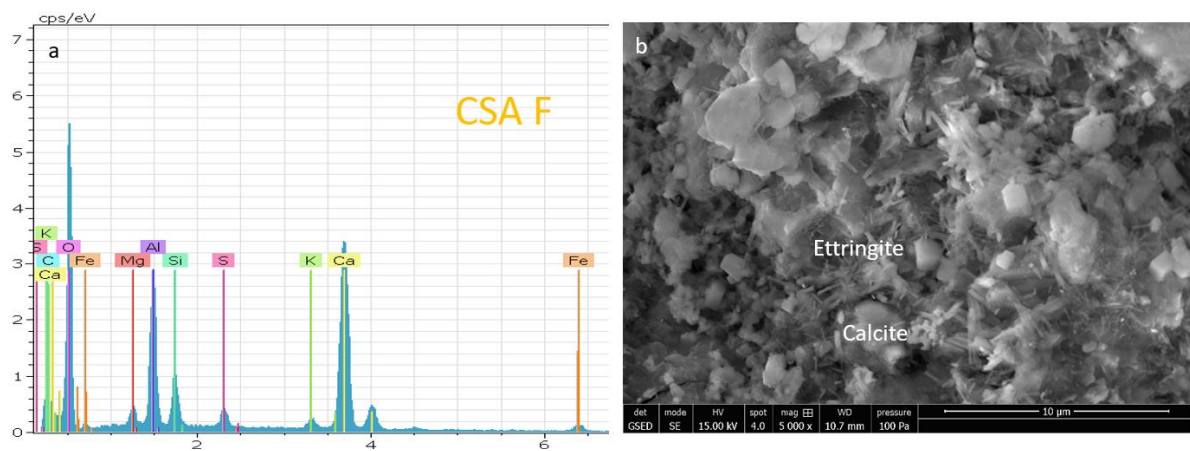
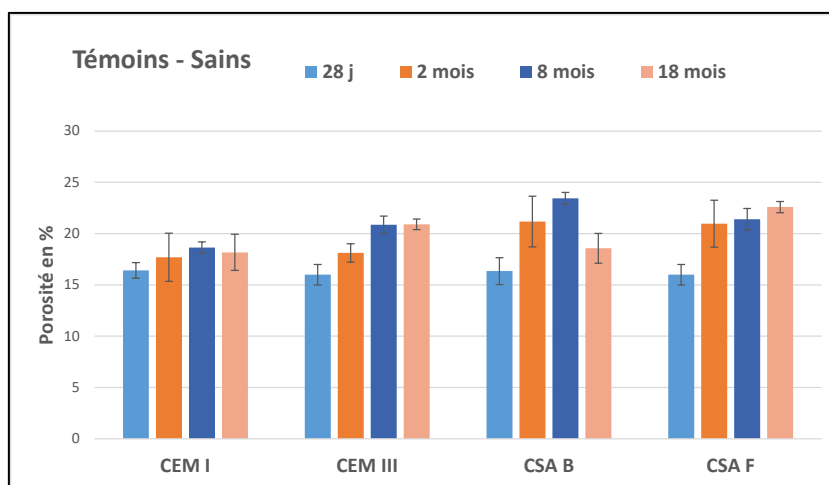


Figure 49 : Image MEB-PC du CSA F sain : a) EDS et b) MEB : calcite, ettringite

L'analyse DRX de pâtes de ciments sulfoalumineux à 28 jours (Figure 50) montre la présence systématique de calcite. Des pics d'ettringite sur le CSA B ; du gypse (CSH_2) et de la katoite (C_3AH_6) sur le CSA F sont également identifiés. L'hydratation de la Ye'elimite en présence de sulfate et de chaux (CH) entraîne la formation d'ettringite ($\text{C}_6\text{A}_3\text{H}_{32}$) (Equ. 12). Cependant, lorsque le sulfate est épuisé et en présence d'hydroxyde de calcium, son hydratation entraîne la formation de katoïte et de gibbsite ainsi que des phases AFm (Equ. 13, cf. Ch.I § 1.1.2) [Trauchessec, 2013].

En plus de ces phases attendues, de la Ye'elimite ($\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$) et de la mayenite (C_{12}A_7), phases anhydres, sont également identifiées sur ces échantillons. Cela peut s'expliquer par le rapport E/C utilisé pour la réalisation de ces pâtes qui ne permet pas d'obtenir une hydratation complète de ce type de ciment [Trauchessec, 2013]. De plus, l'hydratation des grains de ciment étant initiée par leur surface, il est attendu, dans ces conditions, que certains d'entre eux ne soient pas totalement hydratés à cœur [Kleib, 2018].



endogène) ou d'une contraction attribuée à la formation de katoïte et gibbsite tardive pour les ciments sulfoalumineux [Ding *et al.*, 1996].

On constate enfin que la porosité des 4 nuances cimentaires évolue globalement de façon similaire et qu'elle reste du même ordre de grandeur à chaque échéance d'observation. On vérifie ainsi que ce paramètre ne sera pas réellement un facteur de différenciation du comportement des échantillons dans le milieu réel.

3.4 Imbibition capillaire

Les essais d'imbibition capillaire sur échantillons témoins (20x20x45 mm³) ont été réalisés après 28j de durcissement. Les résultats ont été rapportés à la surface d'imbibition (900 mm²).

Les courbes de prise de masse par unité de surface d'imbibition en fonction de la racine carrée du temps pour des pâtes de ciment des 4 nuances cimentaires ont toutes la même allure (Figure 52 pour le CEM I, à titre d'exemple).

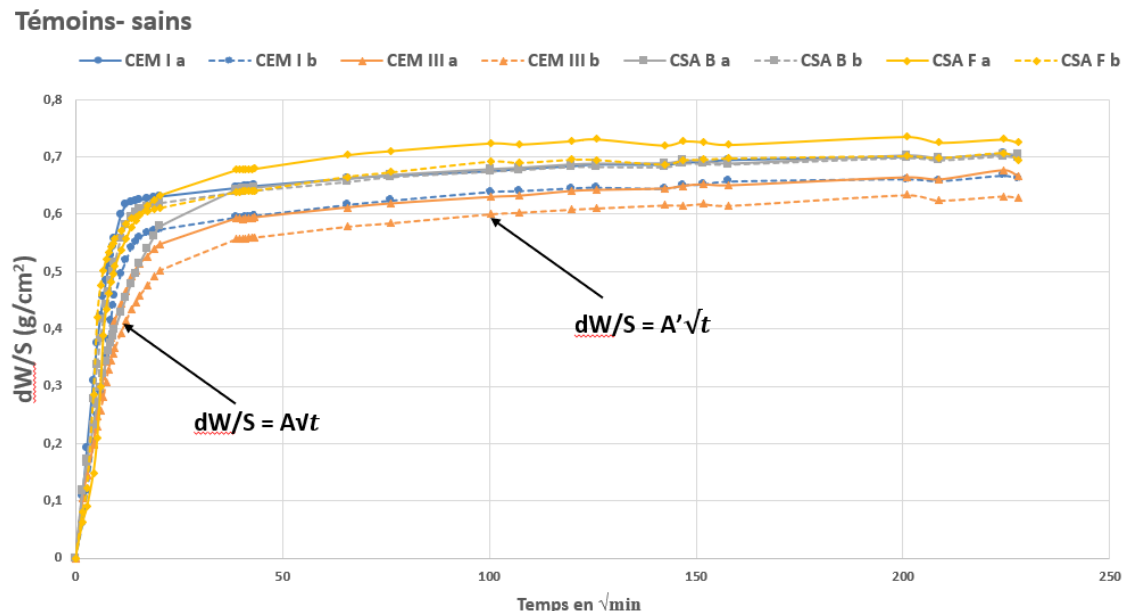


Figure 52 : Cinétique d'imbibition des échantillons témoins des 4 nuances cimentaires (sains à 28 jours)

Comme annoncé par la théorie (cf. Ch.I § 1.1.5) ces courbes montrent deux régimes d'imbibition distincts caractérisés par leur vitesse d'imbibition respective marquées par les pentes A et A'.

La première partie de la courbe correspond à un remplissage linéaire rapide des capillaires dès le début de l'essai. La seconde partie correspond au remplissage des pores de plus gros diamètres. Le point de rupture de pente correspond à l'arrivée de la frange capillaire au sommet de l'échantillon. La saturation/stabilisation est obtenue vers 200 min^{1/2} (28 jours) pour toutes les nuances cimentaires en général.

Le Tableau 47 donne la valeur de ces deux pentes et l'instant du point de changement de régime d'imbibition pour l'ensemble des pâtes cimentaires.

Tableau 47 : Pentes A et A' et point de changement de régime des courbes d'imbibitions capillaires

Ciments	Pente		Point du changement de régime
	A	A'	[[min ^{1/2}] ; [g/cm ²]]
CEM I - a	0,066	0,0009	(10 ; 0,67)
CEM I - b	0,050	0,0013	(14 ; 0,60)
CEM III - a	0,045	0,0023	(15,24 ; 0,58)
CEM III - b	0,039	0,0028	(15,24 ; 0,55)
CSA B - a	0,043	0,0030	(20,51 ; 0,62)
CSA B - b	0,061	0,0012	(13,45 ; 0,62)
CSA F - a	0,054	0,0024	(17,34 ; 0,68)
CSA F - b	0,082	0,0014	(9,53 ; 0,62)

La comparaison des courbes et des valeurs associées (Figure 52 et Tableau 47) montre finalement des vitesses d'imbibitions plutôt similaires entre les différentes nuances cimentaires, traduisant la présence de réseaux poreux plutôt comparables.

3.5 Résistances mécaniques

Les essais de résistances à la compression et à la flexion 3 points ont été réalisés selon la norme NF EN 196-1 [NF EN 196-1, 2006] sur des mortiers de référence de dimensions 40×40×160 mm³. Après démoulage, ils ont été placés sur des grilles au-dessus d'une réserve d'eau dans des bacs fermés à une température de 20°C ± 2°C et une humidité relative > 90%.

Les essais ont été réalisés à différentes échéances : 1, 2, 7 et 28 jours ; 6, 12 et 18 mois.

Comme attendu, la résistance à la compression (Figure 53) augmente continuellement durant la période d'analyse, selon des cinétiques différentes. Le CEM I atteint la valeur (minimale) de sa classe de résistance à 28 jours (52,5 N) et poursuit sa montée en résistance au-delà de cette échéance. Le CEM III présente des résistances aux jeunes âges plus faibles que le CEM I. Les mortiers sulfoalumineux présentent une résistance à la compression plus élevée au jeune âge, avec un avantage pour le CSA F, comparativement au CSA B. Inversement, le CSA B présente des résistances à long termes plus élevées, alors que celles du CSA F sont plutôt faibles et stables. Ces données confirment que les ciments sulfoalumineux sont des ciments à prise et durcissement rapides (pendant les 1^{ers} jours d'hydratation – cf. Ch.I § 1.1.5) mais qui évoluent lentement au fil du temps [Glasser et Zhang, 2001 ; Trauchessec, 2013]

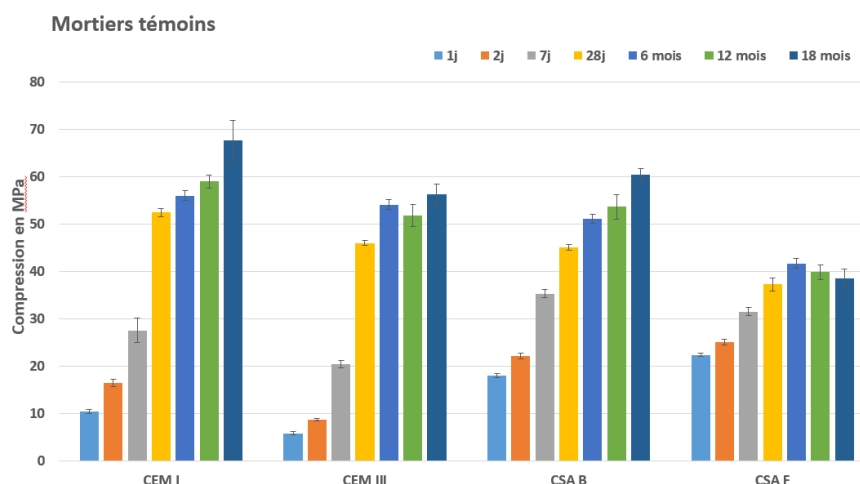


Figure 53 : Résistances à la compression sur 40x40x160 mm³ des mortiers témoins (sains) à 1, 2, 7 et 28 jours et 6, 12 et 18 mois

La résistance à la traction par flexion sur 40x40x160 mm³ (Figure 54), conformément à la résistance à la compression, est plus élevée au jeune âge pour les mortiers sulfoalumineux (1 à 7 jours). En revanche, pour des durées plus longues (28 jours à 18 mois), les mortiers à base des ciments CEM I et CSA B ont des résistances qui continuent à croître, alors que celles des ciments CEM III et CSA F stagnent, voire décroissent légèrement (Figure 54).

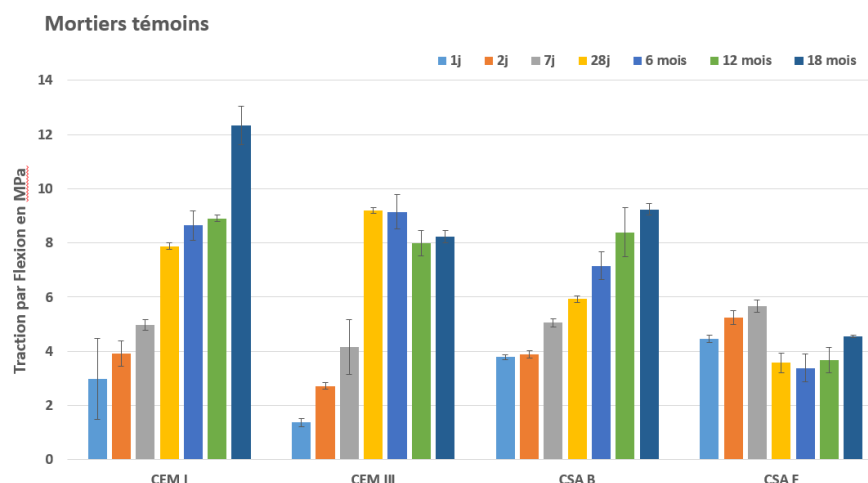


Figure 54 : Résistances à la traction par flexion sur 40x40x160 mm³ des mortiers témoins (sains) à 1, 2, 7 et 28 jours et 6, 12 et 18 mois

4 Biodétérioration en laboratoire (Milieux liquides)

Rappelons que la biodétérioration n'intervient qu'en présence de trois éléments combinés à savoir le matériau, le milieu et les microorganismes. Ainsi, des bouillons de culture contenant les deux milieux de culture de l'étude (MG et BSO) ont été fabriqués. Ces bouillons permettent de s'affranchir des autres facteurs extérieurs et donc de n'isoler que les détériorations induites par les BSO, qui sont les plus incriminées ici.

Pour ce faire, deux types de bouillons ont été préparés :

- des bouillons stériles. Ces milieux de culture liquides ont pour objectif de mettre en évidence les interactions milieux / échantillons et donc l'influence du milieu ;
- des bouillons non stériles inoculés avec des bactéries prélevées sur les échantillons exposés 2 ans sur le site S3. Ce délai d'attente s'explique par le souhait de disposer d'un biofilm mature issu du site à l'origine des plus importantes colonisations effectives en BSO (cf. ch.III 4.1.2). Ces milieux de culture liquides inoculés ont pour objectif de mettre en évidence les interactions milieux / bactéries et donc l'influence des microorganismes.

Ainsi, des pâtes de ciment non stériles des 4 nuances cimentaires, de dimensions $45 \times 20 \times 20 \text{ mm}^3$ et $45 \times 20 \times 5 \text{ mm}^3$, ont été suspendues indépendamment à l'aide de fils en nylon dans les différents bouillons de 1 litre et placés dans une étuve à 40°C pendant 1 mois. Le pH du milieu et la densité de colonisation ont été mesurés à 15 jours et 1 mois d'échéance sur les échantillons de dimensions $45 \times 20 \times 20 \text{ mm}^3$ placés dans chacun des bouillons. Les échantillons de dimensions $45 \times 20 \times 5 \text{ mm}^3$ ont servi aux analyses de la minéralogie de surface (MEB et DRX). Tous les diffractogrammes correspondants sont reportés en *Annexe III : Diffractogrammes – essais en laboratoire*.

4.1 Milieu général

4.1.1 Influence du Milieu Général – bouillons stériles (MGs)

La colonisation des échantillons immergés dans les milieux stériles est due à la présence initiale de microorganismes sur leur surface. Leur développement engendre une augmentation de la densité de colonisation.

La colonisation de surface mesurée sur les pâtes de ciment ($45 \times 20 \times 20 \text{ mm}^3$) immergées dans le MG stérile est présentée Tableau 48 et Figure 55. La densité de colonisation des échantillons au clinker Portland est plus importante que celle des CSA. En outre, celle de la pâte de CEM I est notablement plus élevée que celle du CEM III.

Tableau 48 : Evolution de la densité de colonisation des pâtes en MG de laboratoire à 15 jours et 1 mois

Densité de colonisation en MGs [UFC/cm ²]	Durée d'exposition	
	15 jours	1 mois
CEM I	66200	58000
CEM III	36050	37500
CSA B	28000	18600
CSA F	20850	21500

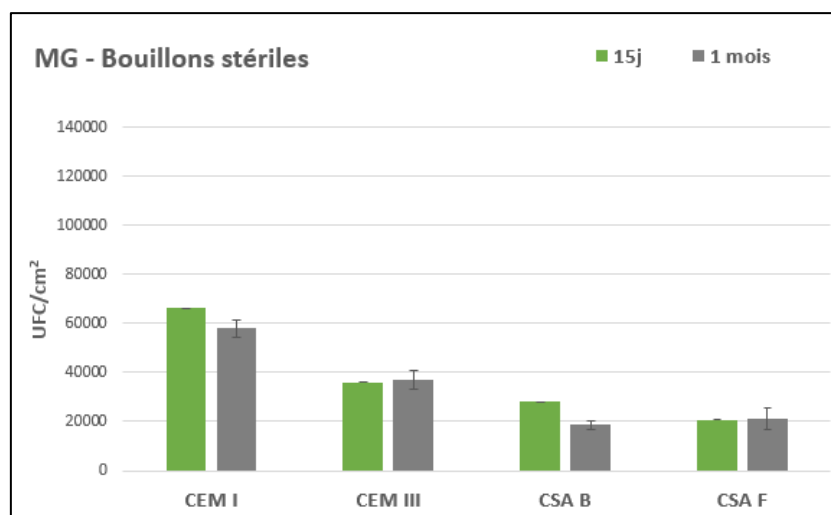


Figure 55 : Evolution de la densité de colonisation des pâtes non stériles – MG Bouillons stériles

Le suivi du pH de chacun des quatre bouillons (Tableau 49) montre une faible croissance de ce paramètre avec le temps. On constate par ailleurs que le pH des bouillons contenant les échantillons de plus gros volume (45x20x20mm³) augmente plus rapidement et atteint des valeurs plus élevées que ceux contenant les échantillons de plus petites dimensions (45x20x5mm³), du fait de la dissolution probable d'une plus grande quantité d'alcalins.

Tableau 49 : Evolution du pH des bouillons stériles du MG

Milieux	pH du milieu [UpH]		
	Initial	15 jours	1 mois
MGs 1 : 45×20×5 mm³	6,85	7,1	Prélevé à 15j
MGs 2 : 45×20×20 mm³		7,73	
MGs 3 : 45×20×5 mm³		6,96	7,21
MGs 4 : 45×20×20 mm³		7,78	7,92

Selon les analyses DRX, la phase cristalline majoritaire à la surface de tous les échantillons est la calcite, quelle que soit l'échéance (Figure 56). Cela peut être considéré comme le signe du vieillissement habituel des pâtes de ciment [Gimet-Bréart, 2001 ; Trauhessec, 2013 ; Grandclerc, 2017]. Aucune phase spécifique (gypse, ettringite, etc.) liée à une potentielle réaction échantillon/milieu n'a été détectée.

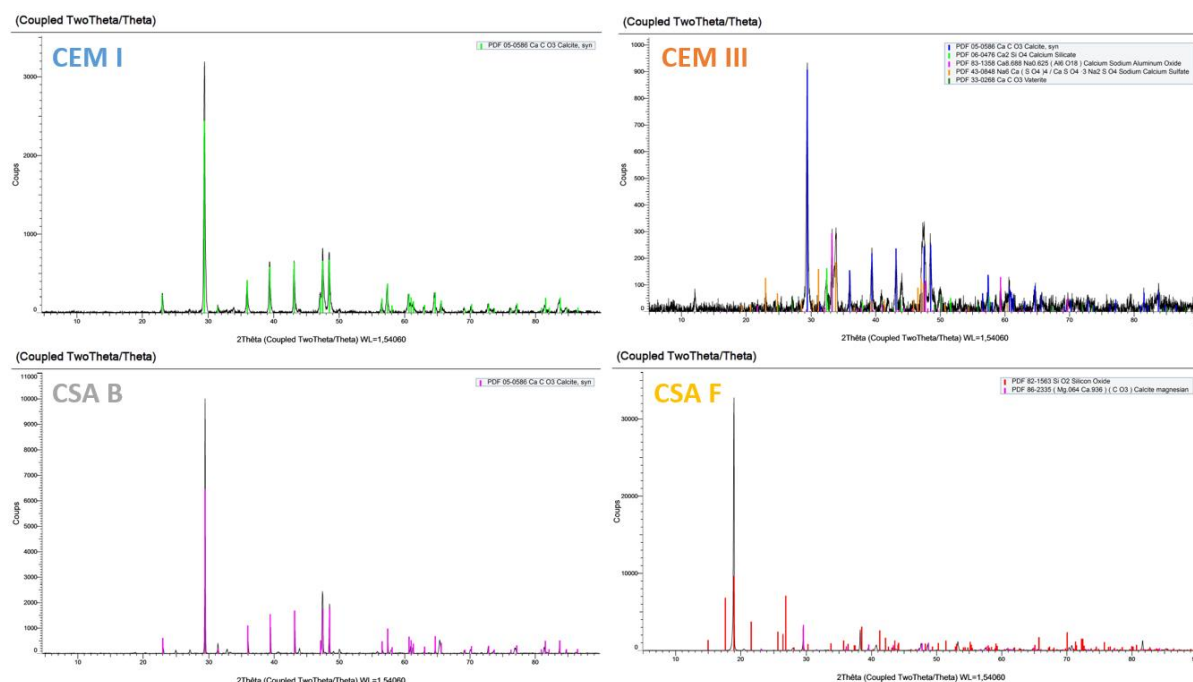


Figure 56 : Diffractogrammes des pâtes de ciment en MGs à 15 jours

4.1.2 Influence de la flore bactérienne générale – MG inoculés

La colonisation générale des échantillons immergés dans les milieux inoculés avec les microorganismes du site S3 est engendrée par le développement de ces bactéries ainsi que de celles initialement présentes sur la surface de ces échantillons. De ce fait et comme attendu, la colonisation surfacique de ces échantillons (Tableau 50 - Figure 57) est plus intense que celle des pâtes immergées dans le milieu stérile. Cette observation est à noter plus particulièrement pour les échantillons de CSA B, la nuance la plus densément colonisée ici.

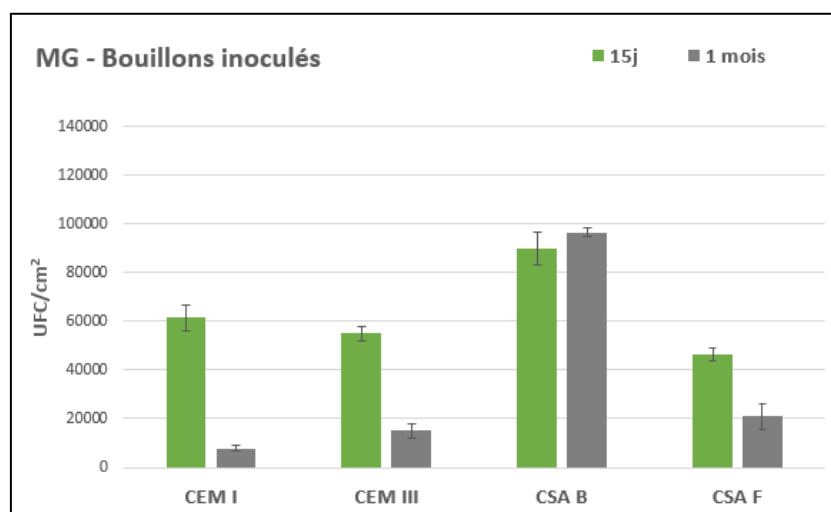


Figure 57 : Evolution de la densité de colonisation des pâtes non stériles – MG Bouillons inoculés

Tableau 50 : Evolution de la densité de colonisation du MG des échantillons non stériles

Densité de colonisation du MG [UFC/cm ²]	Durée d'exposition	
	15 jours	1 mois
CEM I	62000	8000
CEM III	55200	15200
CSA B	90000	97000
CSA F	46500	21000

Après 1 mois et comparativement à l'échéance de 15 jours, la colonisation des matériaux à base de clinker Portland diminue fortement (-87% pour le CEM I, -72% pour le CEM III). Il en est de même pour le CSA F (-54%). A l'inverse, la colonisation du CSA B augmente légèrement (+8%). Ces variations peuvent s'expliquer par la nature des ciments ainsi que celle des microorganismes. Les microorganismes considérés sont des microorganismes pour la plupart acidophiles qui sont affectés par les pH élevés. En effet, bien que colonisant initialement leur surface, le développement de ces bactéries peut être freiné par les alcalins diffusés par les pâtes de CEM I et CEM III dans leur environnement proche au cours du temps. La pâte de CSA F contient quant à elle une teneur en fer élevée et en gibbsite qui inhibent le développement bactérien après colonisation de la surface [Lors *et al.*, 2018].

Le suivi du pH de chacun des quatre bouillons (Tableau 51) en montre une lente évolution avec le temps. Comme pour les bouillons non inoculés, on constate tout d'abord que les échantillons de plus gros volume (45x20x20mm³) engendrent une augmentation plus rapide et intense du pH que les échantillons de plus petites dimensions (45x20x5mm³).

Tableau 51 : Evolution du pH des bouillons non stériles du MG

Milieux	pH du milieu [UpH]		
	Initial	15 jours	1 mois
MG 1 : 45x20x5 mm³	6,85	7,17	Prélevé à 15j
MG 2 : 45x20x20 mm³		7,41	
MG 3 : 45x20x5 mm³		7,05	6,79
MG 4 : 45x20x20 mm³		7,35	7,46

Ensuite, on note qu'après un mois, le pH du bouillon contenant les gros échantillons augmente moins que celui du milieu contenant les petits échantillons, ce dernier redevenant acide. Ces évolutions de pH peuvent s'expliquer par deux phénomènes aux effets opposés et dont la prédominance varie en fonction du temps :

- la diffusion dans l'eau d'ions alcalins issus des réactions de dissolution/précipitation des phases cimentaires qui entraîne une augmentation du pH du bouillon ;
- le développement des microorganismes issus du site S3, majoritairement acidophiles, qui tendent à faire baisser le pH du milieu.

Selon les analyses DRX de surface, la calcite reste la phase majoritaire détectée sur les échantillons (Figure 58). Cependant, la calcite formée semble moins pure que dans le milieu non inoculé, car il s'agit de calcite magnésienne. Après 1 mois d'inoculation, de la vatérite, phase transitoire du carbonate de calcium, est détectée sur le CEM I et le CSA F (Figure 58).

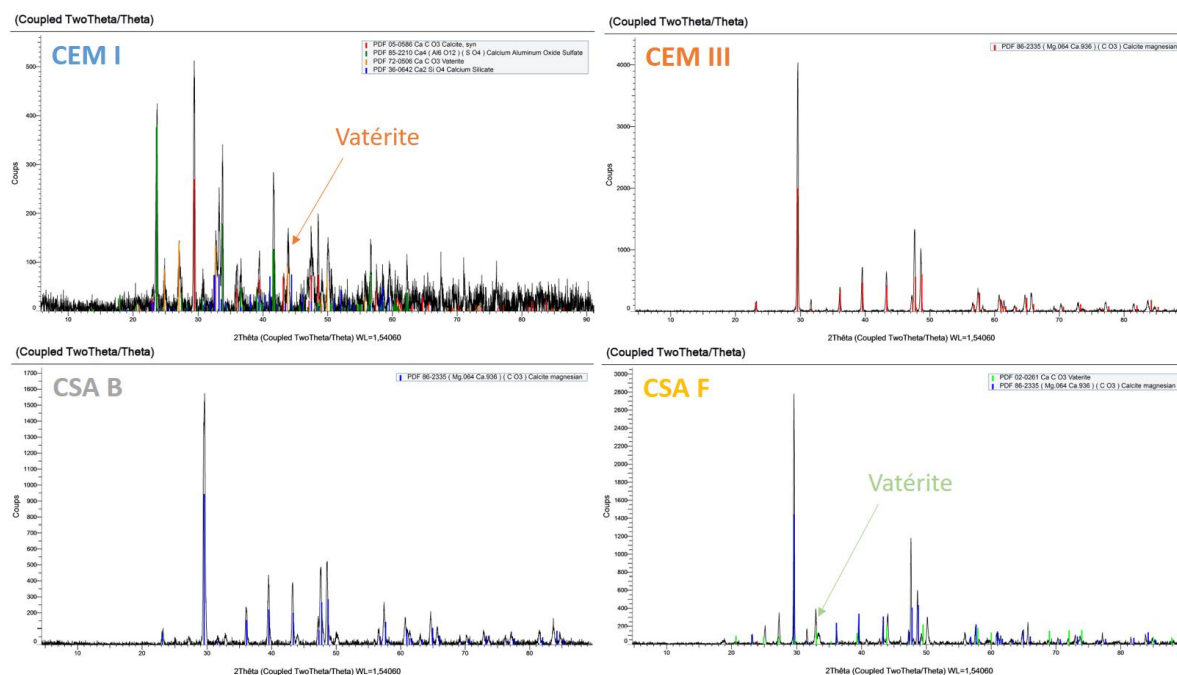


Figure 58 : Diffractogrammes des pâtes de ciment en MG à 1 mois

4.2 Bactéries Sulfo-Oxydantes

4.2.1 Influence du Milieu BSO – bouillon sélectif stérile

Comme pour le milieu général stérile, la colonisation des échantillons immergés dans le milieu BSO stérile ne peut être engendrée que par le développement des microorganismes initialement présents à leur surface.

A l'issue des essais, quelle que soit l'échéance considérée, aucune présence de BSO n'a été détectée sur les échantillons plongés dans les bouillons stérilisés. Ce résultat confirme l'absence de BSO à la surface des échantillons avant leur mise en culture. On pourra donc en conclure que les potentielles BSO détectées sur les échantillons placés dans le réseau d'assainissement de la Métropole du Grand Nancy ont nécessairement été apportées par l'environnement et non par les échantillons.

Le suivi du pH (Tableau 52) montre tout d'abord que le milieu BSO, dédié au développement de microorganismes acidophiles, est plus acide que le milieu général (pH initial de 6,6 contre 6,85). Cependant, l'augmentation du pH consécutive à l'immersion des échantillons y est plus importante, à 15 jours et 1 mois. Cette hausse est plus marquée pour les bouillons contenant les échantillons de dimensions 45×20×20 mm³. Comparativement au MG, cette différence s'explique par l'absence de BSO dans ce milieu sélectif et donc au non développement d'espèce acidifiante. C'est ainsi la diffusion des alcalins par les matériaux cimentaires qui influence plus directement le pH.

Tableau 52 : Evolution du pH des bouillons stériles – milieu des BSO

Milieux	pH du milieu [UpH]		
	Initial	15 jours	1 mois
BSOs 1 : 45×20×5 mm ³	6,6	7,87	Prélevé à 15j
BSOs 2 : 45×20×20 mm ³		8,83	
BSOs 3 : 45×20×5 mm ³		7,49	7,21
BSOs 4 : 45×20×20 mm ³		8,17	8,38

Les analyses DRX ont montré la présence de calcite et de calcite magnésienne sur l'ensemble des échantillons (Figure 59). Le milieu BSO étant plus complexe que le milieu général, sa chimie explique alors l'apparition de phases mineures non significatives de par leur faible intensité à la surface des échantillons.

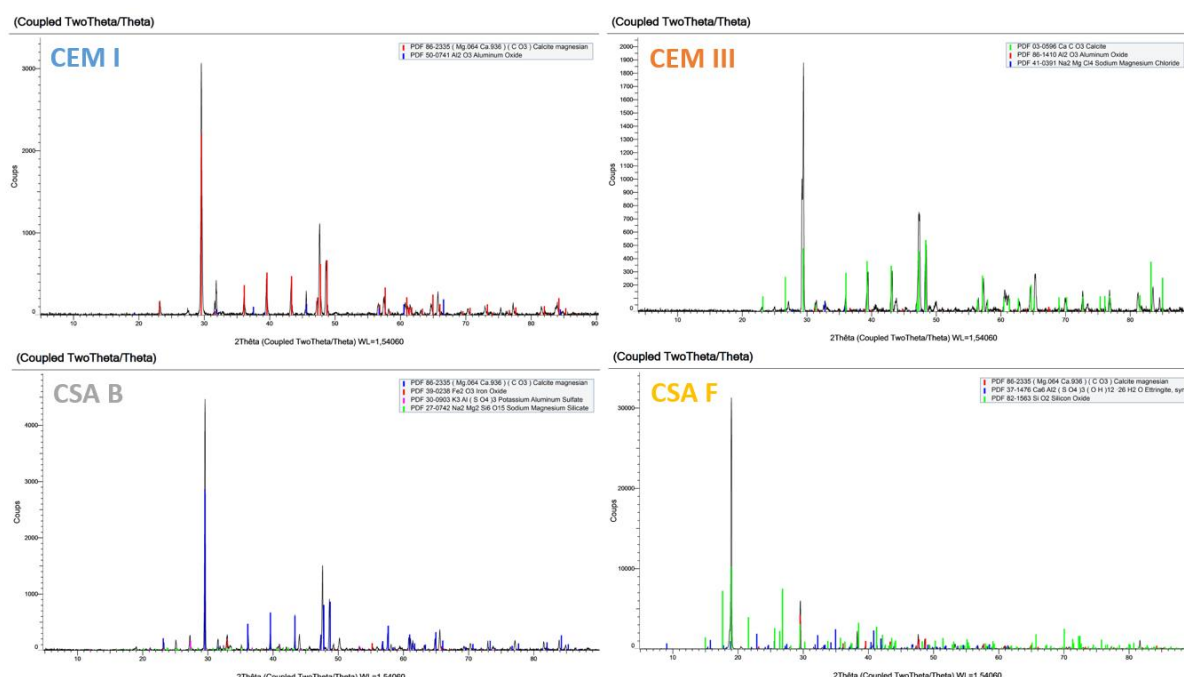


Figure 59 : Diffractogrammes des pâtes de ciment en milieu BSO à 1 mois

4.2.2 Influence de la flore BSO

Les essais en milieu stérile ont confirmé l'absence de BSO à la surface des échantillons avant mise en culture. On peut ainsi affirmer que la colonisation des matériaux par les BSO dans le milieu non stérile est uniquement due aux bactéries s'étant développées suite à l'inoculation du milieu.

La colonisation de chacune des nuances cimentaires est confirmée dès la première échéance de mesure, à 15 jours (Tableau 53 - Figure 60). Comme dans le milieu général, l'échantillon de CSA B est le plus colonisé alors que le CSA F est le moins colonisé. La gibbsite, détectée par DRX sur CSA F, pourrait agir comme un inhibiteur du développement bactérien et expliquer cette plus faible densité bactérienne [Herisson, 2012 ; Grandclerc, 2017]. Le CAS B ne contenant pas de gibbsite n'est pas affecté par ce phénomène et sa faible alcalinité initiale, comparativement au ciment au clinker Portland, explique sa plus forte colonisation par des bactéries alcalinophiles.

Tableau 53 : Densité de colonisation des échantillons non - bouillons de culture de BSO

Densité de colonisation des BSO en UFC/cm ² des bouillons	Durée d'exposition	
	15 jours	30 jours
CEM I	48000	25200
CEM III	46500	28200
CSA B	83500	37100
CSA F	39500	19000

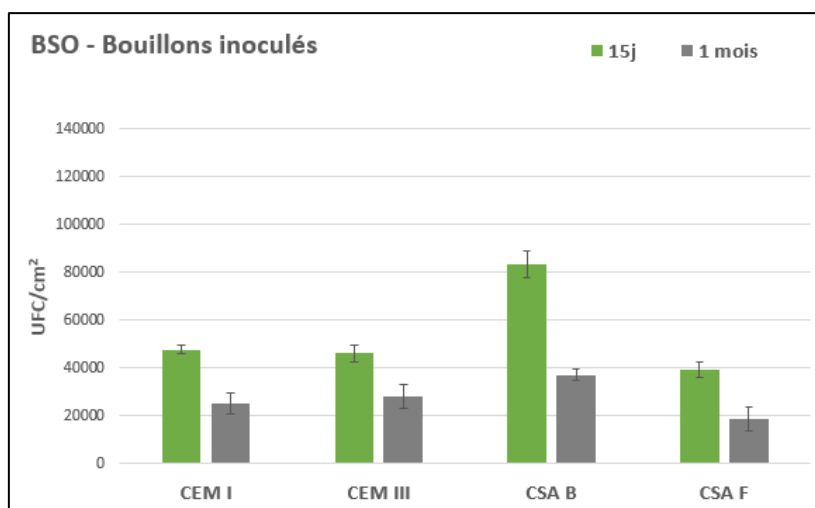


Figure 60 : Evolution de la densité de colonisation des pâtes non stériles – BSO Bouillons inoculés

Après 1 mois et comparativement à l'échéance de 15 jours, la colonisation de tous les échantillons diminue fortement (-40% pour CEM I, -39% pour CEM III, -56% pour CSA B, -52% pour CSA F). Bien que CSA B présente la plus forte baisse, il demeure l'échantillon le plus densément colonisé. Ces variations peuvent s'expliquer par la nature des ciments, par celle des microorganismes, mais également par l'épuisement des éléments nutritifs. Les BSO sont des microorganismes fortement acidophiles qui ne supportent pas les pH élevées (cf. Ch.I § 2.2.3 et 3.2.3). Comme dans le milieu général, la diffusion d'alcalins dans l'environnement proche des échantillons inhibe donc le développement des bactéries acidophiles. De plus, le développement des BSO s'accompagne à la fois de la consommation des éléments nutritifs et du rejet de déchets métaboliques [Miokono, 2013]. Ces deux phénomènes tendent alors à rendre le milieu moins propice au développement des microorganismes, voire à la lyse cellulaire (augmentation de la toxicité de l'environnement par les déchets), participant ainsi à la baisse de la densité de population de BSO à la surface des échantillons après 1 mois.

Le suivi du pH (Tableau 54) confirme une nouvelle fois l'alcalinisation liée à la présence des matériaux cimentaires. En effet, après 15 jours et en fonction du volume des échantillons, tous les bouillons ont vu leur pH augmenter. On note cependant que cette augmentation est plus mesurée que dans le bouillon non inoculé (Tableau 52) du fait de l'activité métabolique acidifiante des BSO (cf. Ch.I § 3.2.3). Après un mois d'immersion, le pH du milieu contenant les petits échantillons (45x20x5mm³) présente une baisse sensible, alors que le phénomène inverse est observé pour le milieu contenant les échantillons les plus volumineux (45x20x20mm³). La seule différence entre ces deux milieux (BSO 3 et BSO 4) est la taille des échantillons qui y sont placés. On peut en conclure que l'importance de la diffusion d'alcalins issus des échantillons dans le milieu est un facteur d'influence majeur du développement des BSO dans ces milieux de laboratoire. Dans le cas du milieu BSO 4, cette diffusion a pris le pas

sur l'influence de l'activité métabolique des BSO, pouvant ainsi inhiber le développement des souches bactériennes les plus acidifiantes. Des analyses de biologie moléculaire, non réalisées au cours de cette étude, pourraient confirmer cette hypothèse.

Tableau 54 : Evolution du pH des bouillons non stériles – milieu BSO

Milieux	pH du milieu [UpH]		
	Initial	15 jours	1 mois
BSO 1 : 45×20×5 mm ³	6,6	7,12	Prélevé à 15j
BSO 2 : 45×20×20 mm ³		8,11	
BSO 3 : 45×20×5 mm ³		6,98	6,12
BSO 4 : 45×20×20 mm ³		8,09	8,82

Les analyse DRX des échantillons immergés dans le milieu BSO inoculé (Figure 61) montrent la présence majoritaire de calcite magnésienne à la surface de toutes les pâtes de ciment. Après 15 jours d'immersion, cette phase est la seule détectée sur les échantillons de CEM I et de CEM III alors que sur les échantillons de CSA B et CSA F, on détecte également des traces de gypse. La composition du CSA F en surface, à cette même échéance, est beaucoup plus complexe et inclue de l'ettringite, des phosphates de potassium et magnésium. Après 1 mois, la surface de la pâte de CEM I n'est toujours composée que de calcite alors que de l'ettringite apparait en traces sur la pâte de CEM III et de CSA B. La composition surfacique de la pâte de CSA F reste la plus complexe, on constate notamment la formation de gibbsite, expliquant la baisse de sa colonisation bactérienne.

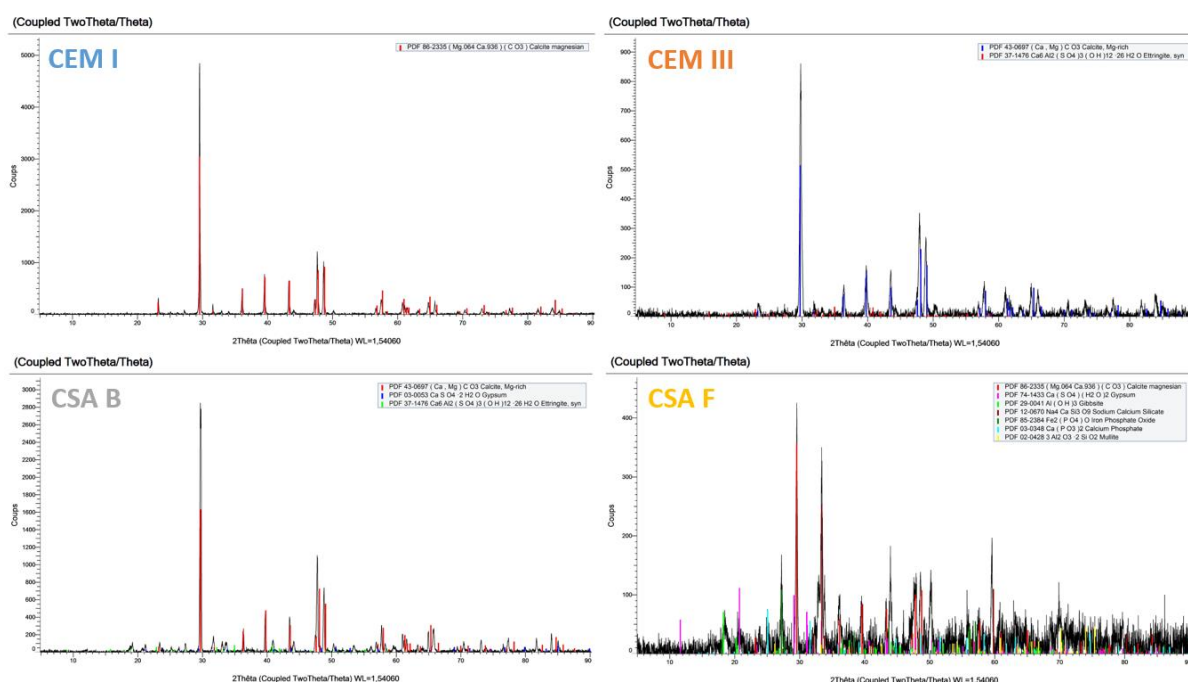


Figure 61 : Diffractogrammes des pâtes de ciment en BSO non stérile 1 mois

On peut donc conclure que ces essais ont permis de confirmer la présence des phases attendues consécutivement à la sécrétion d'acide sulfurique par les BSO : le gypse et l'ettringite. On peut néanmoins noter que ces phases ne sont détectées qu'en faibles quantités. Cela peut s'expliquer par l'inocula utilisé. En effet, ne peuvent se développer dans ce milieu que les souches y ayant été introduites. Mais il n'est pas possible, sans analyse ADN

par exemple, de savoir quelles souches exactes de BSO étaient présentes dans le biofilm prélevé à 2 ans sur le site S3, ayant servi à inoculer les bouillons de laboratoire. Au regard de la cinétique de biodétérioration des phases cimentaires par les BSO (cf. Ch.I § 2.2.3), on peut supposer alors que la phase la plus critique impliquant les microorganismes les plus agressifs (*Halothiobacilli* et *Acidithiobacilli*) n'est pas encore été atteinte dans le milieu réel après 2 ans. Cette hypothèse est appuyée par l'acidification modérée du milieu après inoculation.

Les résultats concernant les pâtes de ciment soumises au milieu BSO inoculé de laboratoire sont illustrés par des observations en MEB-PC. En effet, on constate notamment la présence d'un grand nombre de cellules bactériennes (bacilles) à la surface de tous les échantillons (Figure 62 - a pour ce CSA B). La formation de phases minérales aciculaires, dont la morphologie est semblable à celle du gypse, est également repérée (Figure 62 - b pour ce CSA F).

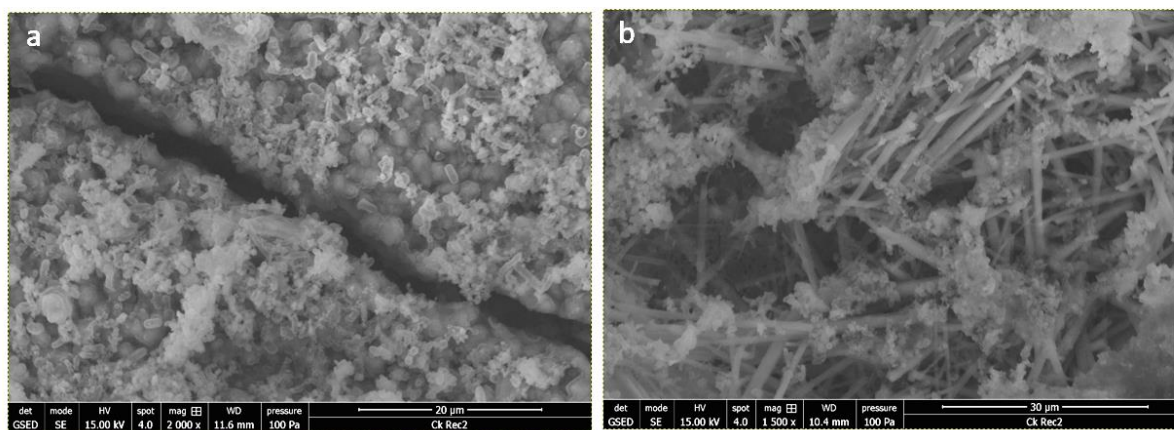


Figure 62 : Images MEB-PC de bacilles et de gypse observés à la surface des pâtes de ciments à 15 jours. a : CSAB ; b : CEM III

5 Biodétérioration en milieu réel

Dans cette partie, les résultats d'analyse des échantillons exposés aux environnements d'étude sont présentés site par site. L'étude comparative des résultats en relation avec les conditions climatiques est présentée ensuite.

5.1 Résultats site par site

La densité de colonisation bactérienne des pâtes de ciments placées dans le réseau d'assainissement a été mesurée à fréquence bimensuelle en utilisant :

- le milieu général (*cf.* Ch.II § 1.2.1) utilisé comme indicateur de la bioréceptivité du matériau support ;
- le milieu BSO (*cf.* Ch.II § 1.2.1) pour suivre la colonisation des échantillons par les bactéries à l'origine de la production d'acide sulfurique dans ces réseaux.

L'évolution des propriétés de transfert (porosité, imbibition capillaire) et de la minéralogie de surface (MEB-PC/EDS – DRX) est également analysée. A chaque échéance, la surface supérieure d'une des plaquettes de chaque nuance cimentaire prélevée sur les différents sites a été observée sans préparation préalable avec un MEB à Pression Contrôlée. Les clichés (et les spectres EDS associés) ont fourni des données essentiellement qualitatives, pouvant compléter les analyses DRX. Ils permettent surtout d'observer les colonisations bactériennes, du moins lorsqu'elles ont pu être détectées. Ces colonies peuvent être éparées ou plus concentrées, aux échelles d'observation. La complexité de la topographie de surface et la présence de couches secondaires peuvent constituer un masque pour l'observation des bactéries.

5.1.1 Site S1

Pour mémoire, le site S1 est un poste de refoulement unitaire constitué d'une chambre de 700m³ environ dans laquelle les échantillons sont en permanence maintenue à la surface des effluents. Rappelons que ce site présente a priori les conditions les plus favorables au processus de biodétérioration des bétons (*cf.* Ch.II §2.2.3).

5.1.1.1 Colonisation bactérienne

L'évolution de la densité de la population bactérienne sur les 4 pâtes de ciment exposées dans le site S1 est présentée Figure 63 pour la flore microbienne générale et Figure 64 pour les BSO.

La mesure de la densité de colonisation en surface par la flore générale montre de grandes variations. Il faut noter que tous les échantillons sont colonisés dès 2 mois d'exposition, mais le dénombrement des UFC n'a pas été possible du fait de l'entremêlement des colonies formées. La densité de microorganismes présente deux maximums à 10 et 18 mois pour tous les échantillons. Ces essais de colonisation générale, bien que peu significatifs vis-à-vis de la biodétérioration des matériaux cimentaires, confirment pour le moins leur colonisation dans cet environnement.

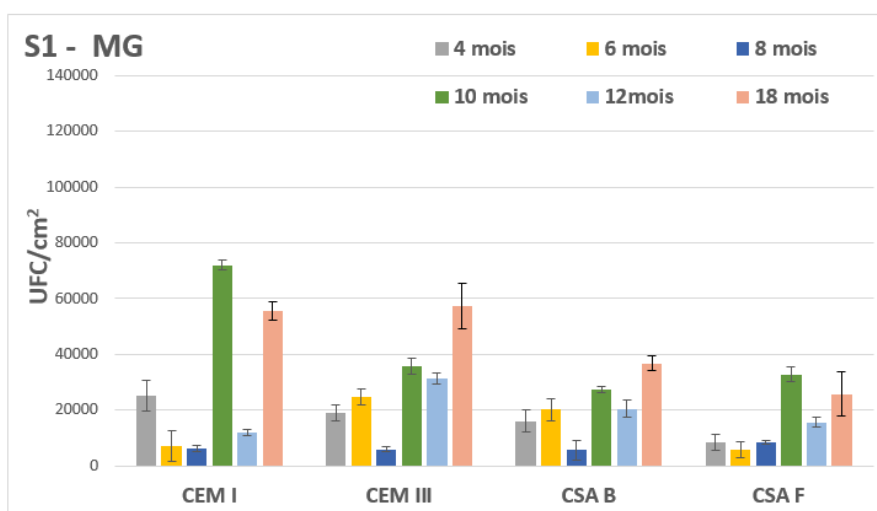


Figure 63 : Evolution de la densité de colonisation des pâtes – MG, 18 mois d'exposition

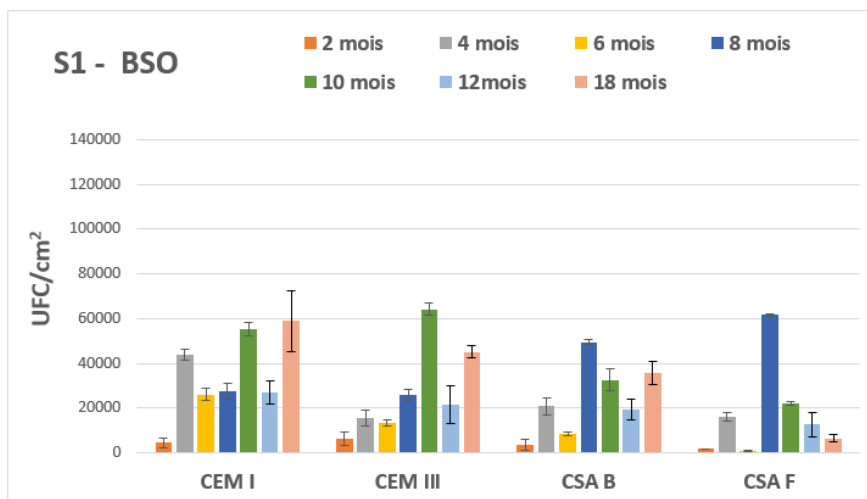


Figure 64 : Evolution de la densité de colonisation des nuances cimentaires par les BSO durant 18 mois d'exposition

On constate tout d'abord que tous les échantillons sont colonisés par les BSO dès 2 mois d'exposition. Par la suite, la densité de colonisation par les BSO évolue globalement de la même manière pour les 4 nuances cimentaires :

- augmentation entre 2 et 4 mois d'exposition ;
- diminution entre 4 et 6 mois d'exposition. La densité diminue par exemple de 44000 UFC/cm² à 26500 UFC/cm² pour CEM I, de 15700 UFC/cm² à 13410 UFC/cm² pour CEM III, de 20800 UFC/cm² à 8410 UFC/cm² pour CSA B et de 16050 UFC/cm² à 910 UFC/cm² pour CSA F ;
- entre 8 et 10 mois, la densité augmente pour les ciments au clinker Portland, mais diminue pour les ciments sulfo-alumineux. En effet, elle augmente de 28000 UFC/cm² à 55500 UFC/cm² pour CEM I, de 26000 UFC/cm² à 64500 UFC/cm² pour CEM III. A l'inverse, elle diminue de 32600 UFC/cm² à 19200 UFC/cm² pour CSA B et 61600 UFC/cm² à 22200 UFC/cm² pour CSA F ;
- enfin, la densité diminue entre 10 et 12 mois puis augmente jusqu'à 18 mois pour toutes les nuances, sauf pour le CSA F qui diminue entre 12 et 18 mois.

5.1.1.2 Analyse de la minéralogie de surface : MEB/EDS, DRX

Bien que les cultures bactériennes confirment la colonisation des échantillons dès 2 mois, aucune bactérie n'a pu être observée en MEB-PC avant 4 mois d'exposition (Figure 65 pour le CEM I).

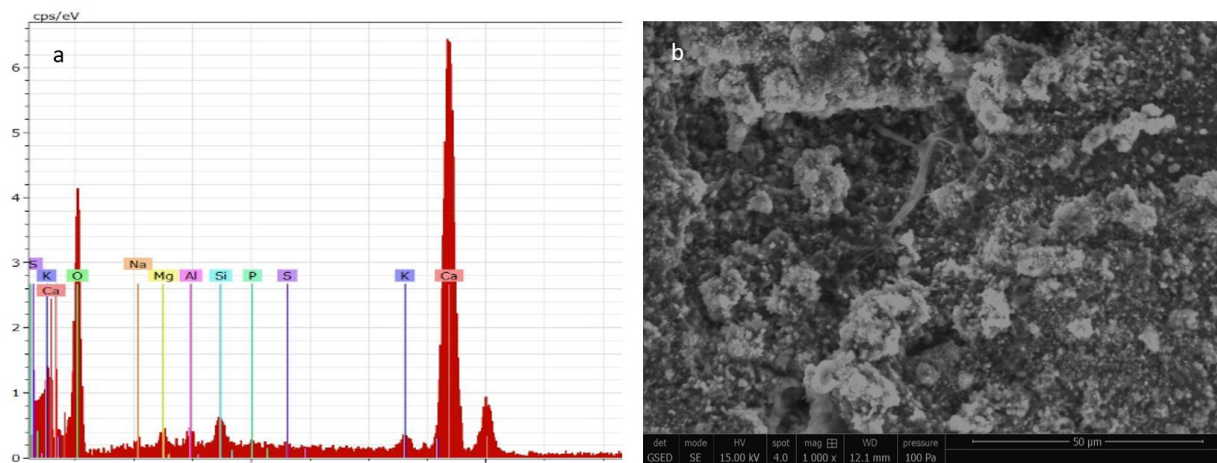


Figure 65 : Surface du CEM I du Site S1 à 4 mois d'exposition observée au MEB-PC. a. EDS et b. MEB

En revanche, la présence locale de traces de biofilm (Figure 66 pour CEM I à 4 mois) est confirmée.

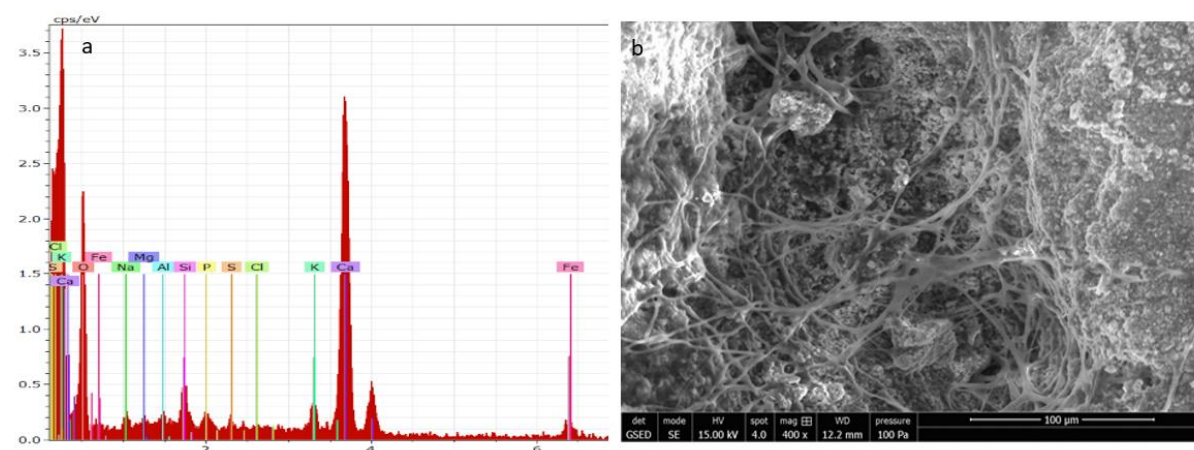


Figure 66 : Traces de Biofilm observé à la surface du CEM I du Site S1 à 4 mois d'exposition. a. EDS et b. MEB

La présence de cristaux de soufre est également confirmée, comme par exemple sur la pâte CSA B (Figure 67). Comparativement au spectre EDS général de la surface, l'analyse de ces zones contenant ces cristaux montrent un pic de soufre notablement plus intense. Cette présence est particulièrement importante car elle permet de confirmer le dépôt du substrat nutritif indispensable au développement des BSO.

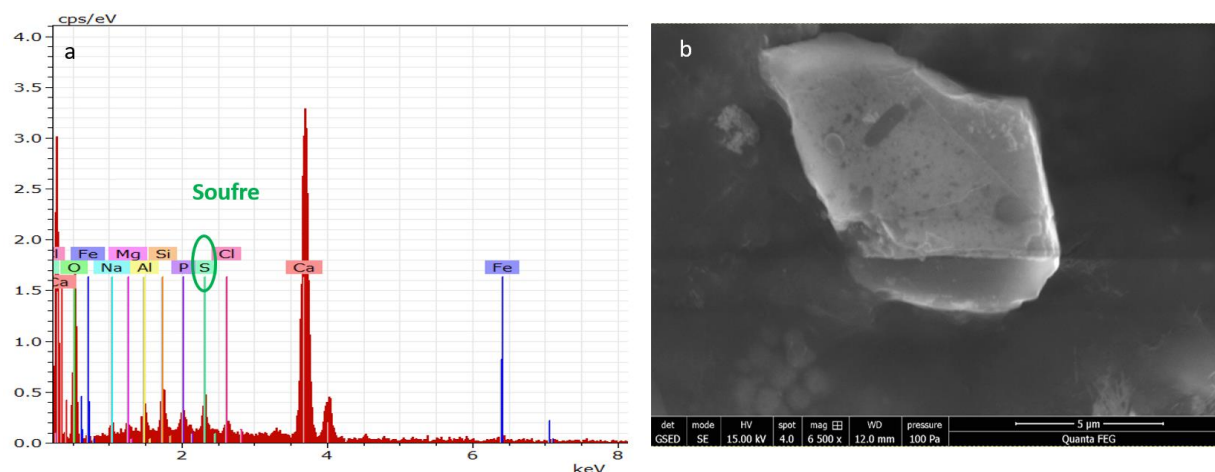


Figure 67 : Image MEB-PC d'un cristal de soufre sur le CSA B, Site S1 à 18 mois d'exposition a. EDS et b. MEB

Après 4 mois d'exposition, le biofilm est souvent bien développé et des bactéries sont observées plus fréquemment. Par exemple, la Figure 68 montre un biofilm et des bactéries sur CSA F à 16 mois.

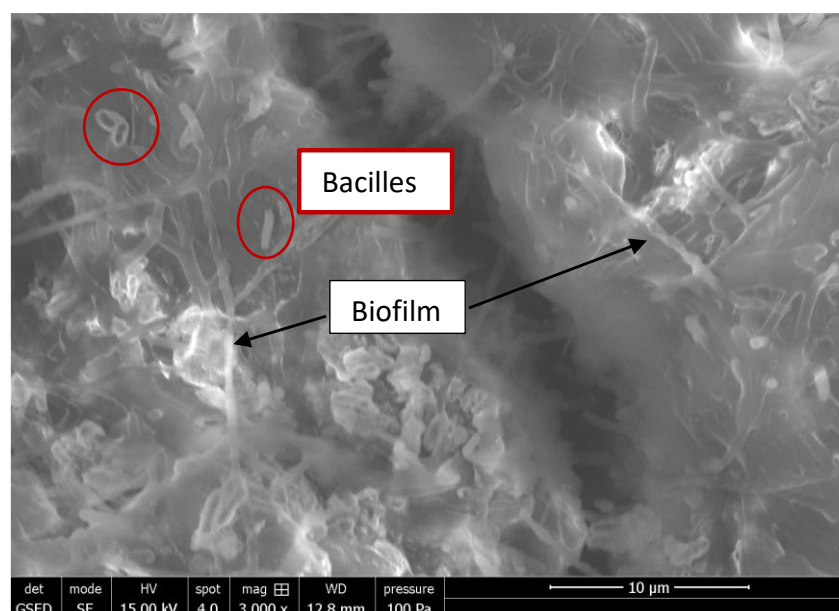


Figure 68 : Images MEB-PC du biofilm observé sur le CSA F à 16 mois

Le Tableau 55 fait la synthèse des phases détectées par DRX de surface sur chacun des échantillons exposés sur le site S1 aux différentes échéances de mesure.

Les phases majoritaires sont en caractères gras. Les appellations sont celles des fiches JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

Tableau 55 : Phases détectées par DRX à la surface des différentes pâtes au cours du temps sur le site S1.

Les phases majoritaires sont en caractères gras. Les appellations sont celles des fiches JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

	CEM I	CEM III	CSA B	CSA F
28 jours	Calcite Portlandite Silicate de Ca	Calcite Silicate de Ca	Calcite Ettringite Ye'elimite Mayénite	Calcite Gypse Katoite Mayénite
2 mois	Calcite Vatérite	Calcite Vatérite	Calcite Vatérite Gypse Gibbsite Sulfite de Ca hydraté Sulfate de Ca	Calcite, Mg Katoite Gypse Silicate de Mg et de Na
4 mois	Calcite	Calcite, Mg	Calcite Vatérite Bayérite Gypse Katoite Sulfite de Ca hydraté	Calcite, Mg Ettringite
6 mois	Calcite, Mg	Calcite Vatérite Gypse Sulfate de sodium	Calcite, Mg Gypse Silicate de Ca Silicate de Mg Sulfate d'Al et de K	Calcite Silicate de Mg et de K Oxyde d'Al et de K
8 mois	Calcite magnésienne	Calcite magnésienne	Calcite, Mg Vatérite Gypse Sulfure de fer	Calcite, Mg Gypse Silicate de fer
10 mois	Calcite, Mg Sulfate de Na	Calcite, Mg Katoite Silicate de Ca et de Na	Calcite	Calcite Vatérite
12 m.	Calcite	Calcite	Calcite	Calcite magnésienne
18 m.	Calcite Silicate de Mg et d K	Calcite, Mg Vatérite	Calcite magnésienne Vatérite	Calcite magnésienne Gibbsite

On notera que ces analyses ont permis d'observer les produits néoformés attendus tels que le gypse et l'ettringite sur la surface des pâtes de ciment dès 2 mois d'exposition. La Figure 69 est donnée à titre d'exemple. Tous les diffractogrammes sont regroupés en *Annexe IV : Diffractogrammes – site S1*.

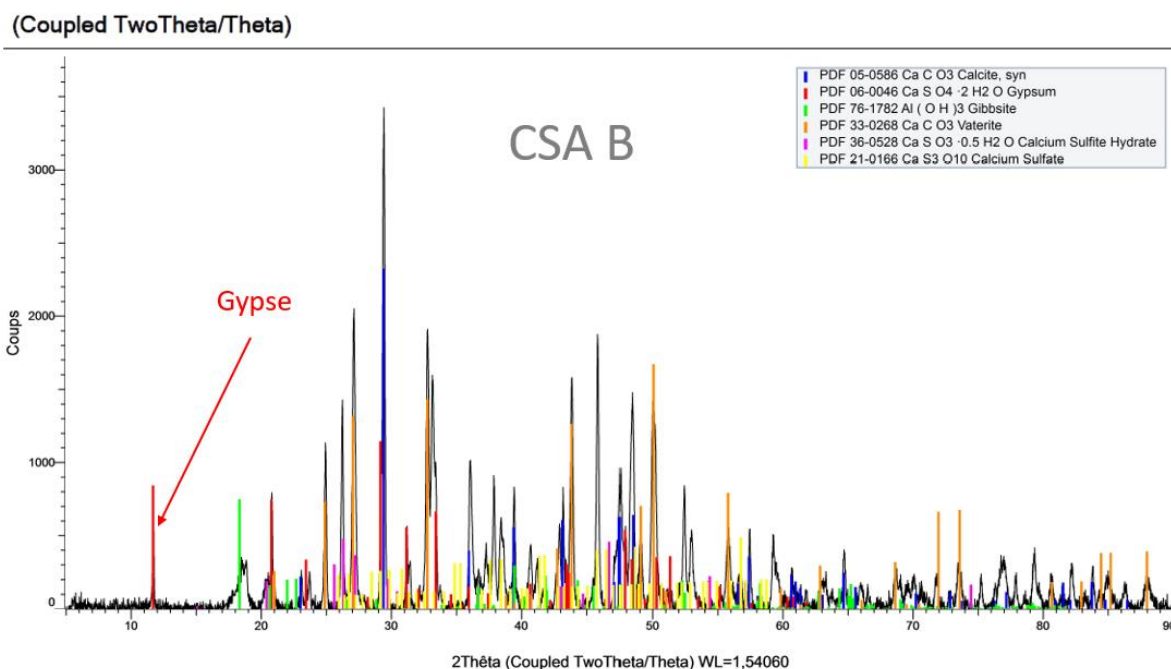


Figure 69 : Diffractogramme du CSA B à 2 mois d'exposition sur le site S1

5.1.1.3 Porosité accessible à l'eau

Sur le site S1, la porosité accessible à l'eau des pâtes de ciment évolue sur une amplitude différente selon les nuances cimentaires et le temps d'exposition (Figure 70).

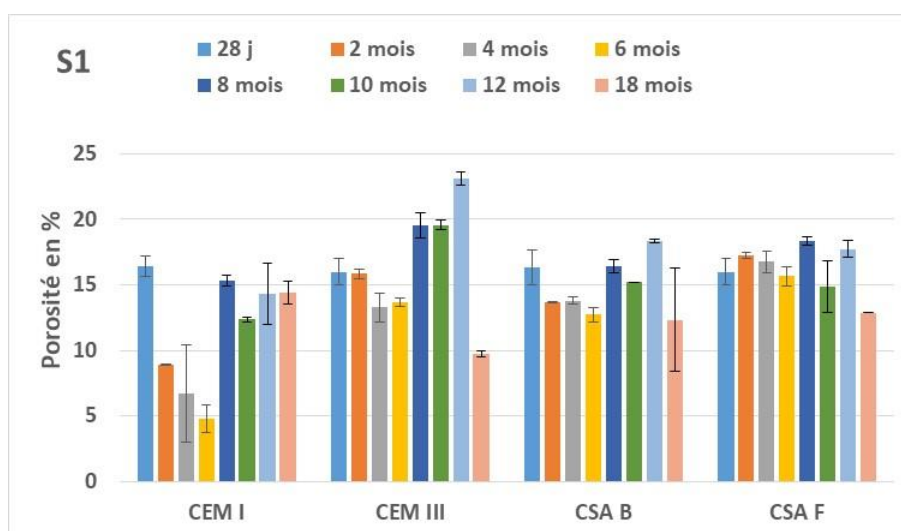


Figure 70 : Evolution de la porosité sur le site S1

De manière générale, pour toutes les nuances cimentaires sur le site S1, le taux de porosité accessible à l'eau fluctue significativement dans le temps, avec des amplitudes pouvant être importantes, notamment pour le CEM I et le CEM III.

On notera cependant que la mesure de la porosité accessible à l'eau est dépendante de nombreux facteurs. On peut notamment citer des facteurs propres à l'échantillon comme des fissures ou la présence d'une bulle d'air occlus ainsi que des facteurs liés à l'état de vieillissement du matériau comme le colmatage des capillaires par des cristallisations secondaires ou un encrassement biologique. L'erreur relative des mesures liée à la petite taille

des échantillons ainsi qu'à la méthode de détermination de la masse sèche sont également des facteurs pouvant expliquer ces variations. Ces constatations poussent à considérer les tendances d'évolution plutôt que les valeurs point par point et peuvent expliquer la présence de barres d'erreurs parfois importantes au regard des valeurs obtenues.

5.1.1.4 Imbibitions capillaires

Conformément à la théorie (cf. Ch.I § 1.1.5), l'évolution de l'imbibition capillaire mesurée sur les échantillons se divise en 2 parties quasi-linéaires correspondant respectivement à un remplissage rapide des plus petits pores suivie d'une phase de saturation des pores plus grossiers. Les Figure 71 et Figure 72 présentent, à titre d'illustration, les courbes pour les ciments CEM I et le CSA B exposés 2 et 4 mois sur le site S1, respectivement. Ces phases sont caractérisées par leur pente A et A' (cf. Ch.I § 1.1.5), présentées dans le Tableau 56.

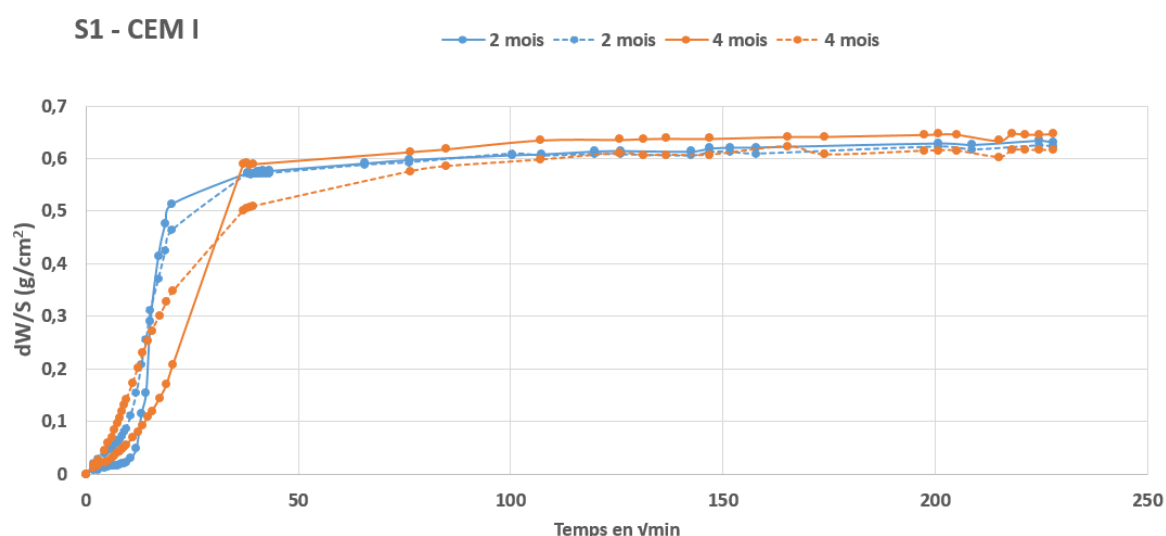


Figure 71 : Cinétique d'imbibition des échantillons de CEM I placés sur le site S1 à 2 et 4 mois d'exposition

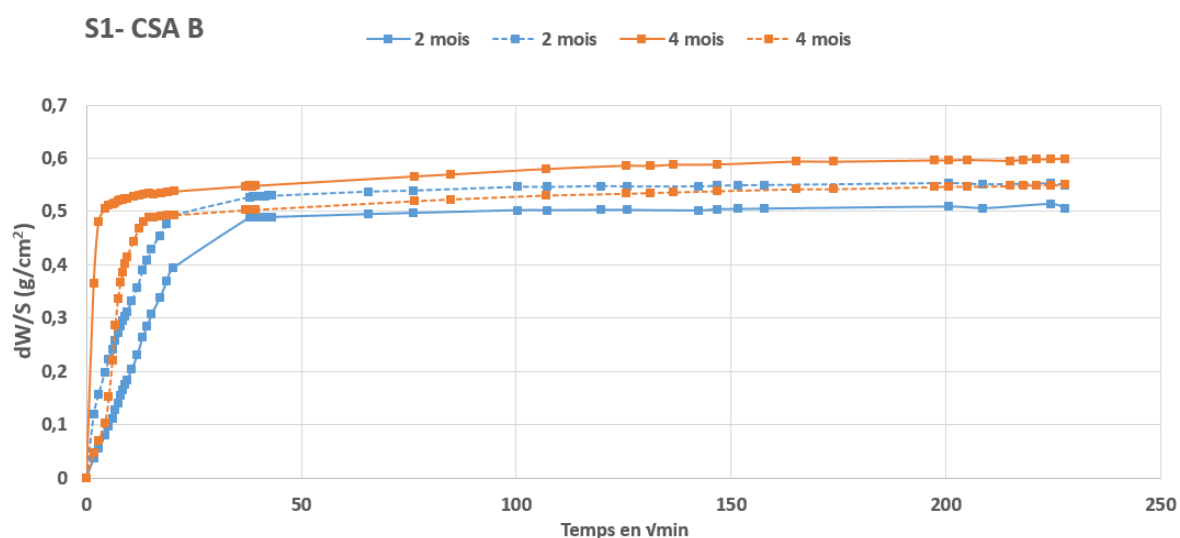


Figure 72 : Cinétique d'imbibition des échantillons de CSA B placés sur le site S1 à 2 et 4 mois d'exposition

Tableau 56 : Les pentes A et A' de l'évolution des courbes d'imbibitions capillaires des ciments sur le site S1

Ciments	Pente			
	2 mois		4 mois	
	A	A'	A	A'
CEM I - a	0,0600	0,0004	0,0215	0,0004
CEM I - b	0,0371	0,0004	0,0200	0,0007
CEM III - a	0,0397	0,0004	0,1253	0,0004
CEM III - b	0,0392	0,0003	0,0171	0,0003
CSA B - a	0,0199	0,0001	0,1167	0,0003
CSA B - b	0,0193	0,0001	0,0620	0,0003
CSA F - a	0,1185	0,0002	0,1720	0,0003
CSA F - b	0,1001	0,0003	-	-

La première partie (pente A) montre qu'à 2 mois d'exposition, le CSA F a la vitesse d'imbibitions la plus marquée avec une pente plus importante (Tableau 56). Les capillaires semblent plus fins sont remplis rapidement et leur connectivité est plus forte. Après 4 mois d'exposition sur le site S1, la vitesse d'imbibition des CSA est en augmentation contrairement à celle des CEM. La deuxième partie montre que les échantillons de CSA arrivent à saturation et se stabilisent relativement plus vite que les CEM.

5.1.1.5 Résistances mécaniques

Les résistances à la traction par flexion (3 mesures) et à la compression (6 mesures) des mortiers ont été évaluées à 3 reprises au cours des 18 mois d'exposition, à intervalles de 6 mois. Rappelons que ces mortiers étaient disposés dans des cagettes plastiques posées au sommet de la crinoline guidant le dispositif de flottaison des échantillons de pâtes, sur la traverse de maintien du système (Figure 33). Ils étaient donc éloignés des effluents de la station.

Au bout des 18 mois d'exposition, ils ne présentaient aucune dégradation apparente (érosions, efflorescences, etc. – Figure 73). Toutefois, leur surface supérieure était recouverte d'une couche brunâtre apportée manifestement par la condensation et les produits de corrosion issus du tampon en fonte les surplombant.



Figure 73 : Aspect des mortiers sur le site S1 au cours des 18 mois d'exposition

Les résultats sont présentés Figure 74 (traction) et Figure 75 (compression).

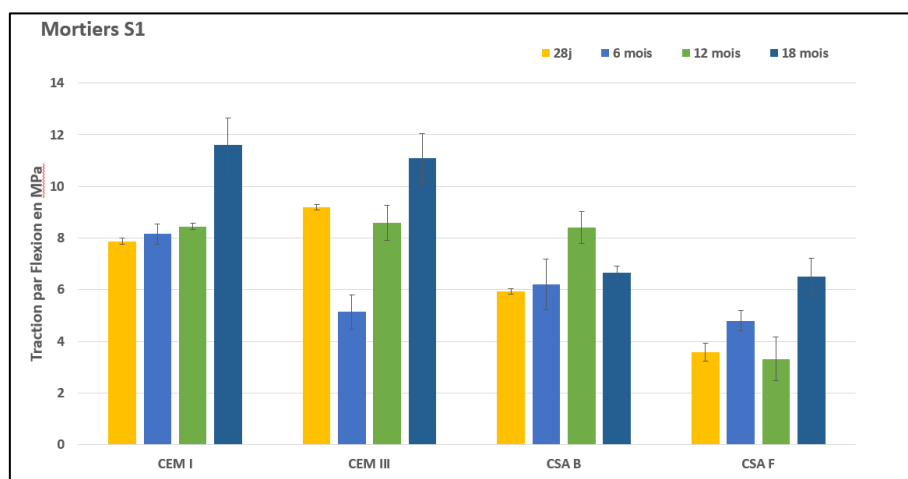


Figure 74 : Résistances à la traction par flexion des mortiers placés sur le site S1 durant 18 mois

En traction, l'évolution de la résistance des mortiers d'essais est orientée plutôt à la hausse sur les 18 mois d'essais. On peut cependant noter que la résistance en traction de ce type de matériaux n'est pas totalement significative et n'est que rarement prise en considération. En effet, par exemple, la présence aléatoire de microfissures peut drastiquement limiter cette résistance à la traction.

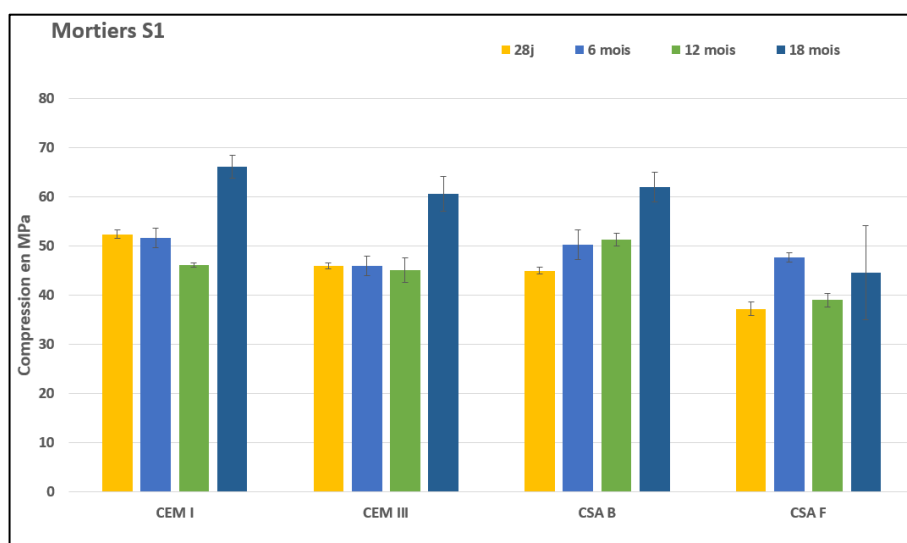


Figure 75 : Résistances à la compression des mortiers placés sur le site S1 durant 18 mois

En compression, pour les ciments au clinker Portland (CEM I et CEM III), la tendance est plutôt une légère baisse des performances jusqu'à 1 an (par exemple, elle passe de 52 MPa à 46 MPa pour le CEM I), suivie d'une nette amélioration à 18 mois (par exemple, de 46 MPa à 66 MPa pour le CEM I). La résistance de CSA B augmente avec le temps (de 45 MPa à 28 jours à 61 MPa à 18 mois), alors que celle de CSA F est plutôt stable dans le temps.

5.1.2 Site S2

Le site S2 est composé de 2 réseaux : eaux usées (S2u) et eaux pluviales (S2p). Le réseau d'eaux usées offre une chimie variée liée à la nature des effluents (eaux vannes, hospitalières,

domestiques) qui y transitent. Au regard de l'étude bibliographique, ce réseau d'eaux usées devrait être plus propice à la biodétérioration des bétons que le réseau d'eaux pluviales de par la diversité des effluents et l'absence de périodes sèches qui le caractérise.

Il est à noter que les échantillons ont été sortis et stockés en extérieur des réseaux, non protégés des intempéries, pendant un mois environ, par le personnel technique de l'hôpital, entre avril et mai 2019 (récupérés le 13 mai 2019 et remis en place le 15 mai 2019). Les mesures à 4 mois ont donc été faites sur les éprouvettes avant qu'elles ne soient réintroduites dans les regards respectifs de ces deux réseaux.

5.1.2.1 Colonisation bactérienne

Site S2u

L'évolution des densités de colonisation par la flore générale sur le site S2u est présentée Figure 76 et celle des BSO Figure 77.

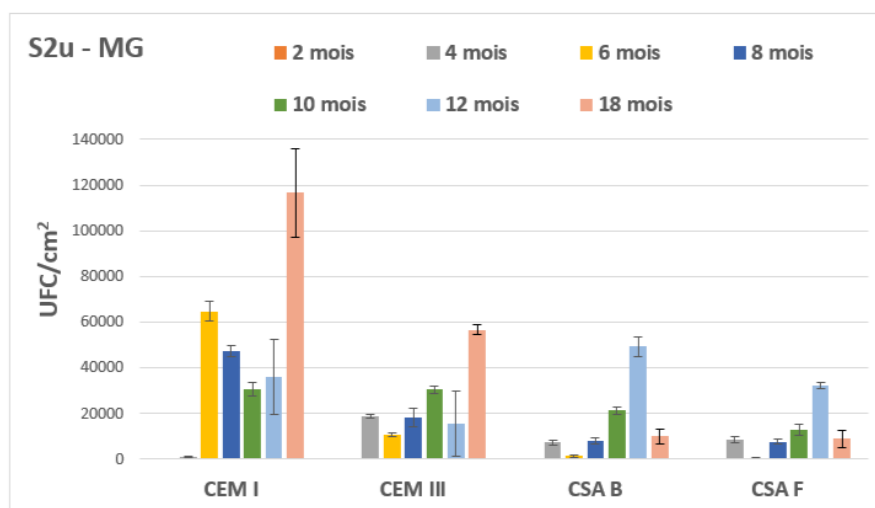


Figure 76 : Evolution de la densité de colonisation des nuances cimentaires par la flore générale durant les 18 mois d'exposition sur le site S2u

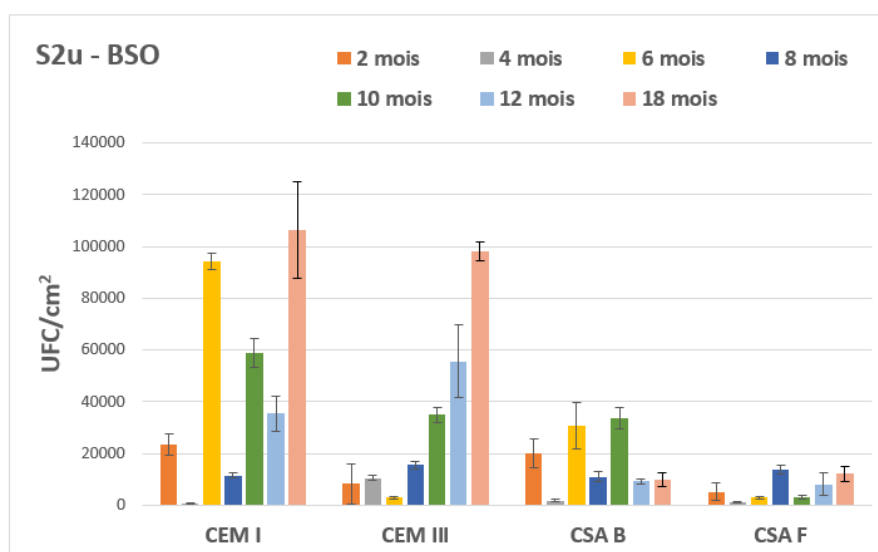


Figure 77 : Evolution de la densité de colonisation des nuances cimentaires par les BSO durant les 18 mois d'exposition sur le site S2u

Comme pour le site S1, la colonisation est détectée dès la première échéance de mesure pour tous les échantillons, mais le dénombrement précis des UFC n'a pas été possible (amas denses non dissociables). Par la suite, l'évolution de ces densités montre que, dans les conditions du site S2u, les CEM semblent plus bioréceptifs que les CSA, pour ce qui est de la flore générale.

La colonisation par les BSO est confirmée sur tous les échantillons dès 2 mois d'exposition. Comme pour la flore générale, les ciments au clinker Portland (CEM I et CEM III) se montre plus bioréceptifs par les BSO que les CSA (CSA B et CSA F). Dans le temps, la densité de colonisation fluctue. D'une manière générale, elle diminue à 4 mois, augmente à 6 mois, diminue à 8 mois puis augmente par la suite. Cependant, le CEM III et le CSA B ne suivent pas cette tendance, aux premières et aux dernières échéances respectivement.

Site S2p

Le site S2p est un site où ne transitent aléatoirement que des eaux pluviales. L'évolution de la densité de colonisation sur ce site est plus liée aux conditions environnementales qu'à la chimie des eaux. L'évolution des densités de colonisation par la flore générale sur le site S2p est présentée Figure 78 et celle des BSO Figure 79.

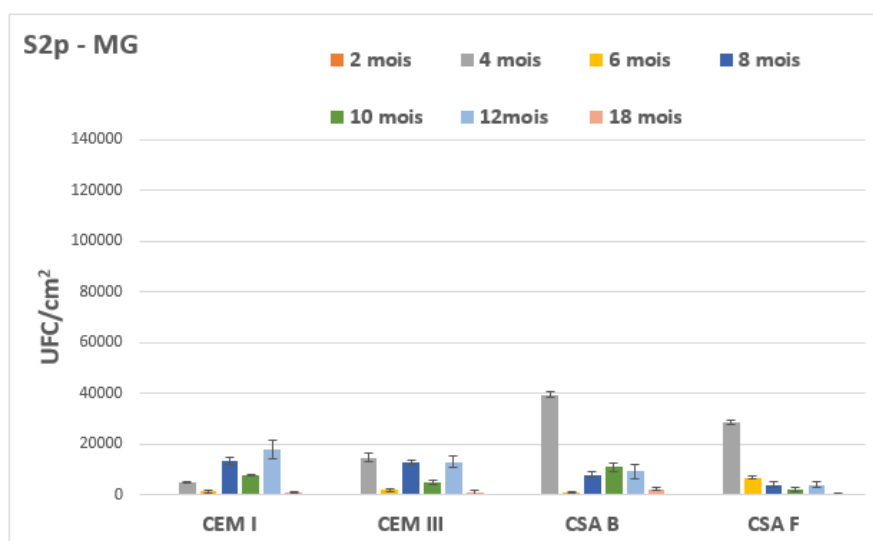


Figure 78 : Evolution de la densité de colonisation des nuances cimentaires par la flore générale durant les 18 mois d'exposition sur le site S2p

Tous les échantillons sont colonisés dès 2 mois d'exposition (amas non quantifiables). Comparativement au réseau d'eaux usées, la densité de colonisation est beaucoup moins élevée. A l'échéance de 4 mois, elle est la plus forte (excepté pour CEMI), en raison probablement de la sortie des échantillons du regard (exposition aux conditions environnementales extérieures). Par la suite, le taux de colonisation fluctue dans le temps, de façon plutôt similaire entre ciments.

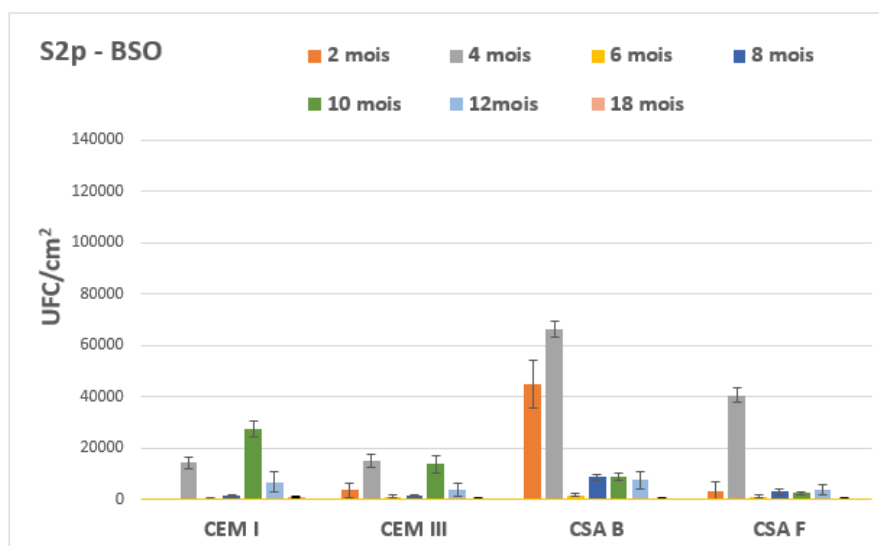


Figure 79 : Evolution de la densité de colonisation des nuances cimentaires par les BSO durant les 18 mois d'exposition sur le site S2p

La colonisation par les BSO des échantillons du site S2p est moins importante que celle du site S2u (généralement moins de 10 000 UFC/cm²). En effet, ce milieu n'est pas propice au développement du cycle du soufre nécessaire à l'apparition de ce genre de bactéries. Néanmoins, la densité de colonisation des deux CSA est importante à 4 mois, malgré la sortie des échantillons du site.

5.1.2.2 Analyse de la minéralogie de surface : MEB/EDS, DRX

Les résultats présentés ci-dessous montrent que la mise à l'extérieur des échantillons ne semble pas avoir provoquer de formation de phases cristallisées spécifiques. Néanmoins, il semble délicat d'évaluer précisément l'impact réel de ce changement temporaire de milieu environnant.

Site S2u

Dès 2 mois d'exposition, un biofilm est observé par MEB-PC à la surface des échantillons. À partir de 4 mois d'exposition (Figure 80 - a), ce biofilm est souvent bien développé et des bactéries sont détectées plus fréquemment (Figure 80. - b).

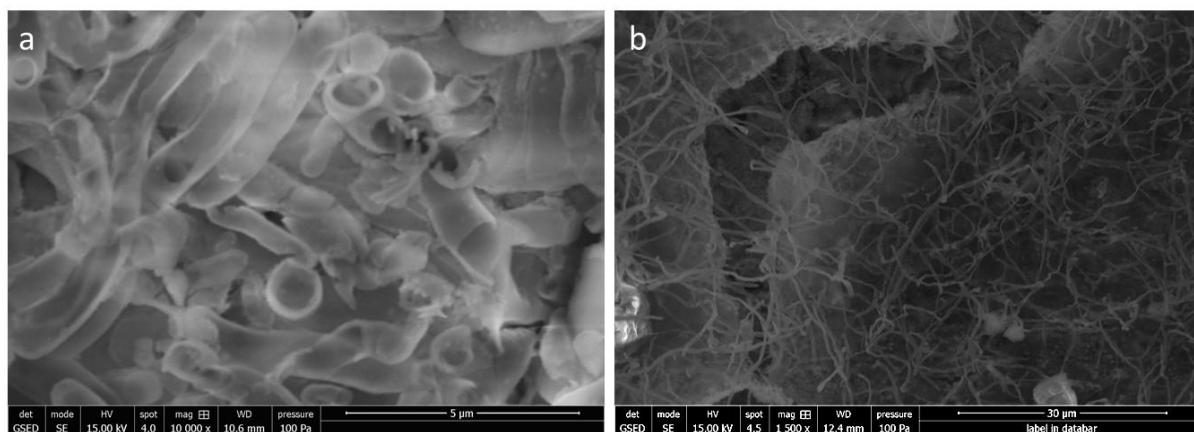


Figure 80 : a Images MEB - PC de bactéries observées sur CSA B à 4 mois sur S2u – b CEMI à 18 mois

D'autres phases minérales néoformées sont également détectées. A titre d'exemple, après 4 mois d'exposition, on observe la formation de mono-cristaux orthorhombiques de soufre confirmés par EDS (Figure 81).

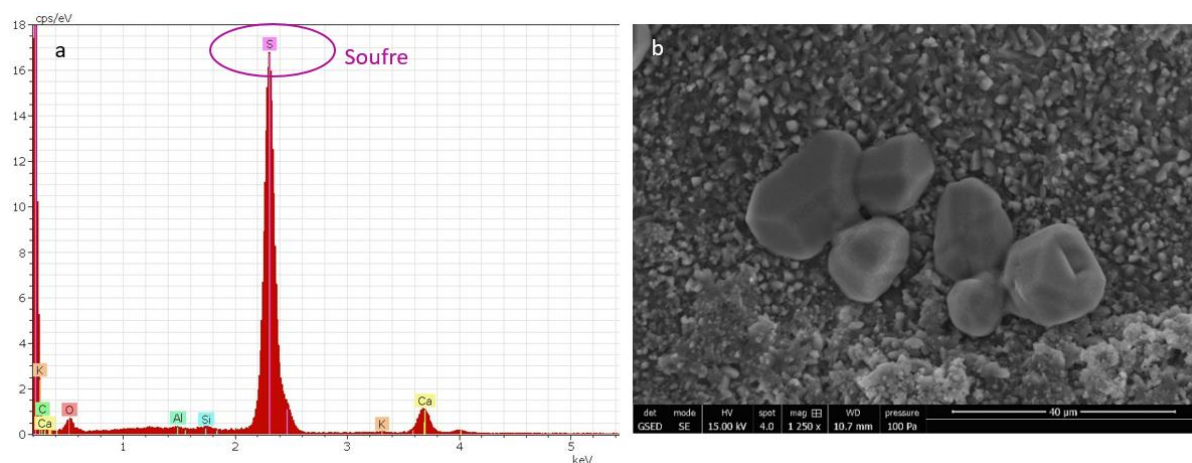


Figure 81 : Images MEB-PC sur le CEM III du site S2u à 4 mois. a. analyse EDS et b. cristaux de soufre

La présence de soufre confirme, sur ce site, que les conditions nécessaires au développement des BSO sont réunies. De même, certaines des phases observées à la surface des échantillons ont des morphologies qui s'apparentent à celles des produits de biodétérioration attendus : gypse et ettringite. Par exemple, la Figure 82 montre des cristaux de gypse présents sur la pâte de CSA F après 18 mois d'exposition.

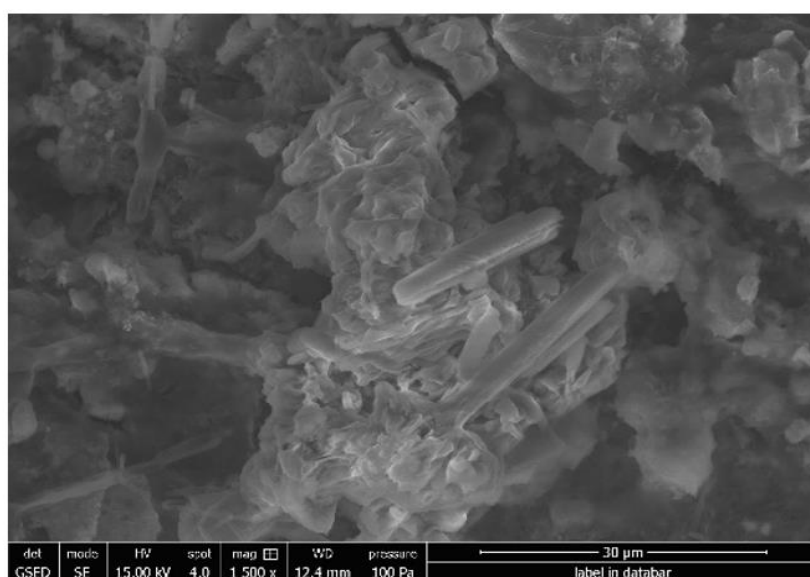


Figure 82 : Image MEB-PC du gypse observé sur le CSA F placé sur le site S2u après 18 mois d'exposition

Le Tableau 57 énumère les phases détectées par DRX à la surface des différentes pâtes cimentaires au cours du temps, sur le site S2u. Les phases majoritaires sont en caractères gras.

Tableau 57 : Phases détectés sur les pâtes exposées sur le site S2u après 18 mois

	CEM I	CEM III	CSA B	CSA F
28 jours	Calcite Portlandite Silicate de Ca	Calcite Silicate de Ca	Calcite Ettringite Ye'elimite Mayénite	Calcite Gypse Katoite Mayénite
2 mois	Calcite, Mg	Calcite, Mg Vatérite Sulfate de Mg Sulfate d'Al et de K	Calcite magnésienne Stratlingite Sulfate de K	Calcite Gypse Sulfate d'Al et de K Oxyde d'Al et de Ca Oxyde de sulfate de Mg
4 mois	Calcite	Calcite, Mg	Calcite Gypse Phosphate de K	Calcite Vatérite Gypse
6 mois	Calcite	Calcite, Mg	Calcite, Mg Gypse Sulfate d'Al et de K Andradite Hibschite Oxyde d'Al et de Ca	Calcite
8 mois	Calcite, Mg Silicate d'hydroxyde de Mg et de K	Calcite, Mg Vatérite Silicate de Ca	Calcite Gypse Sulfate d'Al et de K Andradite	Calcite, Mg Silicate de Ca et de Na
10 m.	Calcite	Calcite Gypse	Calcite Gypse	Calcite Gypse
12 mois	Gypse Calcite	Calcite Gypse Stratlingite Silicate de Mg hydraté	Gypse Calcite	Gypse Calcite Silicate d'Al et de K
18 mois	Gypse Calcite	Gypse Calcite	Gypse	Gypse Calcite magnésienne Gibbsite Oxyde d'Al et de Ca Silicate de Na et de Ca

Le site S2u révèle des disparités entre CEM et CSA. De la calcite est présente dès le départ sur toutes les nuances cimentaires. Du gypse apparaît par la suite et devient souvent le minéral de surface majoritaire, à partir de 12 mois notamment. Rappelons qu'il est considéré comme un marqueur de la biodétérioration.

Site S2p

Sur le site S2p, des bactéries sont observables sur les échantillons à partir de 4 mois d'exposition (exemple sur CEM I Figure 83- a). On retrouve aussi des traces de biofilm (Figure 83 - b) mais en quantité moindre que sur le site S2u.

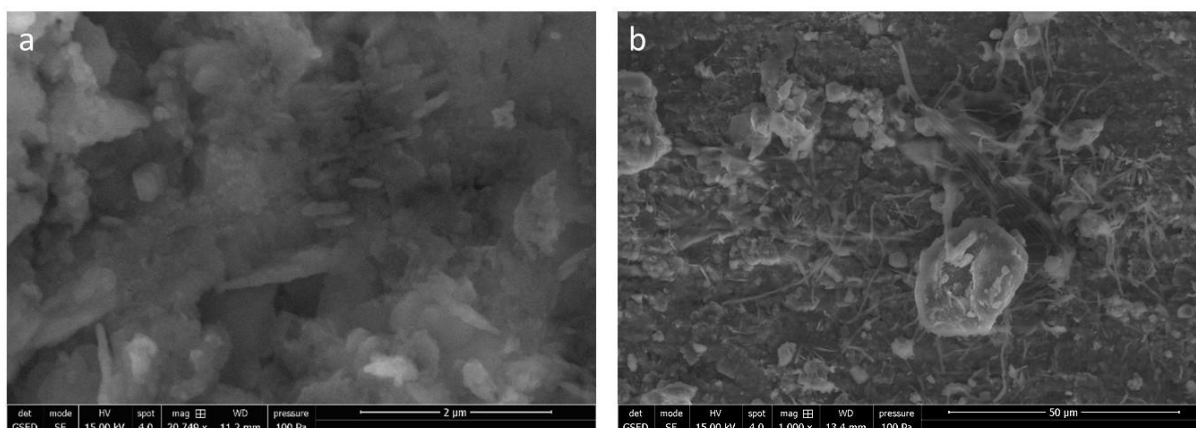


Figure 83 : Images MEB-PC. Site S2p. a : Bactéries CEM I à 4 mois et b. trace de biofilm CSA F à 18 mois

La composition minéralogique de surface des échantillons exposés sur le site S2p est présentée, en fonction du temps, dans le Tableau 58.

Tableau 58 : Phases cristallines détectées sur les pâtes exposées sur le site S2p pendant 18 mois

	CEM I	CEM III	CSA B	CSA F
28 j.	Calcite Portlandite Silicate de Ca	Calcite Silicate de Ca	Calcite Ettringite Ye'elimite - Mayénite	Calcite Gypse Katoite - Mayénite
2 mois	Calcite magnésienne	Calcite, Mg	Calcite Gypse - Katoite Sulfate de Na Bassanite Andradite	Calcite, Mg Vatérine Katoite Andradite Silicate de Ca
4 mois	Calcite	Calcite	Gypse Calcite Sulfate de K	Calcite Gypse
6 mois	Calcite	Calcite	Calcite Gypse Sulfate de Ca Silicate de Ca Sulfate d'Hydroxyde de Mg hydraté	Calcite Vatérine Gypse
8 mois	Calcite	Calcite Gypse Ettringite	Calcite Vatérine- Gypse Ettringite Oxyde d'Al	Calcite Gypse
10 mois	Calcite magnésienne	Calcite Vatérine Katoite	Calcite magnésienne Gypse Stratlingite Oxyde d'Al et de Ca	Calcite, Mg Vatérine Oxyde de Fr et de Ca
12 mois	Calcite	Calcite magnésienne Vatérine	Calcite Gypse Stratlingite Katoite Sulfate de Ca hydraté	Calcite Gypse Silicate d'hydroxyde d'Al
18 mois	Calcite	Calcite Gibbsite Oxyde de Si hydraté	Gypse Calcite - Vatérine Oxyde de Si Oxyde d'Al	Gypse Calcite Vatérine

La calcite, contenant parfois des traces de magnésium, est le minérale majoritaire sur l'ensemble des échantillons à toutes les échéances, à l'exception des deux CSA à 18 mois où le gypse prend l'avantage.

5.1.2.3 Porosité accessible à l'eau

L'évolution de la porosité accessible à l'eau des pâtes placées sur le site S2u est présentée Figure 84 et Figure 85 pour le site S2p.

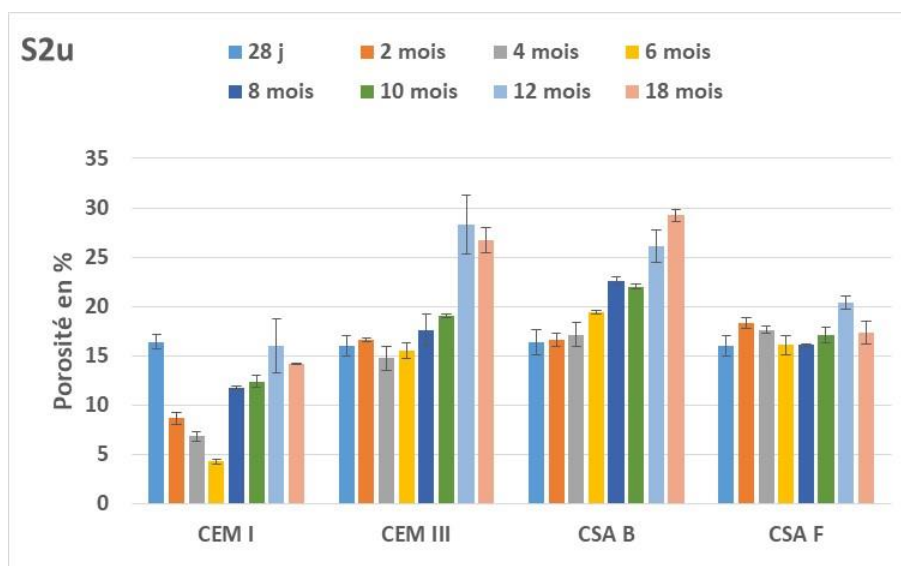


Figure 84 : Evolution de la porosité accessible à l'eau sur le site S2u

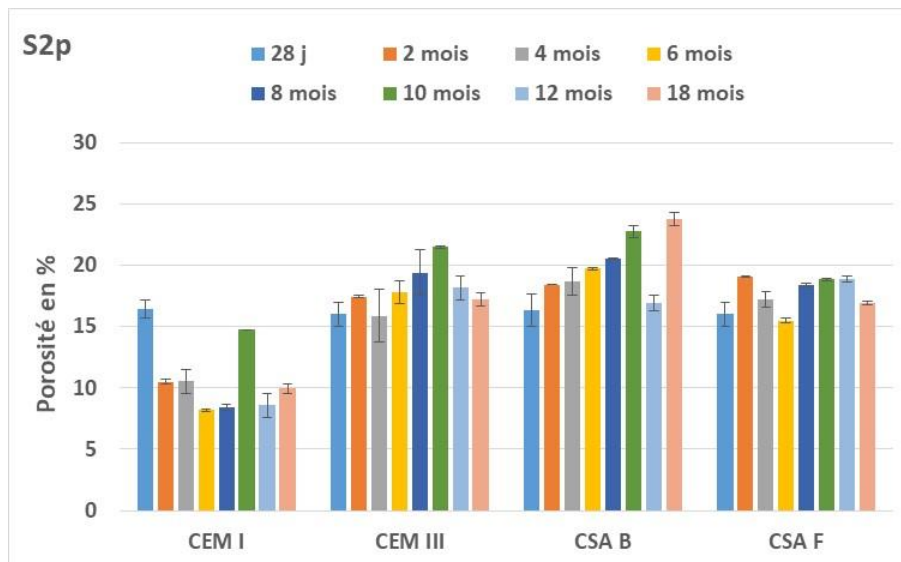


Figure 85 : Evolution de la porosité accessible à l'eau sur le site S2p

Les tendances générales pour les différentes nuances cimentaires sont les mêmes pour les deux sites, mais des différences plus marquées apparaissent sur le site S2u. Pour ce site plus particulièrement, on constate pour la porosité accessible à l'eau :

- une baisse significative (et difficilement explicable) pour CEM I aux premières échéances de mesures puis un retour vers la porosité initiale à partir de 8 mois ;
- une stabilité des valeurs pour CSA F ;

- une hausse pour CEM III et CSA B. Aux dernières échéances, la porosité à l'eau de ces deux ciments est devenue importante.

Pour le site S2p, ces évolutions sont moins contrastées, avec aussi des écarts moins flagrants pour les deux ciments Portland, notamment aux longues échéances.

5.1.2.4 Imbibitions capillaires

Les valeurs des pentes des courbes d'imbibition capillaires A et A' calculées à 2 et 4 mois sont présentées dans le Tableau 59 pour les échantillons soumis au site S2u et dans le Tableau 60 pour ceux soumis au site S2p.

Tableau 59 : Pentes A et A' de l'évolution des courbes d'imbibitions capillaires des ciments sur le site S2u

Ciments	Pente			
	2 mois		4 mois	
	A	A'	A	A'
CEM I - a	0,0644	0,0003	0,0072	0,0015
CEM I - b	0,0421	0,0003	0,0543	0,0004
CEM III - a	0,0367	0,0004	0,0224	0,0004
CEM III - b	0,0299	0,0004	0,023	0,0004
CSA B - a	0,0534	0,0002	0,1498	0,0003
CSA B - b	0,0566	0,0002	0,0514	0,0003
CSA F - a	0,1333	0,0002	0,221	0,0003
CSA F - b	0,1234	0,0002	0,2048	0,0002

Tableau 60 : Pentes A et A' de l'évolution des courbes d'imbibitions capillaires des ciments sur le site S2p

Ciments	Pente			
	2 mois		4 mois	
	A	A'	A	A'
CEM I - a	0,0306	0,0003	0,0498	0,0003
CEM I - b	0,0338	0,0003	0,0029	0,0016
CEM III - a	0,0491	0,0005	0,0293	0,0003
CEM III - b	0,0732	0,0005	0,0157	0,0005
CSA B - a	0,1053	0,0002	0,0818	0,0002
CSA B - b	0,075	0,0002	0,0879	0,0003
CSA F - a	0,1636	0,0003	0,1477	0,0003
CSA F - b	0,1893	0,0003	0,3601	0,0003

On note un ralentissement sensible des cinétiques d'imbibition de la première phase de saturation (pente A – Tableau 59) sur le site S2u entre 2 et 4 mois d'exposition pour toutes les nuances cimentaires sauf pour le CSA F alors que pour le site S2p (Tableau 60), ces cinétiques sont moins influencées par la durée d'exposition. Ce ralentissement peut notamment être lié à la diminution des seuils d'accès à la porosité, par la formation d'encroulements obturant en surface les échantillons.

5.1.2.5 Résistances mécaniques

Des éprouvettes de mortiers réalisés à partir des 4 nuances cimentaires de l'étude ont été posées dès le départ des essais sur la cunette des regards de visite des sites S2u et S2p

(Figure 86). Ces mortiers ont été testés en traction par flexion et en compression à échéances semestrielles.



Figure 86 : Aspect des réseaux et des mortiers placés sur les 2 réseaux S2u et S2p du site S2

Site S2u

Les Figure 87 et Figure 88 présentent respectivement l'évolution dans le temps des résistances en traction par flexion et en compression des mortiers placés sur ce site.

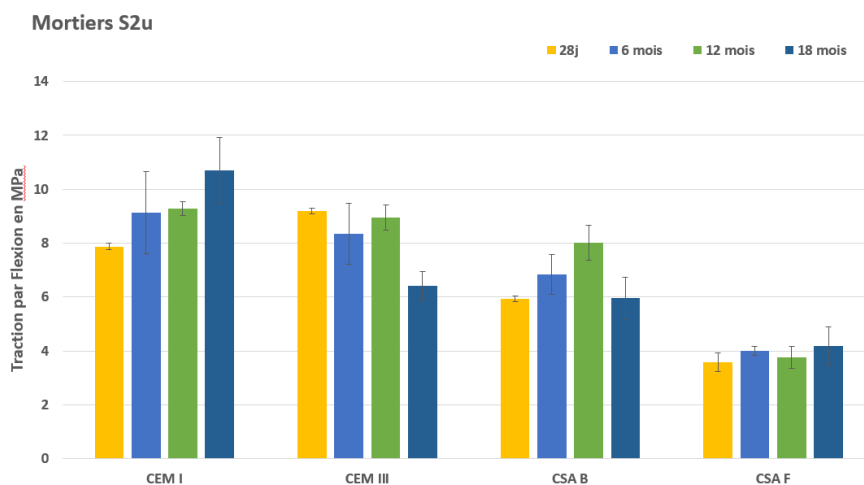


Figure 87 : Résistances en traction par flexion des mortiers placés sur le site S2u

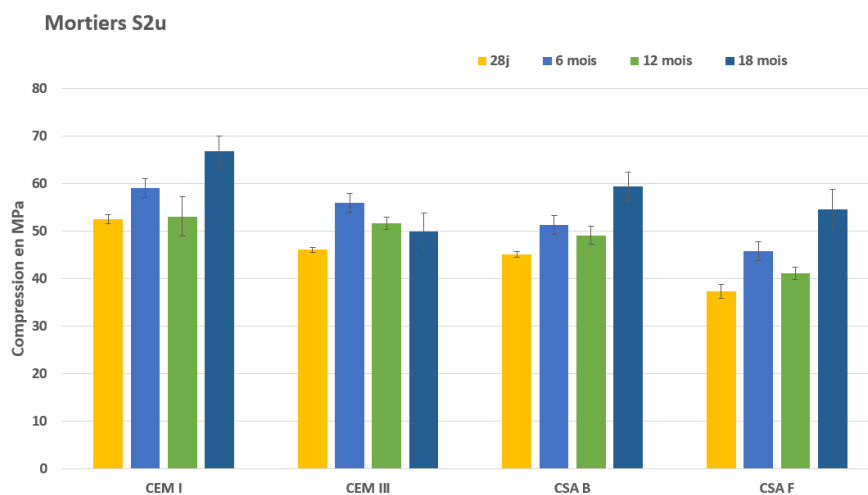


Figure 88 : Résistances à la compression des mortiers placés sur le site S2u

Les résultats montrent que tous les échantillons ont gardé un aspect net, sans dégradations flagrantes (Figure 86), et que leur résistance en compression à 18 mois est supérieure (légèrement) à leur résistance à 2 mois. Pour les intervalles intermédiaires, les évolutions sont parfois erratiques, mais toutefois peu importantes.

Site S2p

Les Figure 89 et Figure 90 présentent respectivement l'évolution dans le temps des résistances en traction par flexion et en compression des mortiers placés sur ce site.

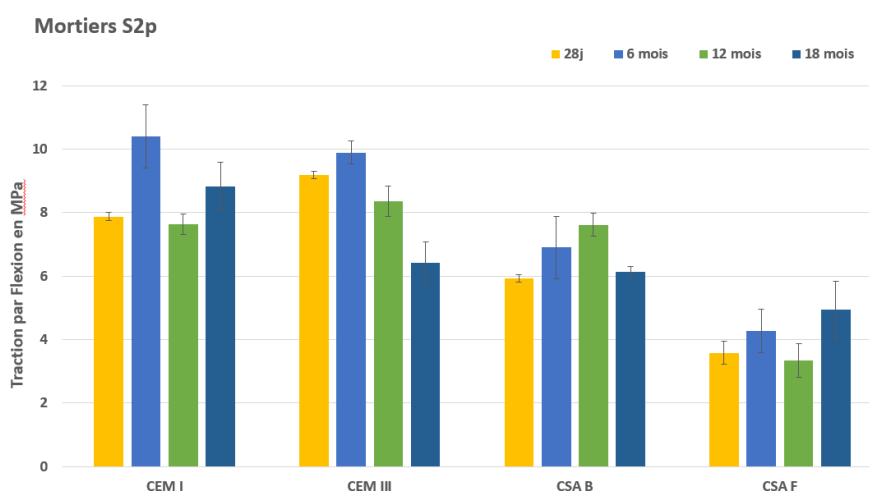


Figure 89 : Résistances en traction par flexion des mortiers placés sur le site S2p

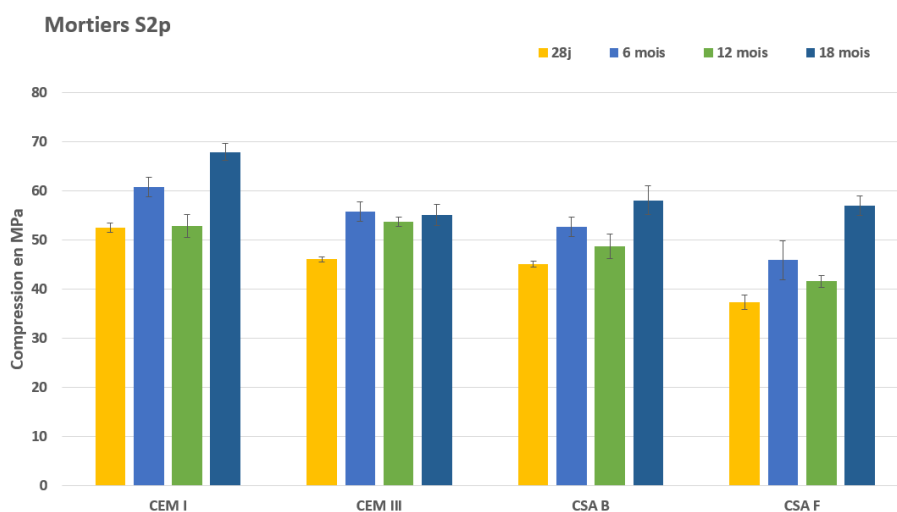


Figure 90 : Résistances en compression des mortiers placés sur le site S2p

Pour ce site S2p, les résistances mécaniques, notamment en compression, sont très similaires à celles du site S2u et présentent les mêmes évolutions.

5.1.3 Site S3

Le site S3 est un intercepteur unitaire charriant les eaux des réseaux secondaires vers la station d'épuration. C'est une canalisation de gros diamètre (1500mm) dans laquelle circule des effluents de nature très variable : eaux domestiques, eaux de pluies, eaux usées avec un

débit important qui augmente pendant les périodes orageuses. Les échantillons étaient placés bien au-dessus des effluents, près de la sortie d'un regard de visite.

5.1.3.1 Colonisation bactérienne

L'évolution des densités de colonisation par la flore générale sur le site S3 est présentée Figure 91 et celle des BSO Figure 92.

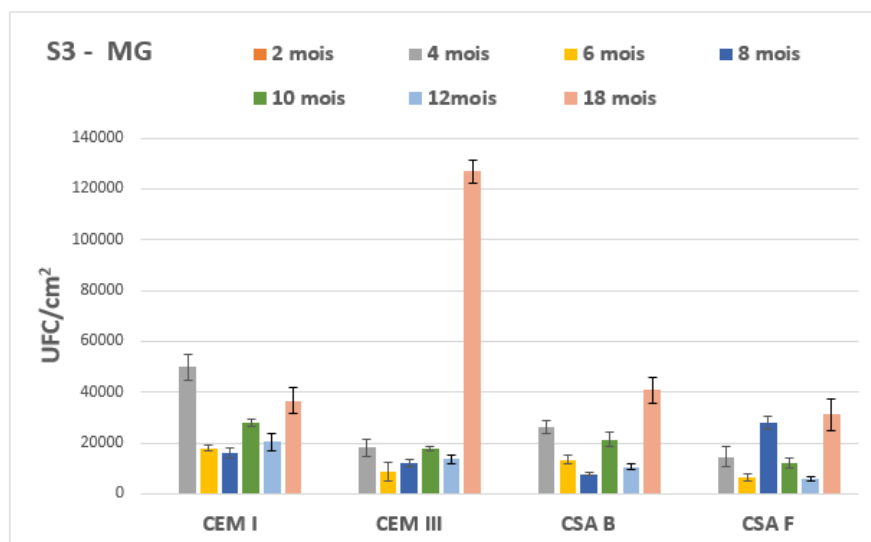


Figure 91 : Densité de colonisation des pâtes, MG durant 18 mois d'exposition sur le site S3

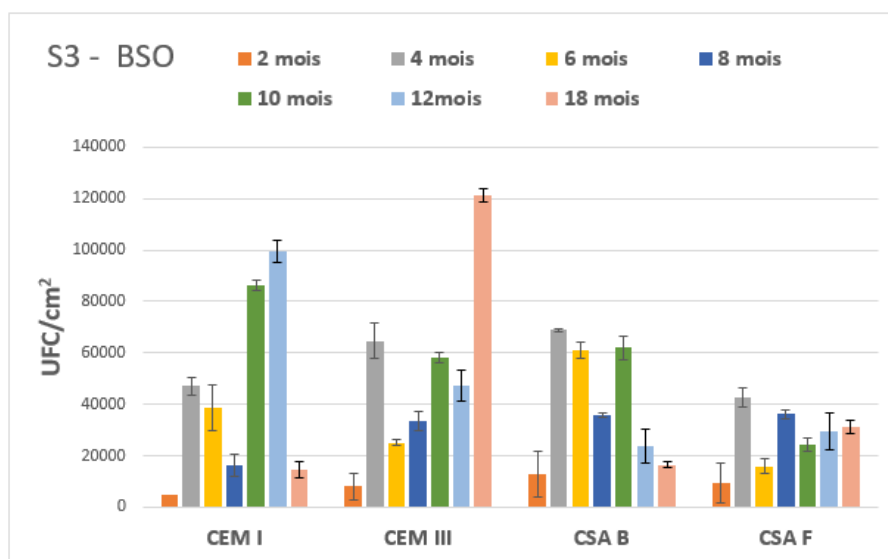


Figure 92 : Densité de colonisation des des pâtes, BSO durant 18 mois d'exposition sur le site S3

Quels que soient la nuance cimentaire et les groupes bactériens considérés, tous les échantillons sont colonisés dès 2 mois d'exposition (non quantifiable pour le MG). La densité de colonisation au cours du temps est peu différenciée entre nuances cimentaires, indiquant une bioréceptivité assez comparable pour les types bactériens étudiés. Les évolutions suivent aussi le même rythme général avec des augmentations et des diminutions de populations assez synchronisées dans le temps entre ciments.

On constate aussi que la densité de colonisation est plus importante pour la flore sulfo-oxydante que pour la flore générale, indiquant ainsi que le site S3 est plus propice au

développement des BSO. En termes d'intensité de colonisation des BSO, on constate encore une similitude avec le site S2u.

5.1.3.2 Analyse de la minéralogie de surface : MEB/EDS, DRX

Les analyses MEB couplées à l'EDS confirment la présence de biofilm, comme le montrent par exemple la Figure 93 issue des observations sur CSA F et CEMI à 6 et 12 mois d'exposition, respectivement.

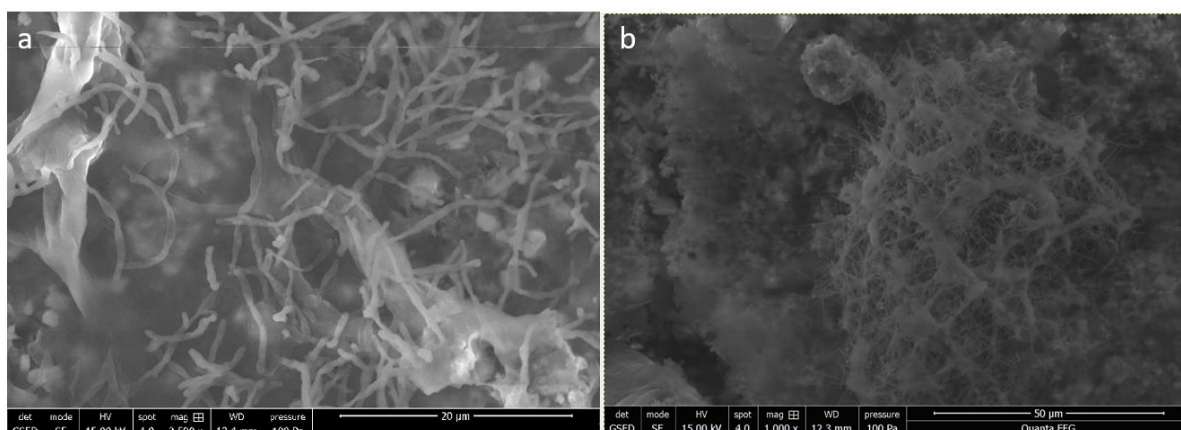


Figure 93 : Image MEB-PC de trace de biofilm sur a. CSA F à 6 mois et b. CEMI à 12 mois du site S3

A partir de 8 mois d'exposition, on détecte la présence de cristaux de soufre à la surface de la plupart des échantillons (Figure 94, CSA B à 10 mois). Comme précisé précédemment, la présence de soufre issu de l'environnement est une des phases initiatrices majeures des processus de biodétérioration des matériaux cimentaires par les BSO.

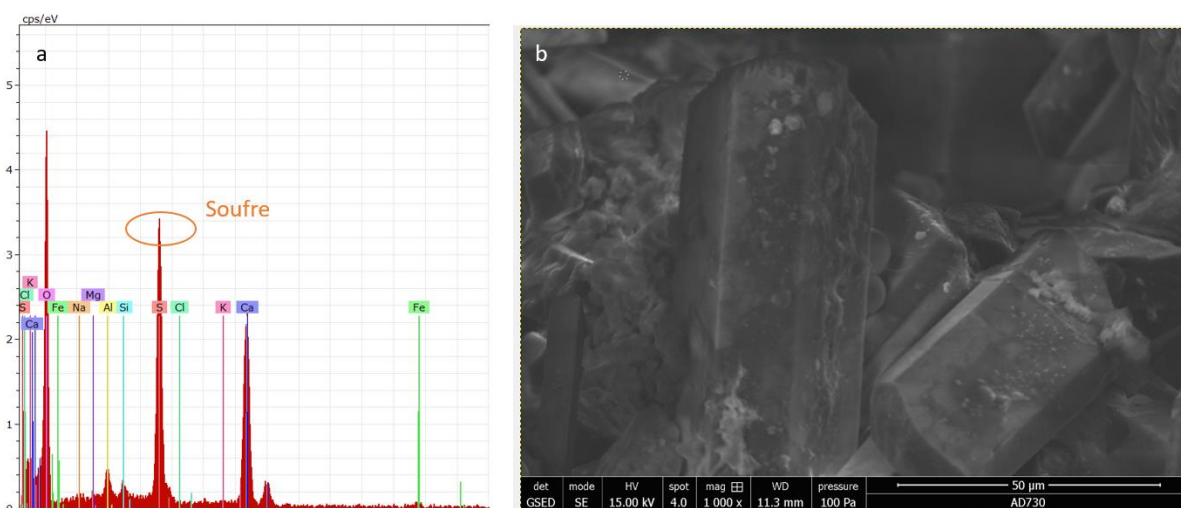


Figure 94 : Image MEB-PC de cristaux de soufre observés sur CSA B à 10 mois a. EDS et b. MEB

La composition minéralogique de surface des pâtes des 4 bases cimentaires, durant les 18 mois d'exposition dans le site S3, est synthétisée dans le Tableau 61.

Tableau 61 : Phases cristallines détectées à la surface des pâtes exposées au site S3 pendant 18 mois

	CEM I	CEM III	CSA B	CSA F
28 jours	Calcite Portlandite Silicate de Ca	Calcite Silicate de Ca	Calcite Ettringite Ye'elimite Mayénite	Calcite Gypse Katoite Mayénite
2 mois	Calcite, Mg	Calcite, Mg Silicate de Ca	Calcite Gypse Silicate d'hydroxyde d'Al Sulfate de fer hydraté	Calcite magnésienne Silicate de Ca Silicate de K
4 mois	Calcite	Calcite Vatérite	Calcite magnésienne Vatérite Sulfate d'Al et de K Silicate de Ca	Calcite magnésienne Gypse Sulfure de fer
6 mois	Calcite Gypse	Calcite Gypse Sulfate de Ca hydraté	Gypse Calcite Ettringite	Calcite, Mg
8 m.	Calcite Gypse	Calcite	Calcite, Mg	Calcite magnésienne
10 mois	Calcite Ettringite Silicate d'Al, de Ca et de Na	Calcite, Mg	Calcite Gypse	Calcite, Mg Katoite
12 m.	Gypse	Gypse Calcite	Gypse	Gypse Calcite
18 m.	Gypse Calcite	Calcite Gypse	Gypse calcite	Gypse calcite

Ces compositions montrent que pour les premières échéances, la calcite (contenant parfois du magnésium) est généralement la phase majoritaire. Après 10 mois, le gypse est prédominant sur l'ensemble des échantillons à l'exception du CEM III pour lequel l'intensité des pics majeurs du gypse et de la calcite est similaire (*Annexe VII : Diffractogrammes – site S3*). On constate donc que le produit de biodétérioration principal lié à l'activité métabolique des BSO, le gypse, est de plus en plus présent au fil du temps à la surface de tous ces échantillons.

5.1.3.3 Porosité accessible à l'eau

L'évolution de la porosité accessible à l'eau des échantillons sur le site S3 est présentée par la Figure 95.

La porosité accessible à l'eau des CEM montre une tendance globale à la baisse sur les 18 mois d'essais (avec des valeurs étonnamment faibles à certaines échéances) alors que celles des CSA reste beaucoup plus stables.

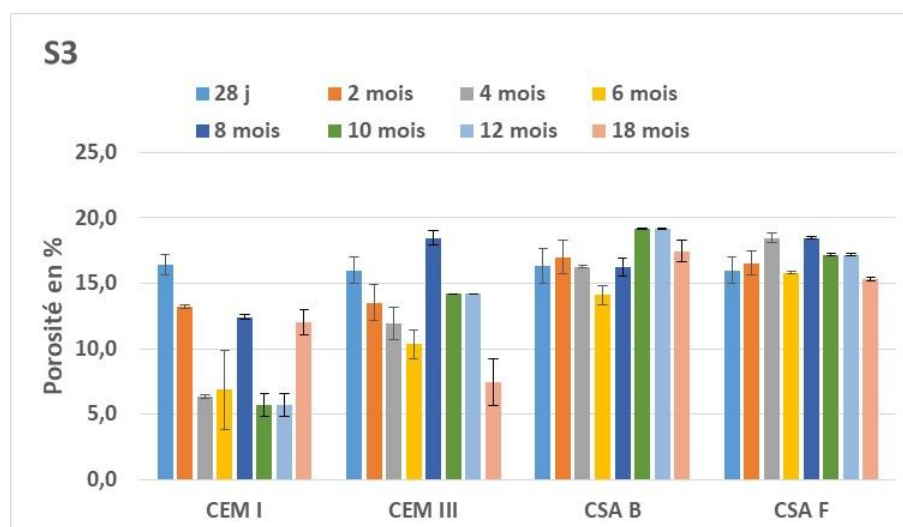


Figure 95 : Evolution de la porosité accessible à l'eau sur le site S3

5.1.3.4 Imbibitions capillaires

Les valeurs des pentes des courbes d'imbibition capillaires A et A' calculées à 2 et 4 mois pour les échantillons soumis au site S3 sont présentées dans le Tableau 62. Les échantillons de CEM I à 2 mois et CSA F à 4 mois s'étant effrités dès le début de l'essai, les quelques mesures effectuées ne permettent pas de calculer ces pentes.

Tableau 62 : Les pentes A et A' de l'évolution des courbes d'imbibitions capillaires des ciments sur le site S3

Ciments	Pente			
	2 mois		4 mois	
	A	A'	A	A'
CEM I - a	0,0298	0,0003	0,0363	0,0003
CEM I - b	-	-	0,0421	0,0004
CEM III - a	0,0306	0,0003	0,0498	0,0004
CEM III - b	0,0328	0,0003	0,0343	0,0005
CSA B - a	0,0309	0,0003	0,1814	0,0006
CSA B - b	0,034	0,0003	0,1901	0,0005
CSA F - a	0,0202	0,0003	-	-
CSA F - b	0,0866	0,0003	-	-

Au bout de 4 mois d'exposition, les vitesses d'imbibition capillaire sont modifiées ce qui se traduit par une augmentation de la pente A. Cette croissance est beaucoup plus marquée pour les échantillons de CSA que pour ceux de CEM.

Les pentes de saturation (pente A') augmentent également pour toutes les nuances cimentaires de 2 à 4 mois d'exposition.

5.1.4 Site S4

Le site S4 est un regard déporté d'accès à un réseau unitaire du centre-ville, d'une profondeur de plus de 3 mètres. Il n'est donc pas en contact direct avec le réseau d'assainissement principal, qui présente au demeurant un régime d'écoulement plutôt faible, hors période de pluies intenses (information communiquée par les égoutiers).

5.1.4.1 Colonisation bactérienne

L'évolution de la densité de colonisation par la flore générale sur le site S3 est présentée Figure 96 et celle des BSO Figure 97.

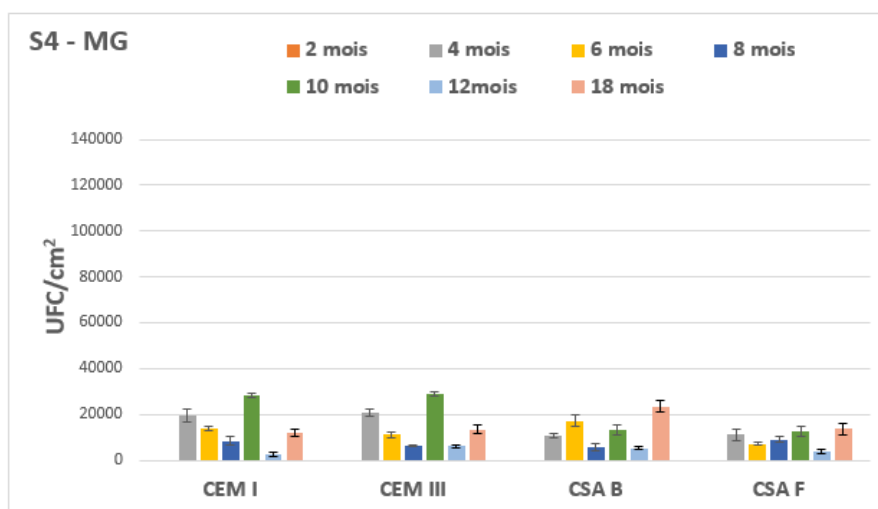


Figure 96 : Densité de colonisation des pâtes, MG en 18 mois d'exposition sur le site S4

Comme pour l'ensemble des sites, les échantillons exposés au site S4 sont colonisés dès 2 mois, même si le dénombrement précis (en MG) n'a pas été possible à cette échéance. Le taux de colonisation, bien que légèrement inférieur pour les CSA, est, pour les 4 nuances cimentaires du même ordre de grandeur. Sa valeur est plus faible que pour les autres sites, et elle est comparable à celle du site S2p. Les évolutions dans le temps sont d'amplitudes modérées.

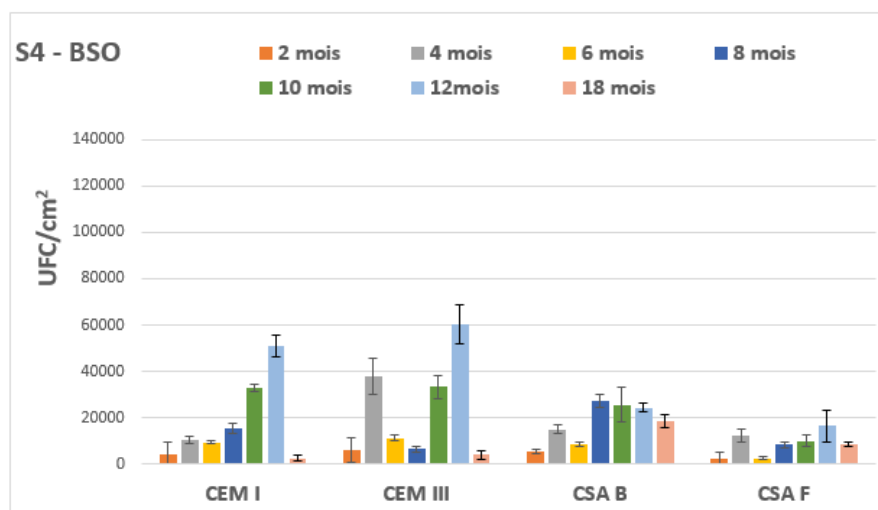


Figure 97 : Densité de colonisation des pâtes, BSO en 18 mois d'exposition sur le site S4

La densité de colonisation par les BSO présente des fluctuations parfois importantes pour l'ensemble des échantillons, mais leur nombre reste relativement faible, comparativement aux autres sites. Le positionnement des échantillons, déporté par rapport à la canalisation active, peut peut-être expliquer cette observation (chambre confinée). Sur ce site, le CSAF est la nuance cimentaire la plus faiblement colonisée au cours du temps, en général.

5.1.4.2 Analyse de la minéralogie de surface : MEB/EDS, DRX

Les analyses de surface ont permis de détecter la présence de traces de biofilm dès 2 mois d'exposition sur toutes les nuances cimentaires (par exemple sur CSA F - Figure 98 - a) confirmant ainsi une colonisation bactérienne précoce. Mais ces éléments biologiques sont (plus) rarement observés (Figure 98 - b), comparativement aux échantillons exposés sur les autres sites.

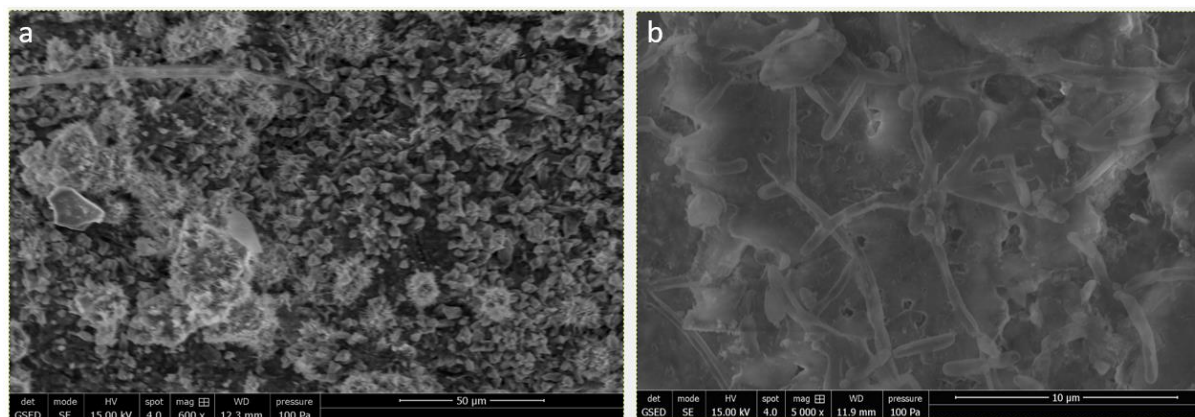


Figure 98 : Image MEB-PC de traces de biofilm observés sur le CSA F du site S4 à a) 2 mois et b) 18 mois d'exposition

De même, des produits secondaires dont la morphologie s'apparente à celle du gypse, sont également observés (Figure 99) et confirmés par DRX (Tableau 63).

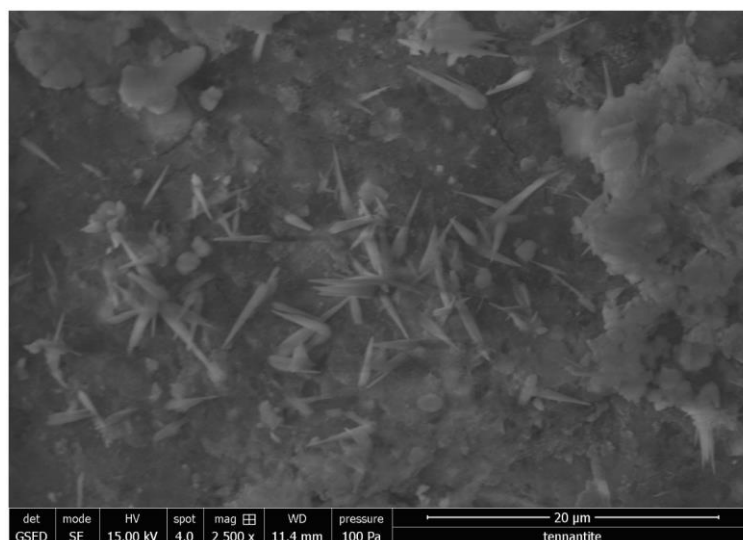


Figure 99 : Image MEB-PC, site S4 d'aiguilles de gypse à 10 mois sur le CSA B

Du soufre, nécessaire au développement des BSO, est également observé sur le CEM I, notamment après 12 mois d'exposition (Figure 100 - b) et confirmé par EDS (Figure 100 - a).

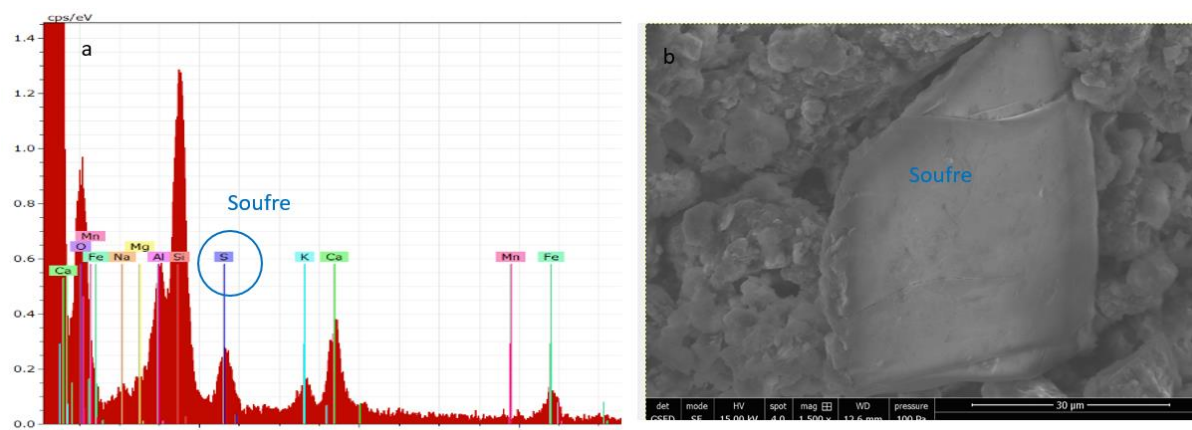


Figure 100 : Images MEB-PC sur le CEM I du site S4 à 12 mois a. analyse EDS et b. cristaux de soufre

Les compositions minéralogiques de surface des 4 pâtes cimentaires exposées dans le site S4 durant les 18 mois d'exposition sont regroupées dans le Tableau 63.

Tableau 63 : Phases cristallines détectés sur les pâtes exposées dans le site S4 pendant 18 mois

	CEM I	CEM III	CSA B	CSA F
28 jours	Calcite Portlandite Silicate de Ca	Calcite Silicate de Ca	Calcite Ettringite Ye'elimite Mayénite	Calcite Gypse Katoite Mayénite
2 mois	Calcite, Mg	Calcite magnésienne Vatérite	Calcite magnésienne Vatérite Gypse Mayénite	Calcite magnésienne Vatérite Mayénite
4 mois	Calcite, Mg	Calcite, Mg	Calcite magnésienne Vatérite Gibbsite	Calcite magnésienne
6 mois	Calcite magnésienne Oxyde de fer et de Ca Sulfate d'hydroxyde de Mg	Calcite, Mg Vatérite	Calcite Vatérite Katoite	Calcite Vatérite Gypse Stratlingite Silicate de Mg et de Na
8 mois	Calcite Gypse	Calcite magnésienne Vatérite	Gypse Calcite	Calcite magnésienne Gypse
10 m.	Calcite magnésienne	Calcite, Mg	Calcite Gypse	Calcite, Mg Silicate de Na hydraté
12 m.	Calcite	Calcite magnésienne Gypse	Calcite Vatérite Gypse	Calcite magnésienne
18 mois	Calcite	Calcite magnésienne Gypse Silicate de Ca	Calcite magnésienne Vatérite Gypse Silicate de Ca	Calcite magnésienne Gypse Gibbsite

La surface de tous les échantillons est majoritairement constituée de calcite plus ou moins riche en magnésium. A échéance variable et selon les nuances cimentaires, on détecte

la présence de gypse en quantité limitée. Au regard du faible état de colonisation par les BSO des différents échantillons exposés sur ce site, il apparaît logique que les produits de dégradation qu'elles engendrent ne constituent pas les phases prédominantes.

5.1.4.3 Porosité accessible à l'eau

L'évolution de la porosité accessible à l'eau des échantillons exposés au site S4 au cours des 18 mois est présenté Figure 101.

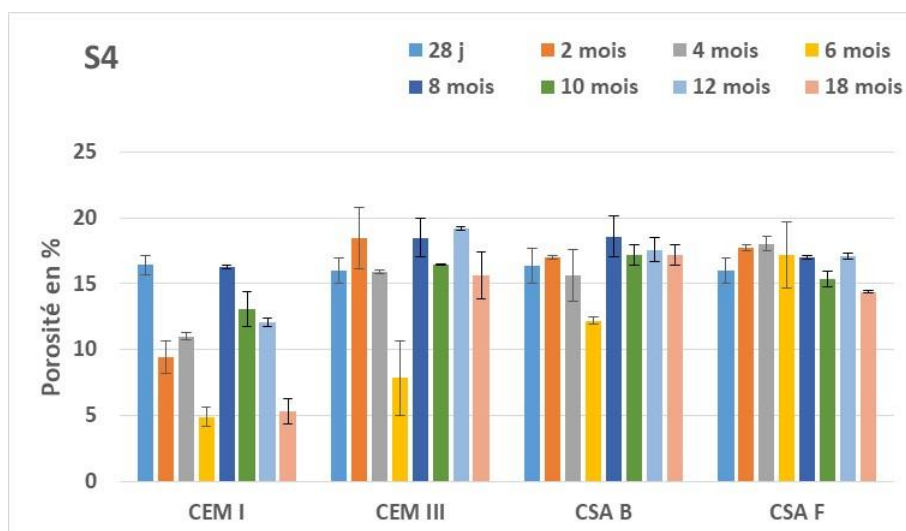


Figure 101 : Evolution de la porosité accessible à l'eau sur le site S4

Comme pour les sites précédents, la porosité accessible à l'eau fluctue étrangement dans le temps pour les deux ciments au clinker Portland. Elle est plus stable et proche de sa valeur initiale pour les deux CSA.

5.1.4.4 Imbibitions capillaires

Les valeurs des pentes des courbes d'imbibition capillaires A et A' calculées à 2 et 4 mois pour les échantillons soumis au site S4 sont présentées dans le Tableau 64 : Les pentes A et A' de l'évolution des courbes d'imbibitions capillaires des ciments sur le site S4. Les échantillons de CEM I à 2 mois et CSA F à 4 mois s'étant effrités dès le début de l'essai, les quelques mesures effectuées ne permettent pas de calculer leurs pentes.

Tableau 64 : Les pentes A et A' de l'évolution des courbes d'imbibitions capillaires des ciments sur le site S4

Ciments	Pente			
	2 mois		4 mois	
	A	A'	A	A'
CEM I - a	0,0394	0,0003	0,0494	0,0003
CEM I - b	-	-	0,0353	0,0002
CEM III - a	0,0404	0,0004	0,0891	0,0005
CEM III - b	0,0604	0,0003	0,0766	0,0005
CSA B - a	0,0452	0,0001	0,2058	0,0006
CSA B - b	0,0468	0,0001	0,1584	0,0004
CSA F - a	0,1112	0,0002	-	-
CSA F - b	0,1711	0,0002	-	-

On constate pour tous les échantillons une augmentation modérée des cinétiques d'imbibition lors de la première phase de saturation

5.2 Analyse générale

5.2.1 Colonisation

La colonisation bactérienne de la surface des matériaux est un préambule indispensable à leur potentielle biodétérioration. Quel que soit le site, la colonisation de la surface de tous les échantillons est confirmée pour la flore générale comme pour la flore sulfo-oxydante, et ce dès la première échéance de mesure (2 mois d'exposition). Les essais de laboratoire (cf. Ch.III § 4) ont, quant à eux, et comme attendu, confirmé que les échantillons n'étaient pas stériles après 28 jours de durcissement et qu'une flore, cultivable sur milieu général, est naturellement présente à la surface des matériaux. Cependant, à l'issue de cette phase de maturation, aucune BSO n'est détectée par culture. Ce type bactérien d'intérêt vis-à-vis de la biodétérioration des matériaux cimentaires n'est donc pas présent à la surface des échantillons au départ de leur exposition en milieu réel (réseau d'assainissement). On peut donc en conclure que la flore sulfo-oxydante détectée sur chacun des échantillons exposés dans chacun des différents sites provient exclusivement de l'environnement réel. La typologie spécifique à chaque milieu n'est donc pas discriminante quant à la présence générale des BSO.

De manière générale, les échantillons de CSA F sont ceux dont la bioréceptivité vis-à-vis des microorganismes recherchés est la plus faible. Selon Lors *et al.* [Lors *et al.*, 2018], les présences élevées en fer et en gibbsite peuvent inhiber le développement bactérien après colonisation. La teneur élevée en fer et la formation de gibbsite à la surface de la pâte de CSA F explique ainsi cette plus faible colonisation.

Inversement, les échantillons de CSA B et de CEM I sont généralement les plus colonisés.

5.2.2 Minéralogie de surface

Sur la majorité des sites réels d'exposition, il a été constaté, à courte échéance, la formation de cristaux de soufre. Rappelons qu'il est communément admis dans la littérature [Tulliani *et al.*, 2002 ; Herisson, 2012 ; Grandclerc, 2017 ; Li *et al.*, 2019] (cf. Ch.III § 2.2.3) que, dans la partie émergée de la canalisation, cette cristallisation à la surface des matériaux est liée à l'activité métabolique des bactéries sulfato-réductrices dans les effluents qui conduit à la métabolisation de sulfure d'hydrogène. Ce gaz se condense sous forme de soufre ou de thiosulfate à la surface alcaline du béton et constitue le substrat nutritif indispensable au développement des BSO.

Les analyses DRX des échantillons montrent quasi-systématiquement, pour les durées d'exposition les plus importantes, la présence de gypse en surface des échantillons. Pour les 4 bases cimentaires de l'étude, le gypse est un marqueur de l'attaque du matériau par de l'acide sulfurique [Herisson, 2012] (voir paragraphe essais attaque acide). En pratique, il ne peut pas y avoir d'acide sulfurique non associé à l'activité métabolique des BSO sur la paroi aérienne des réseaux d'assainissement. La formation de gypse sur des échantillons matures

dans ce type d'environnement ne peut ainsi être imputée qu'à l'activité métaboliques des BSO qui y trouvent l'ensemble des conditions nécessaires à leur développement.

Les essais menés ont ainsi confirmé que les 4 différents sites choisis permettent la mise en place du cycle du soufre aboutissant à la biodétérioration des bétons par action d'acide sulfurique biogène sécrété par les BSO.

5.2.3 Porosité et structuration du réseau poreux

L'étude de la porosité des matériaux cimentaires est un travail d'une grande complexité au regard des nombreux facteurs d'influence dont les principaux sont l'encrassement de surface, les processus de séchage, la stabilité chimique et mécanique des phases, etc.

D'autre part, les essais d'imbibition capillaire ne permettent pas, dans le cas présent, de tirer des conclusions claires quant à l'impact du vieillissement du matériau ou de leur biodétérioration. Tout d'abord, sur les 18 mois de suivi, certains échantillons se sont fragmentés au cours de l'essai d'imbibition capillaire (mesures non renseignées dans les tableaux), en raison de la fragilité des pâtes cimentaires soumises à la dessiccation. Cet écueil n'a pas permis d'obtenir de résultats exploitables ni d'avoir une vision complète de l'évolution de la structuration de la porosité des échantillons. Ensuite, le nombre et la variabilité des facteurs d'influence propres à chaque nuance voire à chaque échantillon (taille, état de fissuration, encrassement différentiel, etc.) rendent l'interprétation particulièrement délicate quant à ce qui peut être considéré comme discriminant. Enfin, la quantité d'échantillons nécessaires et la durée de la réalisation de ces essais (4 nuances cimentaires, 4 sites dont un double, 9 échéances de mesures) ont imposé de se limiter à 2 échantillons par mesure.

Au regard de ces constatations, l'essai d'imbibition capillaire, bien que reconnu porteur d'informations d'intérêts, n'apparaît pas être l'essai à privilégier pour mener une analyse précise de la structuration de ces matériaux. D'autres techniques complémentaires ou alternatives devraient permettre d'apporter des réponses plus pertinentes, dont notamment :

- la porosimétrie par intrusion de mercure [Roux, 2008 ; Boher, 2012 ; Cherif, 2018 ; Ma, 2020]. Cette technique permet de déterminer la distribution des seuils d'accès aux pores par le suivi de l'injection sous pression d'un liquide non mouillant dans le réseau poreux. Cette distribution permettrait d'évaluer le colmatage des pores suite à la cristallisation de produits secondaires en leur sein. Il faut cependant noter que les produits de dégradation liée à l'action de la flore sulfo-oxydante, gypse et ettringite, sont des phases de faible résistance mécanique. L'injection de mercure peut donc dégrader mécaniquement ces phases cristallines et ainsi affecter la précision des résultats ;
- la tomographie X [Ma, 2020 ; Zambon *et al.* ; 2020]. Cette technique non destructive permet la reconstruction tridimensionnelle du réseau poreux, avec une définition satisfaisante. Ne nécessitant pas la pénétration d'un fluide dans le réseau poreux, cette technique semble être un outil prometteur pour la caractérisation et l'étude de la porosité des matériaux cimentaires. Cependant,

la complexité et l'amplitude dimensionnelle de ces réseaux nécessitent de travailler sur des échantillons de taille relativement limitée.

On peut ainsi conclure que la caractérisation complète de la structure poreuse des matériaux cimentaires et de son évolution dans le temps dans les conditions réelles de cette étude aurait nécessité la mise en place d'un plan d'expérimentation incluant plus d'outils que la porosité totale et l'imbibition capillaire.

5.2.4 Résistances mécaniques

Les résistances à la compression évoluent en général de la même manière sur les sites S1 et S2. Une augmentation est observée au début de l'exposition (6 mois) pour toutes les nuances, sauf pour le CEM I où l'on note une légère diminution.

A 12 mois, on observe une baisse des résistances, puis une augmentation à 18 mois, dans des amplitudes variables selon les nuances cimentaires.

Ces évolutions inattendues trouvent sans doute une origine dans les conditions de conservation des éprouvettes sur les sites réels, qui ne sont pas comparables au mode de conservation sous eau à 20°C de la norme 197-1 [EN 197-1].

D'autre part, aucune dégradation physique des éprouvettes n'a été constatée après 18 mois d'exposition, autres que des dépôts organiques ou ferrugineux. Dans ce délai, on ne peut donc attribuer les évolutions mécaniques observées à l'activité des microorganismes.

5.3 Influence des conditions environnementales

Les sites d'étude représentent un panel de cas auxquels les bétons constitutifs des réseaux d'assainissement sont soumis en réalité. Les conditions spécifiques rencontrées sur ces différents sites (*cf.* Ch.III § 3.2.5) sont toutefois liées aux conditions climatiques extérieures. C'est pourquoi la biocolonisation et l'évolution physico-chimique de la surface des différentes nuances cimentaires au cours des 18 mois d'observation peuvent aussi être rapprochée des conditions climatiques extérieures (température, pluviométrie). Pour mémoire, les chroniques de températures et de précipitations durant les 18 mois d'expositions, présentées Figure 39, sont rappelées Figure 102.

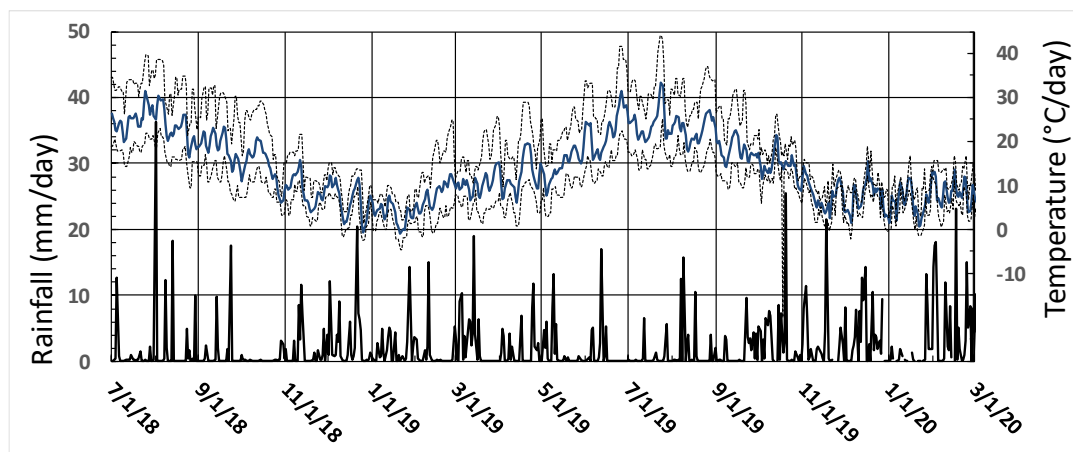


Figure 102 : Chroniques journalières de la température et des précipitations au cours de la période d'étude

Cette approche renvoie également aux travaux réalisés par plusieurs auteurs [Rochex, 2002 ; Ragon, 2011 ; Guéguen-Minerbe *et al.*, 2012] qui décrivent les relations entre les conditions environnementales et la colonisation bactérienne mais dans d'autres contextes expérimentaux.

Dans le cas présent, les paramètres concernés sont :

- Les variations de débit au sein des réseaux, entre périodes sèches et épisodes pluvieux (orages, précipitations,) entraînant des flux turbulents à la suite de régimes stables. En se basant sur les chroniques recueillies sur la Métropole du Grand Nancy (débutant en septembre), leurs conséquences annuelles seraient les suivantes :
 - Entre septembre et novembre (0 et 2 mois), régime hydraulique lent avec de faibles précipitations. Ce régime est favorable à la métabolisation d' H_2S par les BSR ;
 - Entre novembre et février (2 et 4 mois), pluies soutenues entraînant un régime d'écoulement souvent turbulent favorable au dégagement d' H_2S , dépôt de soufre sur les matériaux support. Ce substrat nutritif des BSO entraîne une augmentation des densités de colonisation sur pratiquement tous les sites pour toutes les nuances cimentaires ;
 - Entre février et avril (4 et 6 mois), précipitations plus éparses et périodes sèches, entraînant une stabilisation de la densité de colonisation ;
 - Entre avril et juin (6 et 8 mois), des précipitations plus importantes augmentent le degré d'humidité, ce qui entraîne une augmentation de la colonisation, grâce aussi probablement au dégagement d' H_2S métabolisé par les BSR dans la période précédente ;
 - Entre juin et septembre (8 et 12 mois), la densité de colonisation diminue globalement, compte tenu de l'absence de précipitations sur de longues périodes. Des orages ponctuels peuvent réactiver temporairement l'activité bactérienne.
- Le couple Température/humidité :
 - La température agit comme un catalyseur pour accélérer les vitesses de réaction et les variations de température influencent le rythme du développement bactérien et l'activité métabolique. Herisson [Herisson, 2012] rapporte qu'une augmentation de 10°C double l'activité bactérienne. Ainsi, par exemple, l'augmentation de la densité de colonisation observée entre mars et mai peut également être attribuée à l'augmentation de la température moyenne sur cette période, de $7,5^\circ\text{C}$ à environ $12,5^\circ\text{C}$;
 - L'humidité est essentielle au développement des bactéries [Roux et al., 2006]. Les sites S1 et S3 ont généralement une humidité constante. Dans les autres sites, à mesure que la température augmente et que l'humidité relative diminue, la densité de colonisation diminue

également. En effet, la production par les bactéries et donc la concentration de H_2S est influencée par la température extérieure.

Les résultats obtenus peuvent ainsi être corrélés aux conditions environnementales et aux conditions spécifiques de chaque site. On constate alors que les quatre nuances cimentaires sont impactées et évoluent globalement de la même manière face à ces conditions.

En général, les densités les plus importantes sont observées à 4 ; 8 ; 10 et 12 mois d'exposition pour toutes les nuances cimentaires. Ces périodes correspondent à des périodes de flux importants après des périodes sèches ayant permis la métabolisation de l' H_2S . Les sites S3, S2u et S1 présentent en général, dans cet ordre, pour toutes les nuances cimentaires, les densités de colonisation les plus importantes. Le contexte du site S4 est probablement moins favorable pour la formation et le développement du biofilm (phase de conditionnement de surface des matériaux), et donc pour l'adhésion primaire des BSO, qui précède leur développement exponentiel [Guillite, 1995 ; Roux *et al.*, 2006].

Les sites S2p et S4, où transitent épisodiquement des eaux pluviales, présentent les densités de biocolonisation les plus faibles (environ 60000 UFC/cm²).

A l'inverse, les sites S1, S2u et, dans une moindre mesure, le site S3 sont les sites qui regroupent a priori les conditions les plus favorables à l'établissement des processus de biodétérioration. En effet, les résultats obtenus montrent que les échantillons exposés dans ces sites sont ceux qui révèlent les biocolonisations les plus importantes (environ 120000 UFC/cm²). La chimie variée des effluents qui y transitent (eaux domestiques, eaux industrielles, eaux usées, eaux pluviales) et les variations importantes de débit constituent des facteurs en cohérence avec ces résultats. Par exemple :

- les effluents rencontrés sur le site S1 sont un mélange d'eaux usées, industrielles, domestiques qui offrent une source de nutriments potentiels pour le développement bactérien. La succession de périodes calmes et orageuses permet la métabolisation d' H_2S par les BSR puis son dégagement dans la partie aérienne de la chambre. Cependant, les opérations bimensuelles de curage général de cette chambre perturbent manifestement l'activité métabolique de ces bactéries, compte tenu des densités de colonisations observées, plus faibles qu'attendues...
- pour le site S3, malgré les débits importants, on constate la plus grande formation de produits de biodétérioration (gypse). L'action des BSO pourrait être alors favorisée par :
 - des dépôts compacts en fond de canalisation constituant une zone anaérobie propice de développement des BSR, avec production d' H_2S ;
 - l'accumulation d' H_2S dans la partie aérienne confinée du profond regard d'accès au réseau, où sont exposés les échantillons.

En complément, les analyses MEB ont permis l'observation fréquente de biofilms à la surface des échantillons exposés sur ces sites (S1, S2u et S3). Ces biofilms deviennent plus matures et importants avec le temps, à partir de 6 mois d'exposition. De même, les produits secondaires de dégradation liés à l'activité métabolique des BSO (gypse, ettringite) sont détectés plus fréquemment, confirmant une activité bactérienne plus importante. Le gypse

devient d'ailleurs la phase majoritaire détectée à partir de 12 mois d'exposition (*cf.* Ch.III § 5.1).

A l'inverse, sur les sites S2p et S4, la calcite reste la phase majoritaire tout au long des 18 mois d'exposition.

5.4 Comparaison en fonction des ciments

5.4.1 Colonisation bactérienne

L'évolution de la densité de la population bactérienne au cours du temps, à la surface des différentes pâtes de ciment et sur les différents sites (UFC/cm²), est présentée Figure 103 pour la flore microbienne générale et Figure 104 pour les BSO. Ces figures reprennent aussi les chroniques météorologiques décrites précédemment (température moyenne journalière, pluviométrie journalière cumulée – Figure 102) afin d'établir d'éventuelles corrélations. Les traits (fins) reliant les différents points ne servent qu'à améliorer la lisibilité des graphiques et ne désignent en rien l'existence d'une quelconque évolution linéaire des colonisations bactériennes entre deux observations consécutives, ni que la population bactérienne n'ait pu évoluer dans ce laps de temps au-delà ou en deçà des valeurs ponctuelles mesurées. Par ailleurs, l'écart type associé aux mesures (5 boîtes de Pétri) montre parfois une assez forte dispersion autour de la moyenne, indiquant la difficulté de la caractérisation précise de ce paramètre (colonisation bactérienne).

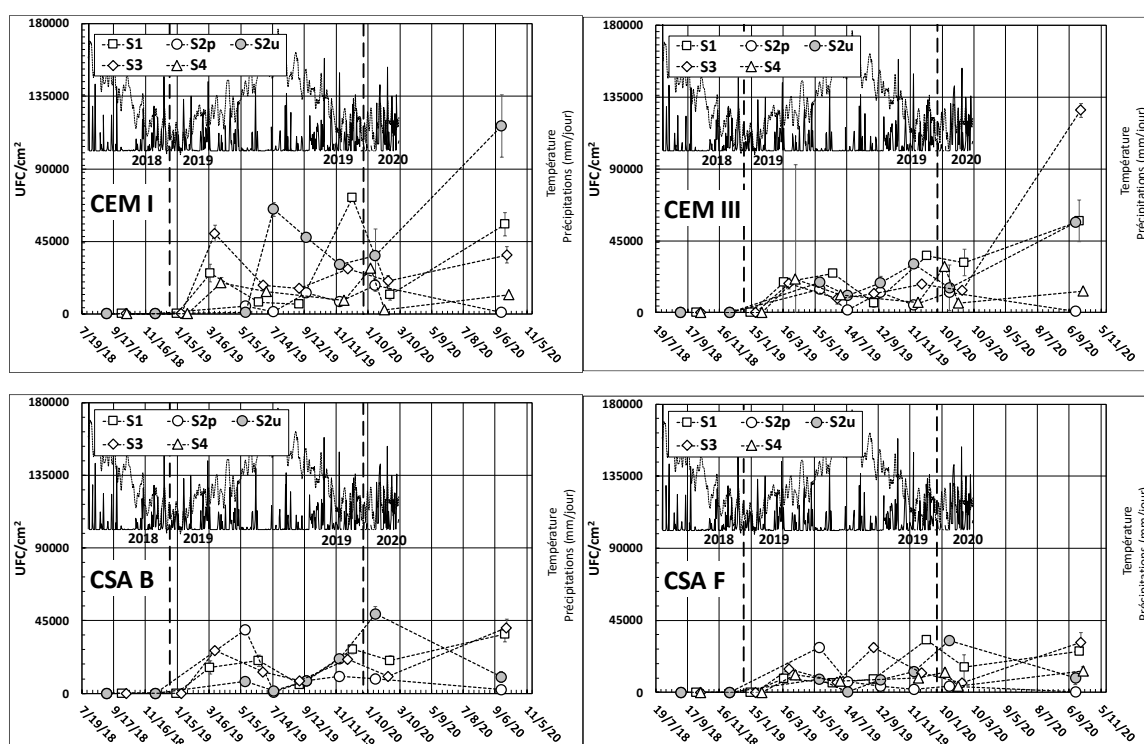


Figure 103 : Population bactérienne cultivable Milieu gélosé ordinaire MGO, en UFC (unité format colonie), pour les quatre nuances cimentaires et les cinq sites d'exposition

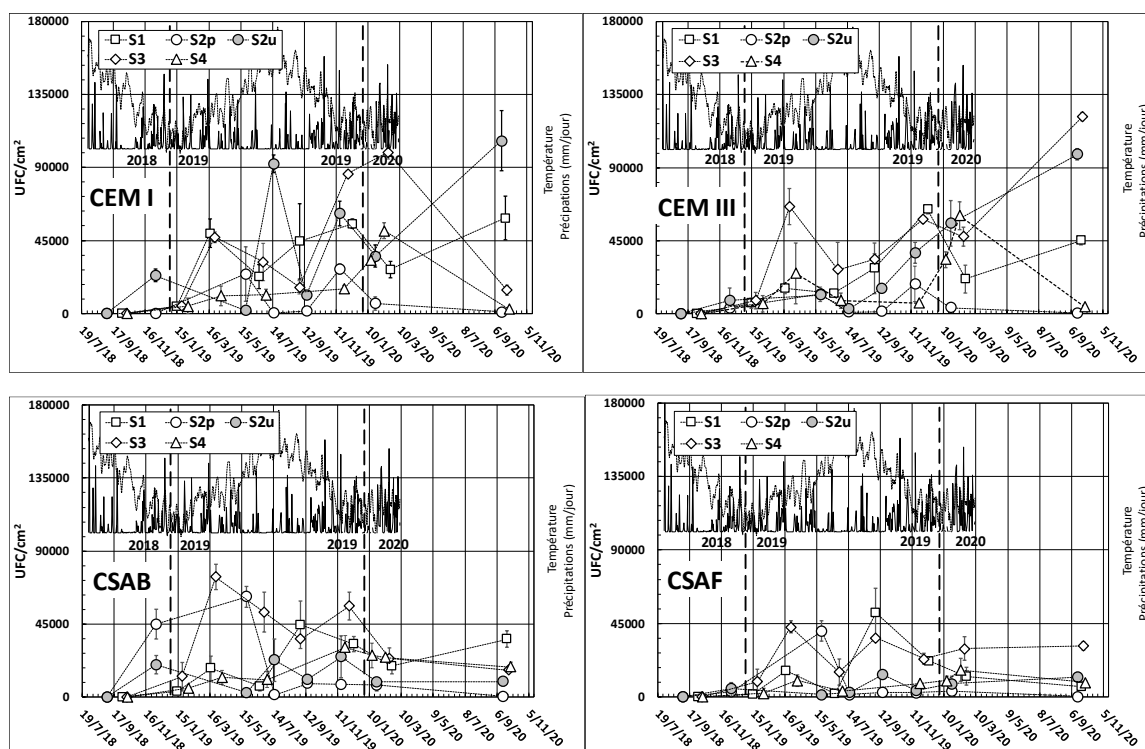


Figure 104 : Population bactérienne cultivable BSO, en UFC (unité format colonie), pour les quatre nuances cimentaires et les cinq sites d'exposition

Le milieu général regroupe l'ensemble des microorganismes de la flore bactérienne pouvant se développer dans un environnement donné. Le dénombrement de la flore générale à la surface des échantillons est un indicateur d'intérêt de la bioréceptivité du matériau support, sans informer sur les biodégradaions potentielles [Roux, 2008]. Comme attendu, les colonisations obtenues avec le milieu général sont généralement plus importantes que celles obtenues avec le milieu spécifique des BSO.

De façon globale, pour une même échéance de mesure, la densité de colonisation des différents échantillons est du même ordre de grandeur. Cependant le CSA F présente de façon quasi-systématique les colonisations les moins élevées. Selon la littérature, cette moindre biocolonisation peut s'expliquer par la formation d'un gel d'alumine (gibbsite) à la surface de ces échantillons à des pH compris entre 4 et 10 [Lambert *et al.*, 2008]. Ce gel d'alumine limiterait le développement microbien car il tamponne le pH aux alentours de 3 à 4 [Garciduenaa Pina et Cervantes, 1996].

Cependant, pour le site S3, la gibbsite est rarement détectée. La plus forte colonisation BSO enregistrée sur ce site, pouvant entraîner un pH inférieur à 4, serait alors à l'origine de sa dissolution.

A l'inverse, après une année d'exposition, les ciments CEMI et CEMIII présentent une biocolonisation *a priori* plus importante qu'aux mêmes échéances de l'année précédente. Ce constat pourrait être le signe de l'amorce d'une seconde phase de biodégradation de surface de ces ciments, favorable à un développement plus prononcé des BSO. Cette hypothèse ne peut cependant pas être confirmée par les observations MEB, la diffraction des rayons X, ni par essais mécaniques réalisés sur les mortiers.

5.4.2 Analyse de la minéralogie de surface : MEB/EDS, DRX

La minéralogie de la surface supérieure d'une des trois plaquettes prélevées périodiquement sur les sites et au laboratoire a été observée par MEB/EDS puis les phases cristallines ont été identifiées par DRX.

Au départ, avant leur exposition en milieux réels, les échantillons sains ont été analysés. En plus des phases hydratées habituelles, de la calcite a été détectée à la surface de tous les échantillons. Pour les CSA, subsistent aussi des phases non hydratées (Ye'elinite et mayenite).

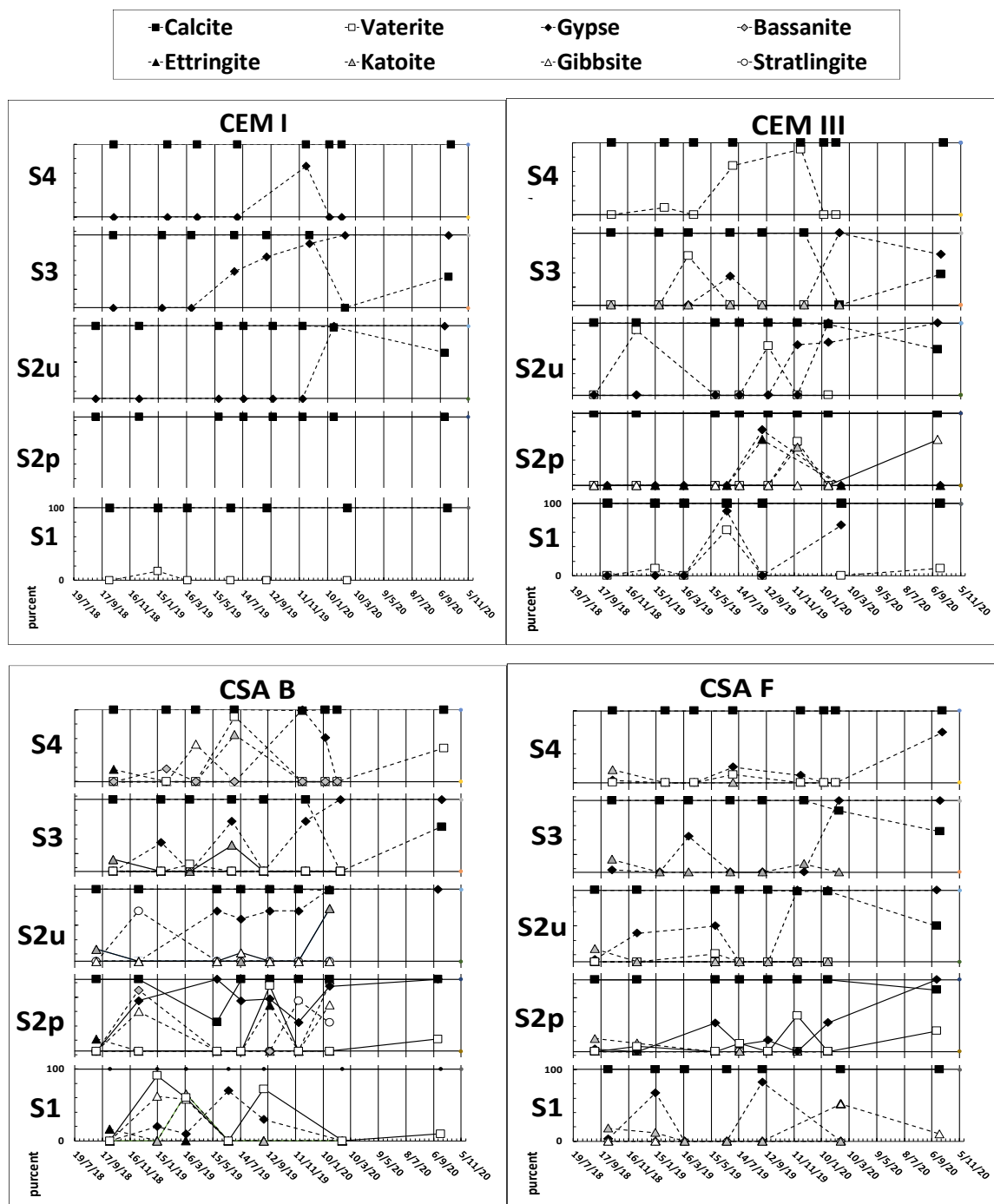
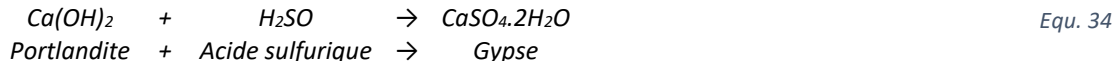
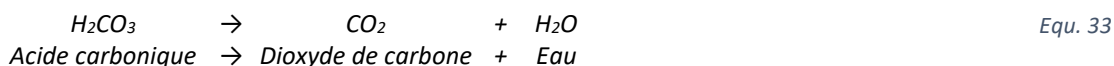
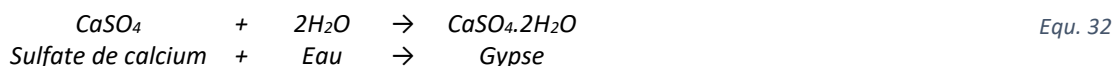
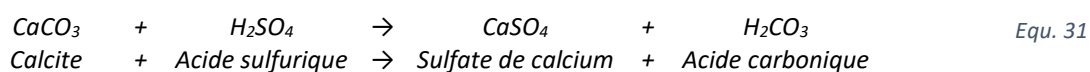


Figure 105 : Analyses DRX des 4 nuances cimentaires sur les 5 sites d'exposition pendant 12 mois

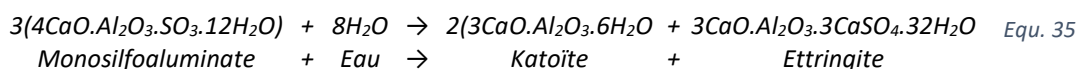
La Figure 105 montre l'évolution de la minéralogie de surface observée entre 2 mois et 18 mois d'exposition, pour les quatre nuances cimentaires et sur les quatre sites d'exposition

On peut noter que :

- Pour le CEM I, la calcite est presque le seul minéral détecté à toutes les échéances. Le gypse apparaît cependant après plusieurs mois d'exposition, au moins sur certains sites (12 mois pour S4, 16 mois pour S2u). Pour S3, cette phase apparaît vers 8 mois puis se développe jusqu'à devenir prépondérante vers 18 mois. Sa présence est attribuée à la réaction probable entre l'acide sulfurique produit par les bactéries (BSO) et la calcite présente en surface (Equ. 31, Equ. 32 et Equ. 33), voire aussi la Portlandite présente plus en profondeur (Equ. 34) ;



- Pour le CEM III, la calcite est également le minéral prédominant, sauf pour le site S3 à 18 mois où, comme pour le CEM I, le gypse devient majoritaire en surface. Cette phase (ou parfois la phase semi-hydratée ou Bassanite ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$)) est également apparue sur les autres sites, dans des proportions variables et évolutives, sauf pour S4 où elle est absente. Sur le site S2p, de l'ettringite a été détectée après 1 an d'exposition. Le gypse nécessaire à sa formation est bien présent (détecté) et l'aluminate de calcium hydraté est en principe présent dans ce type de ciment (C_3AH_6 , C_4AH_{12}). De la vatérite a également été détectée sur cette pâte de ciment et sur tous les sites. L'apparition de ce carbonate de calcium instable, souvent associé à une activité organique, peut être ici liée aussi à l'activité bactérienne [Herisson et al., 2013]. Enfin, la katoite ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) est apparue vers 16 mois sur le site S2p. Il pourrait résulter de la décomposition du monosulfoaluminate en katoite et ettringite (Equ. 35) [Trauchessec et al., 2015] ;



- Pour CSA B, la calcite (et la vaterite) est également le minéral prédominant, sauf pour le site S3 à 18 mois, où le gypse est à nouveau le minéral de surface majoritaire. Contrairement aux ciments Portland (CEM I et CEM III), le gypse et les autres phases hydratées apparaissent plus tôt et en quantités (relatives) importantes. Il s'agit de la gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$), de l'ettringite, de la bassanite et même aussi de la strätlingite ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), dont l'origine est à comparer avec la composition minéralogique de ce ciment CSA bélitique, formulé avec une quantité d'eau bien inférieure à la valeur stoechiométrique. L'hydratation de l'aluminate de calcium ou de la mayénite conduit à la formation de la katoite et de la gibbsite. La strätlingite ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) se forme lors de l'hydratation de la bélite (voire de l'alite) en présence de gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$). On peut supposer ici que ces hydrates se sont développés en surface au cours du temps, en fonction de l'hygrométrie plus ou moins favorable régnant au sein des réseaux. La présence de gypse en surface (résultant de l'action indirecte des bactéries BSO) participerait également à ces réactions ;
- Pour CSA F, un scénario comparable est proposé, mais avec une intensité plus faible et l'absence de strätlingite. La gibbsite est observée uniquement à 12 mois sur le site S1.

Notons enfin que l'évolution dans le temps ne suit pas une progression régulière (pour les ciments CSA notamment), mais est plutôt cyclique, en fonction des saisons, c'est-à-dire de l'intensité de l'activité bactérienne.

Il faut ici rappeler que des échantillons tests ayant subi une attaque directe à l'acide sulfurique en laboratoire ont montré la présence abondante et l'accumulation de gypse à leur surface (confirmation de la réaction entre l'acide sulfurique et les carbonates et hydrates de la matrice cimentaire).

6 Conclusion

Ce chapitre porte sur l'analyse des essais de biodétérioration des matériaux cimentaires réalisés dans le réseau d'assainissement urbain de la Métropole du Grand Nancy. Pour cela, des pâtes de ciment durcies de même porosité initiale, réalisées avec deux ciments au clinker Portland (CEM I et CEM III) et deux ciments sulfo-alumineux (CSA B et CSA F), ont été placées sur quatre sites différents du réseau pendant 18 mois. Un suivi du dénombrement bactérien (flore générale et sulfo-oxydante), de la minéralogie de surface et des observations MEB a été réalisé à intervalles bimensuels. Ces mesures montrent que ces différents ciments sont bioréceptifs à des niveaux assez comparables et que leur densité de biocolonisation est variable dans le temps. Le conditionnement rapide des surfaces (carbonatation) permet aux bactéries de s'établir sur les surfaces de ces matériaux et d'initier la formation d'un biofilm. Par la suite, des phases minérales secondaires sont détectées / observées en surface, principalement du gypse. Cette phase résulte de la réaction entre l'acide sulfurique sécrété par les bactéries sulfo-oxydantes et les phases constitutives de la matrice cimentaire. A noter qu'une deuxième phase de biocolonisation semble être initiée pour les ciments CEM I et CEM III. On constate en effet une augmentation de la densité de BSO après 18 mois d'exposition accompagnée d'une apparition plus importante du gypse et. Elle indiquerait alors une amorce de la biodétérioration de ces ciments. Le suivi des propriétés physiques des échantillons (porosité, propriétés de transfert, résistance) n'a pas apporté les informations escomptées. Cet écueil résulte en particulier de la difficulté de ces mesures sur les échantillons utilisés. D'autres méthodes de caractérisation plus sophistiquées devraient être envisagées pour ce type d'étude. L'analyse des résultats obtenus montre enfin que la quantité de phases ainsi formées durant les 18 mois d'exposition dépend moins de la nature même du ciment support que des conditions environnementales (température, précipitations, parfois intervention humaine), qui contrôlent la production de soufre liée à l'activité des bactéries sulfato-réductrices vivantes dans les effluents. De plus, la colonisation moins importante du CSA F par rapport aux autres nuances cimentaires (CEM I, CEM III et CSA B) peut s'expliquer par la formation de gibbsite qui joue un rôle de tampon pH en inhibant le développement bactérien à la surface de ces échantillons.

Conclusion générale et perspectives

1 Conclusion

Cette étude a pour but d'améliorer la connaissance des ciments sulfo-alumineux, liants bas carbone encore peu étudiés et qui ne font l'objet d'aucune norme française ou européenne. Elle vise ainsi à apporter des éléments d'informations sur la durabilité de ces matériaux, et plus particulièrement vis-à-vis des attaques bio-induites en milieux agressifs.

Pour ce faire, deux ciments au clinker Portland pris comme référence (CEM I, CEM III) et deux ciments sulfo-alumineux (CSA B et CSA F) ont d'abord été caractérisés et des matériaux cimentaires (pâtes de ciment de même porosité initiale et mortiers) ont été formulés. Ces échantillons ont été placés en laboratoire et *in situ* sur 4 sites différents du réseau d'assainissement de la Métropole du Grand Nancy pour une durée de 18 mois. Cette approche a permis d'observer et d'analyser le comportement du ciment sulfo-alumineux dans des environnements agressifs et l'impact de facteurs clés sur leur durabilité.

Sachant que l'activité métabolique des Bactéries Sulfo-Oxydantes (BSO) entraîne la sécrétion d'acide sulfurique, une mise en contact de pâtes de ciment sulfo-alumineux avec de l'acide sulfurique diversement dilué a été réalisée au laboratoire dans une première étape. Elle a permis d'identifier le gypse comme produit majoritaire de dégradation, comme pour les pâtes de ciment à base de clinker Portland étudiées parallèlement.

D'autres essais de laboratoire ont montré que les BSO n'étaient initialement pas présentes sur les échantillons étudiés, bien que ces matériaux ne soient pas stériles. Les BSO qui sont apparues par la suite sur sites réels dans les biofilms recouvrant les surfaces minérales étaient donc nécessairement issues de l'environnement (réseau d'assainissement).

Le dénombrement bactérien par culture (flore générale et flore sulfo-oxydante) et l'observation MEB des pâtes de ciment placées dans les différents sites ont montré une colonisation dès les premiers mois d'exposition. La densité de colonisation évolue par la suite en fonction notamment des conditions environnementales spécifiques aux différents sites et aux conditions climatiques extérieures (température, humidité), mais sans doute aussi au pH et à la présence d' H_2S (paramètres qui n'ont pu être quantifiés). Les échantillons fabriqués à partir du ciment CSA F sont généralement les moins colonisés. On suppose ici que la formation de gibbsite à leur surface (phase détectée) permet d'inhiber le développement bactérien en tamponnant la surface des échantillons à des pH environnant 4, ralentissant ainsi la succession bactérienne.

En fonction des sites d'exposition, certaines nuances cimentaires sont plus colonisées que d'autres. En effet, sur le site S1, CEM I, CEM III et CSA B sont les plus colonisés, et CSA F est le moins bioréceptif. En revanche pour le site S4, CSA B est le plus colonisé suivi de CEM I, de CEM III et de CSA F. Néanmoins, il ressort que ce sont les conditions environnementales qui influent plus sur la bioréceptivité des nuances cimentaires plutôt que la nuance cimentaire elle-même.

Les analyses minéralogiques de surfaces montrent tout d'abord la présence quasi-systématique de calcite, marqueur général du vieillissement des matériaux cimentaires (carbonatation principalement). Ensuite, des cristaux de soufre sont détectés en surface des matériaux, ce qui confirme, dans ces environnements, la mise en place du cycle du soufre initiant le processus de biodétérioration. La formation de gypse en surface des échantillons

apparaît alors. Au regard des environnements considérés, cette cristallisation ne peut être imputée qu'à l'activité métabolique des BSO et donc à la biodétérioration des phases cimentaires par réaction avec de l'acide sulfurique biogène. Au vu des résultats obtenus, on peut confirmer que la colonisation par les BSO est, elle aussi, plus influencée par les conditions environnementales et leurs évolutions que par la nuance cimentaire. Les conditions les plus favorables étant une température et une humidité élevées et une quantité suffisante d' H_2S .

Les mécanismes de biodétérioration des matériaux cimentaires à base de CSA constatés sur les sites d'exposition de cette étude suivent globalement les 4 étapes successives décrites dans la littérature pour les matériaux à base de clinker Portland :

- oxydation abiotique de l' H_2S en soufre élémentaire à la surface des échantillons après sa métabolisation par les BSR et son dégagement dans la partie aérienne ;
- utilisation par les BSO des composés soufrés comme nutriments et leur oxydation en acide sulfurique ;
- réaction entre l'acide sulfurique métabolisé par les BSO et les hydrates de la matrice cimentaire pour former des produits de dégradation expansifs tels que le gypse et l'ettringite ;
- avancée du front de dégradation vers le cœur du matériau.

La biodétérioration des matériaux à base de ciment sulfo-alumineux répond à ces quatre étapes et conduit à la formation de gypse.

Les mortiers ont été exposés sur 2 sites pendant 18 mois. Bien que le processus de biodétérioration ait pu être précisé, les essais menés sur cette période d'exposition en milieu réel ne permettent cependant pas de conclure sur l'évolution de la résistance mécanique des matériaux cimentaires à base de ciment sulfo-alumineux. Les mortiers visant à évaluer cette propriété de structure ont un rapport volume / surface trop élevé pour discriminer l'effet d'une biodétérioration initiée par la surface sur cette échelle de temps.

2 Perspectives

Ainsi, pour compléter cette étude sur la durabilité des ciments sulfo-alumineux dans les réseaux d'assainissement, un pas important serait franchi en exposant les échantillons pour une durée bien plus longue sur le ou les sites les plus « agressifs » révélés par cette étude (S2 et S3). Une augmentation de la durée d'exposition permettrait à la fois de mettre en évidence l'évolution des propriétés structurales (résistances mécaniques) de mortiers, voire de bétons, et également d'avoir une vision plus claire sur les vitesses de déplacement du front de biodétérioration. De plus cela permettrait de vérifier si le gypse est un produit de biodégradation transitoire ou final des matériaux à base de ciment sulfo-alumineux. Il serait également nécessaire d'effectuer un suivi des paramètres clés n'ayant pas pu être relevés dans le cadre de cette étude (pH, concentration en H_2S , tension de vapeur d'eau...).

Une des hypothèses formulées en conclusion de cette étude est le potentiel amorçage d'une seconde phase de biodétérioration pour les ciments à base de clinker Portland après 18 mois d'exposition. Cette hypothèse pourrait être confirmée ou infirmée par des essais de caractérisation appropriés et aussi à travers des analyses de biologie moléculaire et de séquençage d'ADN. En effet, cette nouvelle phase pourrait être caractérisée par le développement des espèces de BSO acidophiles à la surface des échantillons.

Parallèlement, une étude de laboratoire plus complète permettrait de mieux mettre en évidence le caractère potentiellement délétère de la formation du gypse pour les matériaux à base de CSA. Reconnu comme produit(s) de réaction expansif(s) pour les matériaux à base de clinker Portland, la formation de gypse (et d'ettringite) engendre notamment l'apparition de fissures. Il s'agirait alors de vérifier si les conséquences de cette pathologie existent aussi pour les CSA.

La maîtrise de l'ensemble des paramètres d'essai permettrait un meilleur contrôle expérimental dans l'objectif de caractériser les évolutions des propriétés de transferts hydriques, en évitant au maximum les artefacts de mesures. De même, les essais de porosité et de capillarité pour suivre l'évolution de la microstructure pourraient être complétés par des méthodes alternatives plus sophistiquées et adaptées à ce type de matériau (tomographie, porosimétrie par intrusion de mercure...).

Références bibliographiques

- [Abibi et al., 2013] Abibi M L., Lamdouar N., Iraqi L., Abdelaali M., Alaoui A. ; Etude d'un liant à base de plâtre et de clinker sulfoalumineux ; EDP Sciences ; International Congress on Materials et Structural Stability ; Rabat ; Maroc ; 2013.
- [Alexander et al., 2010] Alexander M. G., Fourie C.; Performance of sewer pipe concrete mixtures with Portland and Calcium Aluminate cements subject to mineral and biogenic acid attack; Materials and Structures ; 44 (1) ; p.313-330 ; 2010.
- [Alexandre et al., 1988] Alexandre J., Sébilleau J-L. ; Le laitier de haut fourneau : élaboration, traitements, propriétés, emplois ; CTPL; Paris; France; 340 p.; 1988.
- [Aspdin, 1824] Aspdin J.; An improvement in the mode of producing an artificial stone; British Patent n°5022; 1824.
- [Beloin, 2009] Beloin C. ; Formation des biofilms chez E. coli: « les dessous de la vie sur les surfaces » ; Ecole thématique CNRS ; Microbiologie et physico-chimie des biofilms ; 2009.
- [Bendoudjema et al., 2016] Bendoudjema F., Darquennes A., Molinaro H., Malbois M. ; Effet du séchage sur le comportement du béton ; Université Paris- Saclay ; 2016.
- [Berger, 2009] Berger S. ; Etude des potentialités des ciments sulfoalumineux bélitiques pour le conditionnement du zinc, de l'hydratation à la durabilité ; Thèse de doctorat ; spécialité Molécules et Matière condensée ; Université Lille 1 Sciences et Technologies ; 325 p.; 2009.
- [Berger et al., 2011] Berger S., Cau Dit Coumes C., Le Bescop P., Damidot D.; Stabilization of ZnCl₂-containing wastes using calcium sulfoaluminate cement: Cement hydration, strength development and volume stability; Journal Hazard. Materials ; 194 ; p.256-267 ; 2011.
- [Blondelot et al., 2010] Blondelot S., Taché G. ; Comportement des bétons en contact avec des milieux contenant des micro-organismes ; Cas particulier du mécanisme d'attaque des bétons dans les réseaux d'assainissement ; Matériaux et Techniques ; 98 (1) ; p.19-29 ; 2010.
- [Boher, 2012] Boher C. ; 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 CEM V ; Thèse de doctorat ; Spécialité Génie-Civil ; Université de Toulouse ; 198 p. ; 2012.
- [Bordy, 2016] Bordy A. ; Influence des conditions thermo-hydriques de conservation sur l'hydratation de matériaux cimentaires à base d'une fine recyclée ; Thèse de doctorat ; spécialité Génie-Civil ; Université de Cergy-Pontoise ; 156 p. ; 2016.
- [Bourdoiseau, 2011] Bourdoiseau J A. ; Rôle des espèces sulfures sur le comportement d'un acier non allié en milieu de stockage des déchets radioactifs de type C : interaction sulfures / produits de corrosion ; Thèse de doctorat ; Spécialité Sciences des Matériaux ; Université de la Rochelle ; 170 p. ; 2011.
- [Bucher et al., 2017] Bucher R., Vidal T., Sellier A., Verdier J. ; Effet du séchage sur les propriétés mécaniques des matériaux cimentaires ; 23ème Congrès Français de Mécanique ; Université de Toulouse ; 2017.
- [Bur, 2012] Bur N. ; Etude des caractéristiques physico-chimiques de nouveaux bétons éco-respectueux pour leur résistance à l'environnement dans le cadre du développement durable ; Thèse de doctorat ; Spécialité Matériaux ; Université de Strasbourg ; 222 p. ; 2012.
- [Bur et al., 2010] Bur N., Roux S., Delmas L., Géraud Y., Feugeas F. ; Porosité des mortiers et bioréceptivité ; Matériaux & Techniques 98(1) ; p.31–40 ; 2010.
- [Cherif, 2018] Cherif R.; Etude de l'effet de la composition de la solution interstitielle des matériaux cimentaires sur les interactions multi-espèces lors des transferts de chlorures ; Thèse de doctorat ; Spécialité Génie-Civil ; Université de la Rochelle ; 181 p. ; 2018.
- [Collier et al., 2008] Collier N C., Sharp J H., Milestone N B., Hill J., Godfrey I H.; The influence of water removal techniques on the composition and microstructure of hardened cement pastes; Cement and Concrete Research ; 38 (6); p.737-744 ; 2008.

- [Cwalina, 2008] Cwalina B. ; Biodeterioration of concrete ; Faculty of Environmental and Energy; The Silesian University of Technology; Konarskiego 18A; 44-100 Gliwice; Poland; 2008.
- [Dalod, 2015] Dalod E. ; Influence de la composition chimique de mortiers sur leur biodétérioration par les algues ; Thèse de doctorat ; spécialité Génie des Procédés ; École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne ; 228 p. ; 2015.
- [De Belie, 2010] De Belie N.; Microorganisms versus stony materials: a love–hate relationship ; Materials and Structures, 43 ; p.1191-1202; 2010.
- [De Belie et al., 2004] De Belie N., Monteny J., Beeldans A., Vlincke E., Van Gemert D., Verstaete W.; Experimental research and prediction of the effect of chemical and biogenic sulfuric acid on different types of commercially produced concrete sewer pipes; Cement and Concrete Research; 34 (12); p.2223-2236; 2004.
- [Delmas, 2006] Delmas L. ; La porosité des bétons : Influence de la formulation et de la cure sur la porosité de peau des bétons ; Projet de Fins d’Etudes ; Institut National des Sciences Appliquées ; 78 p. ; 2006.
- [Département Saône et Loire, 2001] Département Saône et Loire ; Contrôle des branchements au réseau d’assainissement collectif ; 14 p. ; 2001. https://www.saoneetloire71.fr/fileadmin/Que_peut-on_faire_pour_vous_/Vous_etes_une_collectivite/Assainissement_collectif/11_plaquette_controleBranchements_mai14_01.pdf.
- [Desbois, 2009] Desbois T. ; Stabilité et durabilité des hydrates du système clinker sulfoalumineux – gypse ; Thèse de doctorat ; spécialité Matériaux et structures en mécanique ; Ecole des Ponts ParisTech ; 236 p. ; 2009.
- [Divet et al., 2006] Divet L., Le Roy R., Van Rompaey G.; Hydratation des laitiers de haut fourneau; Rapport LCPC; 2006.
- [Dupont, 2005] Dupont M I.; Microbiology in understanding microbial corrosion phenomena: an example: a study of the inter-influence between sulphurogenic flora and cathode protection; Enabling brief to lead research; University of Science and Technology of Lille; 106 p. ; 2005.
- [Dyer, 2017] Dyer T.; Biodeterioration of concrete; University of Dundee; Division of Civil Engineering Dundee; Scotland; UK; CRC Press; 287 p. ; 2017.
- [Falkiewicz-Dulik et al., 2015] Falkiewicz-Dulik M., Janda K., Wypych G.; Handbook of Biodegradation; Biodeterioration and Biostabilization 2 nd Edition published by ChemTec Publishing; Canada; 2015.
- [Fascicule 70-1, 2019] Fascicule 70-1. ; Fourniture, pose et réhabilitation de canalisations d’eaux à écoulement à surface libre ; Cahier des clauses techniques générales applicables aux marchés publics de travaux de génie-civil ; 2019.
- [Flemming et al., 1991] Flemming H C. ; Biofilms a particular form of microbial life ; Biofouling and corrosion in industrial water systems ; H.C.a.G. Flemming G.G ; Springer : Heidelberg ; p.1-9 ; 1991.
- [Foorginezhad et al., 2021] Foorginezhad S., Mohseni-Dargah M., Firoozirad K., Aryai V., Razmjou A., Abbassi R., Garaniya V., Beheshti A., Asadnia M.; Recent advances in sensing and assessment of corrosion in sewage pipelines; Process Safety and Environmental Protection; 147; p.192-213; 2021.
- [Gagné et al., 1993] Gagné R.; Aïtcin P C. ; Superplasticizers for durable concrete ; Comptes rendus de la conférence internationale sur la durabilité du béton ; Monterrey ; Mexique ; p.200-217 ; 1993.
- [Gartner, 2004] Gartner E.; Industrially interesting approaches to « low-CO2 » cements; Cement and Concrete Research; 34 (9); p.1489-1498; 2004.
- [Ghamraoui, 2012] Ghamraoui B. ; Etude d’un système d’identification de matériaux par diffraction de rayons X à partir d’acquisitions spectrométriques multi pixels ; Thèse de doctorat ; Spécialité STIC santé ; INSA de Lyon ; 155 p. ; 2012.
- [Giannantonio et al., 2009] Giannantonio D., Kurth J., Kurtis K., Sobecky P.; Effects of concrete properties and nutrients on fungal colonization and fouling; International Biodeterioration & Biodegradation; 63 (3); p.252–259; 2009.

- [Gimet-Bréart, 2001] Gimet-Bréart N. ; Description des évolutions physico-chimiques d'un ciment alumineux du jeune âge et au cours de son vieillissement : caractérisation ultrasonore in-situ en mode infini et en réflexion ; Thèse de doctorat ; Spécialité Matériaux Céramiques et Traitements de Surface ; Université de Limoges ; 232 p. ; 2001.
- [Girardi et al., 2010] Girardi F., Vaona W., Di Maggio R.; Resistance of different types of concretes to cyclic sulphuric acid and sodium sulfate attack; Cement and Concrete Composites ; 32 ; p.595-602 ; 2010.
- [Glasser et Zhang, 2001] Glasser F P., Zhang L.; High-performance cement matrices based on calcium sulfoaluminate-belite compositions; Cement and Concrete Research; 31(12); p.1881-1886; 2001.
- [Grand Nancy, 2009] Grand Nancy, règlement Assainissement ; Pôle Services Urbains ; 2009. https://www.esseylesnancy.fr/sites/all/files/documents/fichiers/reglement_assainissement-2009_1.pdf.
- [Grandclerc, 2017] Grandclerc A. ; Compréhension des mécanismes de biodétérioration des matériaux cimentaires dans les réseaux d'assainissement : étude expérimentale et modélisation ; Thèse de doctorat ; Projet FUI DURANET ; Université Paris-Est ; 394 p. ; 2017.
- [Gu et al., 1998] Gu J-D., Ford E T., Berke N S., Mitchell R.; Biodeterioration of concrete by the fungus Fusarium; International Biodeterioration and Biodegradation; 41(2); p.101-109; 1998.
- [Gübner, 1998] Gübner R.J.; Biofilms and accelerated low-water corrosion of carbon steel piling in tidal waters; PhD thesis; University of Portsmouth; p.215-220; 1998.
- [Guéguen-Minerbe et al., 2012] Guéguen-Minerbe M., Herisson J., Taquet P., Chaussadent T. ; Impact de la matrice cimentaire sur le développement de biofilms dans les réseaux d'assainissement ; Cahiers de l'ASEES, 17 ; p.1-5 ; 2012.
- [Guillite et al., 1995] Guillite O., Dreeesen R.; Laboratory chamber studies and petrographical analysis as bioreceptivity assessment tools of building materials; Science of The Total Environment; The Deterioration of Monuments; 167 (1-3); p.365-374; 1995.
- [Guillitte, 1995] Guillitte O.; Bioreceptivity: a new concept for building ecology studies; Science of The Total Environment; 167(1-3): p.215-220; 1995.
- [Hajj Chehade, 2010] Hajj Chehade M. ; Biodétérioration de bétons armés par Acidithiobacillus thiooxidans ; Thèse de doctorat ; Spécialité Géosciences ; Université de Lille 1 ; 210 p. ; 2010.
- [Hayek et al., 2020] Hayek M., Salgues M., Habouzit F., Bayle S., Souche J-C., De Weerd K., Pioch S. ; L'influence de la carbonatation sur la biocolonisation de matériaux cimentaires dans le milieu marin ; Matériaux et Techniques ; 108 ; 202 p. ; 2020.
- [Herisson, 2012] Herisson J. ; Biodétérioration des matériaux cimentaires dans les ouvrages d'assainissement- Etude comparative du ciment d'aluminate de calcium et du ciment Portland ; Thèse de doctorat ; spécialité Structures et Matériaux ; Université Paris-Est ; 280 p. ; 2012.
- [Hofmann et al., 1997] Hofmann F J., et al.; Concrete with grater resistance to acid and to biogenic sulfuric acid corrosion; Offprint from Betonwerk+Fertigteile-Technik ; 4 ; p.1-8 ; 1997.
- [Isgor et al., 2004] Isgor B O., Razaqpur G.A.; Finite element modelling of coupled heat transfert, moisture transport and carbonation processes in concrete structures; Cement and Concrete Composites; 26 (1); p.57-73; 2004.
- [Johannesson et al., 2001] Johannesson B., Utgenannt P. ; Microstructural changes caused by carbonation of cement mortar ; Cement and Concrete Research; 31(6); p.925-931; 2001.
- [Jorand, 2009] Jorand F. ; Structures et fonctions de la cellule bactérienne : les enveloppes ; Ecole thématique CNRS ; Microbiologie et physico-chimie des biofilms ; 2009.
- [Joseph et al., 2012] Joseph A P., Keller J., Bustamante H, Bond P L.; Surface neutralisation and H₂S oxidation at early stages of sewer corrosion: Influence of temperature, relative humidity and H₂S concentration; Water Research, 46 (13) ; p.4235-4245 ; 2012.

- [Kleib, 2018] Kleib J. ; Ecoconception des ciments : synthèse, hydratation et durabilité ; Thèse de doctorat ; spécialité Génie-Civil ; IMT Lille Douai et Université Libanaise ; 152 p. ; 2018.
- [Klein et Troxell, 1958] Klein A., Troxell G E.; Studies of calcium sulfoaluminate admixtures for expansive cements; Proceedings – American Society for Testing Materials; 58; p.986-1008; 1958.
- [Kuryatnyk, 2007] Kuryatnyk T. ; Insensibilisation à l’eau des mélanges à base de sulfate de calcium par ajout de clinker sulfo-alumineux ; Thèse de doctorat ; Spécialité Génie-Civil ; Institut National des Sciences Appliquées de Lyon ; p.36-38 ; 2007.
- [Lafuma, 1954] Lafuma H.; Expansive cements; Proceedings of the third International Symposium on the Chemistry; London UK; Cement and Concrete Association; p.581-596; 1954.
- [LEA’S, 2003] LEA’S Chemistry of Cement and Concrete; Fourth Edition; ELSEVIER; Ed. Peter Hewlett; London; 2003.
- [Leeman et al., 2010] Leemann A., Lothenbach B., Siegrist H., Hoffmann C.; Influence of water hardness on concrete surface deterioration caused by nitrifying biofilms in wastewater treatment plants; International Biodeterioration & Biodegradation 64(6); p.489–498; 2010a.
- [Leventis et al., 2000] Leventis A., Verganelakis D.A., Halse M.R. et al. ; Capillary Imbibition and Pore Characterisation in Cement Pastes; Transport in Porous Media ; 39 ; p.143–157 ; 2000.
- [Lewi et al., 2020] Lewi J., Minerbe M G, Mailler R., Lavigne M P., Nour I., Meche P., Azimi S., Rocher V., Chaussedent T. ; Détérioration des matériaux cimentaires dans les ouvrages de nitrification des stations d’épuration ; Matériaux et Techniques ; 108 (3) ; 8 p. ; 2020.
- [Li et al., 2019] Li W., Zheng T., Ma Y., Liu J. ; Current status and future prospects of sewer biofilms: Their structure, influencing factors, and substance transformations ; Science of the Total Environment ; 695 ; p.133815 ; 2019.
- [Little et al., 2020] Little B J., Blackwood D J., Hinks J., Lauro F M., Marsili E., Okamoto A., Rice S A., Wade S A., Flemming H-C. ; Microbially influenced corrosion—Any progress? ; Corrosion Science; 170; p.108641; 2020.
- [Little, 2007] Little B.; Microbiologically influenced corrosion; Wiley-Interscience; A John Wiley and Sons; Inc; Hoboken; New Jersey; 2007.
- [Lors et al., 2018] Lors C., Aube J., Guyoneaud R., Vandenbulcke F., Damidot D. ; Biodétérioration of mortars exposed to sewers in relation to microbial diversity of biofilms formed on the mortars surface ; International Biodeterioration et Biodegradation ; 130 ; p.23-31 ; 2018.
- [Lors et al., 2009] Lors C., Chehade M H., Damidot D., pH variations during growth of *Acidithiobacillus thiooxidans* in buffered media designed for an assay to evaluate concrete biodétérioration; International Biodeterioration & Biodegradation; 63 (7); p.880-883; 2009.
- [Lors et al., 2016] Lors C., Feugeas F., Roux S., Tribollet B. ; Interactions matériaux – microorganismes. Bétons et métaux plus résistants à la biodétérioration ; EDP Sciences ; 2016.
- [Lors et al., 2017] Lors C., Miokono E D H., Damidot D. ; Interactions between *Halothiobacillus neopolitanus* and mortars : Comparison of the biodeterioration between Portland cement and calcium aluminate cement ; International Biodeterioration et Biodegradation ; 121 ; p.19-25 ; 2017.
- [Ma Guadalupe et al., 2010] Ma Guadalupe D G-P., Bielefeldt A., Ovtchinnikov S., Hernandez M., Silverstein J.; Biogenic sulfuric acid attack on different types of commercially produced concrete sewer pipes; Cement and Concrete Research ; 40 (2) ; p.293-301 ; 2010.
- [Macias et al., 1996] Macias A., Kindness A., Glasser F P.; Corrosion behaviour of steel in high alumina cement mortar at 5, 25 and 55°C : chemical and physical factors; Journal of Materials and Science; 31; p.2279 – 2289; 1996.
- [Magot et al., 1998] Magot M., C Lemaitre., N Perbère., and D Festy. ; Introduction à la microbiologie des bactéries ; Biodétérioration des matériaux ; EDP Sciences: Les Ulis ; p.27-46 ; 1998.

- [Magot et al., 2008] Magot M., Fritz-Feugeas F., Cornet A., Tribollet B. ; Micro-organismes et métabolisme, Biodétérioration des matériaux, Action des micro-organismes de l'échelle nanométrique à l'échelle macroscopique ; Chapitre IV ; Ellipses Marketing ; p.45-58 ; 2008.
- [Malhautier, 2018] Malhautier L. ; Biodétérioration et Entretien des Ouvrages ; Interaction des ouvrages avec leur environnement ; Le milieu maritime ; p.187 ; 2018.
- [Michel, 2009] Michel M. ; Accélération de ciment au laitier par du ciment sulfo-alumineux ; Thèse de doctorat ; spécialité Génie-Civil ; Institut National des Sciences Appliquées de Lyon ; 280 p. ; 2009.
- [Monteny et al., 2001] Monteny.J., De Belie N., Vincke E., Verstraete W., Taerwe L. ; Chemical and microbiological tests to stimulate sulfuric acid corrosion of polymer-modified concrete; Cement and Concrete Research; 31 (9); p.1359-1365; 2001.
- [Mounanga, 2013] Mounanga P. ; Étude expérimentale du comportement de pâtes de ciment au très jeune âge: hydratation, retraits, propriétés thermophysiques ; Thèse de doctorat ; Spécialité Génie-Civil ; Université de Nantes ; 2013.
- [Namouniara, 2015] Namouniara K D. ; étude expérimentale de la diffusion du CO₂ et des cinétiques de carbonatation de matériaux cimentaires à faible dosage en clinker ; Thèse de doctorat ; Spécialité Génie-Civil ; Université de la Rochelle ; 184 p. ; 2015.
- [Neu et al., 2009] Neu T R., Lawrence J R., Moran A., Brennan P., Holst O., Von Itstein.; Extracellular polymeric substances in microbial biofilms; Microbial glycobiology: Structures, relevance end applications, Elsevier; p.735-758; 2009.
- [NF EN 10008, 2003] NF EN 1008 ; Eau de gâchage pour bétons – Spécifications d'échantillonnage, d'essais et d'évaluation de l'aptitude à l'emploi, y compris les eaux des processus de l'industrie du béton, telle que l'eau de gâchage pour béton ; Norme française ; AFNOR ; p.1-19 ; 2003.
- [NF EN 15309, 2007] NF EN 15309 ; Caractérisation des déchets du sol – Détermination de la composition élémentaire par fluorescence X ; Norme française ; AFNOR ; 2007.
- [NF EN 15804/CN, 2016] NF EN 15804/CN ; Contribution des ouvrages de construction au développement durable - Déclarations environnementales sur les produits - Règles régissant les catégories de produits de construction - Complément national à la NF EN 15804+A1 ; Norme française ; AFNOR ; 2016.
- [NF EN 15804+A1, 2014] NF EN 15804+A1 ; Contribution des ouvrages de construction au développement durable - Déclarations environnementales sur les produits - Règles régissant les catégories de produits de construction ; Norme française ; AFNOR ; 2014.
- [NF EN 196-1, 2016] NF EN 196-1 ; Méthodes d'essais des ciments. Partie 1 : Détermination des résistances mécaniques ; Norme française ; AFNOR ; 2016.
- [NF EN 196-3, 2017] NF EN 196-3 ; Méthodes d'essai des ciments - Partie 3 : détermination du temps de prise et de la stabilité ; Norme française ; AFNOR ; 2017.
- [NF EN 196-6, 2018] NF EN 196-6 ; Méthodes d'essai des ciments – Détermination de la finesse ; Norme française ; AFNOR ; 2018.
- [NF EN 197-1, 2012] NF EN 197-1 ; Ciment Partie 1 : Composition, spécifications et critères de conformité des ciments courants ; Norme française ; AFNOR ; 2012.
- [NF EN 206/CN, 2014] NF EN 206/CN ; Béton- Spécification, performance, production et conformité-Complément national à la norme NF EN 206, Norme française ; AFNOR ; 2014.
- [NF EN 476, 2011] NF EN 476 ; Exigences générales pour les composants utilisés pour les branchements et les collecteurs d'assainissement, Norme française ; AFNOR ; 2011.
- [NF EN 480-5, 2006] NF EN 480-5 ; Adjuvants pour béton, mortier et coulis. Méthodes d'essais. Partie 5 : Détermination de l'absorption capillaire ; Norme française ; AFNOR ; 2006.

- [NF EN 934-2, 2012] NF EN 934-2, Adjuvants pour bétons, mortier et coulis – Partie 2: adjuvants pour béton – Définitions, exigences, conformité, marquage et étiquetage, Norme française ; AFNOR ; 2012.
- [NF P18-459, 2010] NF -459 ; Béton-Essais pour béton durci-Essai de porosité et de masse volumique ; Norme française ; AFNOR ; 2010.
- [Ngala et al., 1997] Ngala V T., Page C L.; Effects of carbonation on pore structure and diffusional properties of hydrated cement pastes; Cement and Concrete Research; 27 (7); p.995-1007; 1997.
- [Nguyen, 2009] Nguyen M. ; Modélisation des couplages entre hydratation et dessiccation des matériaux cimentaires à l'issue du décoffrage. Etude de la dégradation des propriétés de transfert ; Thèse de doctorat ; spécialité Matériaux et Structures ; Ecole Nationale des Ponts et Chaussées ; 262 p. ; 2009.
- [Noeiaghahi et al., 2017] Noeiaghahi T., Mukherjee A., Dhami N., Chae S-R. ; Biogenic deterioration of concrete and its mitigation technologies; Construction and Building Materials; 149; p.575-586; 2017.
- [Ollivier et al., 2008] Ollivier J P., Vichot A. ; Durabilité des bétons ; Presses des ponts ; 2008.
- [Ouili, 1994] Ouili A. ; Contribution à l'activation alcaline des laitiers de hauts fourneaux ; Thèse de doctorat ; Spécialité Génie-Civil ; Université de Lyon ; 1994.
- [Paqueton et Ruste, 2006] Paqueton H., Ruste J. ; Microscopie électronique à balayage Principe et équipement. ; Techniques de l'ingénieur ; Analyse et caractérisation ; TA1 : p.865v2.1-16 ; 2006.
- [Parker et Prisk, 1953] Parker C U., Prisk J.; The oxidation of inorganic compounds of sulphur by various sulphur bacteria; Microbiology; 8 (3); 1953.
- [Parker, 1945] Parker C.; The corrosion of concrete, Isolation of species of bacterium associated with the corrosion of concrete exposed to atmospheres containing hydrogen sulfide; Australian Journal Experimental Biology Medical Science; 23; p.81-90; 1945.
- [Plassais, 2003] Plassais A. ; Nanoporosité, texture et propriétés mécaniques de pâtes de ciments ; Thèse de doctorat ; Spécialité Physique et Chimie des matériaux ; Université Paris 6 ; 167 p. ; 2003.
- [Popescu et al., 2003] Popescu C D., Muntean M., Sharp J H.; Industrial trial production of low energy belite cement; Cement and Concrete Composites ; 25 (7): pages 689-693, 2003.
- [Quillin, 2001] Quillin K.; Performance of belite-sulfoaluminate cements; Cement and Concrete Research; 31 (9); p.1341-1349; 2001.
- [Rabehi et al., 2013] Rabehi M., Mezghiche B., Guettala S.; Correlation between initial absorption of the cover concrete, the compressive strength and carbonation depth; Construction and Building Materials ; 45 ; p.123-129 ; 2013.
- [Ragon, 2011] Ragon M.; Diversité et processus de colonisation microbienne sur des substrats minéraux; Thèse de doctorat; Spécialité Ecologie microbienne; Université Paris-Sud XI; 213 p.; 2011.
- [Roberts et al., 2002] Roberts D J., Nica D., Zuo G., Davis J L.; Quantifying microbially induced deterioration of concrete: initial studies; International Biodeterioration and Biodegradation; 49 (4); p.227-234; 2002.
- [Rochex, 2002] Rochex A. ; Effet des conditions environnementales sur la formation des biofilms : Application à l'industrie papetière ; Thèse de doctorat ; Spécialité Génie des procédés industriels ; Université de Compiègne ; 219 p. ; 2002.
- [Rousset Tournier, 2001] Rousset Tournier B. ; Transferts par capillarité et évaporation dans des roches – rôle des structures de porosité ; Thèse de doctorat ; Spécialité Pétrophysique ; Université Louis Pasteur – Strasbourg I ; 305 p. ; 2001.
- [Roux, 2008] Roux S. ; Evaluation des risques de biodégradation des bétons en contact avec une eau douce naturelle ; Thèse de doctorat ; spécialité Sciences et Technologies Industrielles ; Laboratoire de Génie de la Conception ; Université Louis Pasteur-Strasbourg I ; 222 p. ; 2008.

- [Roux et al., 2008] Roux S., et al.; Determination of paper filler Z-distribution by low vacuum SEM and EDX; *Journal of Microscopy*; 229; p.44-59; 2008.
- [Roux et al., 2006] Roux S., Feugeas F., Cornet A. ; Altération des pâtes de ciment par colonisation bactérienne ; *Matériaux et Techniques*; 94; p.495-506; 2006.
- [Stephant, 2015] Stephant S. ; Etude de l'influence de l'hydratation des laitiers sur les propriétés de transfert gazeux dans les matériaux cimentaires ; Thèse de doctorat ; Spécialité Chimie – Physique ; Université de Bourgogne ; 221 p. ; 2015.
- [Taché, 1998] Taché G. ; Corrosion bactérienne des bétons ; *Biodétérioration des matériaux* ; E. Sciences ; EDP Sciences ; p.115-126, 1998.
- [Thiery, 2005] Thiery M. ; Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires. Prise en compte des effets cinétiques et des modifications microstructurales et hydriques ; Thèse de doctorat ; Spécialité Structures et Matériaux ; Ecole Nationale des Ponts et Chaussées ; 331 p. ; 2005.
- [Trauchessec, 2013] Trauchessec R. ; Mélanges de ciments sulfo-alumineux et Portland ; Thèse de doctorat ; Université de Lorraine ; 255 p. ; 2013.
- [Tulliani et al., 2002] Tulliani J-M., Montanaro L., Negro A., Collepardi M.; Sulfate attack of concrete building foundations induced by sewage waters; *Cement and Concrete Research*; 32(6); p.843-849; 2002.
- [Van Rompaey, 2006] Van Rompaey G. ; Etude de la réactivité des ciments riches en laitier, à basse température et à temps court, sans ajout chloruré ; Thèse de doctorat ; Faculté des Sciences – Faculté des Sciences Appliquées ; Université Libre de Bruxelles ; 452 p. ; 2006.
- [Vishniac et al., 1957] Vishniac W., Melvin S.; The Thiobacilli; *Bacteriological Reviews*; 21 (3); p.195-213; 1957.
- [Visser et al., 1997] Visser J M., Stefess G C., Robertson L A., Kuenen J G.; Thiobacillus sp. W5, the dominant autotroph oxidizing sulfide to sulfur in a reactor for aerobic treatment of sulfidic wastes; *Antonie Leeuwenhoek* ; 72 ; p.127–134 ; 1997.
- [Vu, 2011] Vu Tru N. ; Contribution à l'étude de la corrosion par carbonatation du béton armé : approche expérimentale et probaliste ; Thèse de doctorat ; Spécialité Génie-Civil ; Université de Toulouse ; 183 p. ; 2011.
- [Wang et al., 2020] Wang T., Wu K., Kan L., Wu M.; Current understanding on microbiologically induced corrosion of concrete in sewer structures: a review of the evaluation methods and mitigation measures; *Construction and Building Materials*; 247; p.118539; 2020.
- [Wiktor et al., 2010] Wiktor V., Grosseau P., Guyonnet R., Garcia-Diaz E., Lors C.; Accelerated weathering of cementitious matrix for the development of an accelerated laboratory test of biodétérioration; *Materials and Structures*; 44(3); p.623–640; 2010.
- [Winnefeld et al., 2010] Winnefeld F., Lothenbach B.; Hydratation of calcium sulfoaluminate cements- Experimental findings and thermodynamic modelling; *Cement and Concrete Research*; 40(8); p.1239-1247; 2010.
- [Wu et al., 2020] Wu M., Wng T., Wu K., Kan L.; Microbiologically induced corrosion of concrete in sewer structures: A review of the mechanisms and phenomena; *Construction and Building Materials*; 239; p.117813; 2020.
- [Ma, 2020] Ma X.; Expérience et étude numérique sur la dynamique de transfert d'humidité dans les matériaux cimentaires poreux à plusieurs échelles; Thèse de doctorat, Spécialité Phénomènes de transfert et Génie-Civil; Université Paris-Saclay; 183 p.; 2020.
- [Yang et al., 2005] Yang W., Vollertsen, J., Hvitved-Jacobsen T.; Anoxic sulphide oxidation in wastewater of sewer networks; *Water Science Technology*; 52(30); p.191 –199; 2005.
- [Yuan et al., 2013] Yuan H., Dangla P., Chatelier P., Chaussadent T.; Degradation modelling of concrete submitted to sulphur acid attack ; *Cement and Concrete Research*; 53 ; p.267-277; 2013.

- [Zambon et al.; 2020] Zambon A., Sbartaï Z M., Saiyouri N.; Evaluation non destructive des propriétés d'un béton allège par ultrason et tomographie X; Academic Journal of Civil Engineering; 38 (2); p.99-103; 2020.
- [Zingg, 2013] Zingg L. ; Influence de la porosité et du degré d'humidité interne sur le comportement triaxial du béton ; Thèse de doctorat ; Spécialité Ingénierie ; Matériaux - Mécanique – Energétique -Environnement – Procédés - Production ; Grenoble ; 188 p.; 2013.

Liste des tableaux et figures

1 Liste des tableaux

Tableau 1 : Les 27 ciments de la norme NF EN 197-1 [NF EN 197-1, 2012]	16
Tableau 2 : Composition courante du cru Portland [Neville, 2000].....	17
Tableau 3 : Notations cimentaires des différents composés du clinker	17
Tableau 4 : Composition minéralogique courante du clinker Portland [Trauchessec, 2013]..	17
Tableau 5 : Composition chimique courante du laitier de haut fourneau [Alexandre, 1988].	19
Tableau 6 : CO ₂ émis lors de la formation des différentes phases [Alaoui et al., 2007].....	22
Tableau 7 : Succession des BSO en fonction du pH [Roberts et al., 2002]	32
Tableau 8 Gamme d'existence des bactéries [Flemming et al., 1991]	37
Tableau 9 : Métabolisme énergétique des bactéries.....	40
Tableau 10 : Intervalles de croissance des BSO en fonction du pH [Roberts et al., 2002]	41
Tableau 11 : Position en 2 ^{ème} du pic majeur des phases minérales observées dans cette étude	57
Tableau 12 : Composition du milieu de culture général	58
Tableau 13 : Composition du milieu de culture de Gùbner spécifique aux BSO	59
Tableau 14 : Composition du ciment Portland normalisé et du clinker	64
Tableau 15 : Caractéristiques chimiques particulières du CEM I.....	64
Tableau 16 : Caractéristiques physiques et mécaniques du CEMI (données constructeur)....	64
Tableau 17 : Analyse par fluorescence X du ciment Portland CEM I (pourcentage massique)	65
Tableau 18 : Résistances à la flexion et à la compression du CEM I mesurées sur mortiers normalisés	65
Tableau 19 : Composition du CEM III et de son clinker	67
Tableau 20 : Caractéristiques chimiques particulières du CEM III	67
Tableau 21 : Caractéristiques physiques et mécaniques du CEMIII (données constructeur)..	67
Tableau 22 : Analyse par fluorescence X du CEM III (pourcentage massique)	68
Tableau 23 : Résistances à la compression et à la flexion mesurées.....	68
Tableau 24 composition chimique du ciment sulfoalumineux Belicem	70
Tableau 25 : Données fabricant sur les propriétés du ciment sulfoalumineux Belicem	70
Tableau 26 : Analyse par fluorescence X du ciment sulfoalumineux Belicem CSA B (pourcentage massique).....	70
Tableau 27 : Résistances à la compression et à la flexion mesurées.....	71
Tableau 28 : Composition du ciment sulfoalumineux Ferro	72
Tableau 29 : Données revendeur sur les propriétés du ciment sulfoalumineux Ferro	72
Tableau 30 : Analyse par fluorescence X du ciment sulfoalumineux ferro CSA F.....	72
Tableau 31 : Résistances à la compression et à la flexion mesurées à différentes échéances	73
Tableau 32 : Données comparatives mesurées et constructeur des ciments utilisés	74
Tableau 33 : Comparaison entre les résistances à la compression mesurées et données par le constructeur	74
Tableau 34 : Formulation des pâtes de ciment avec différents rapports E/C	75
Tableau 35 : Porosités accessibles à l'eau des pâtes de ciment	75
Tableau 36 : Rapport E/C et porosité accessible à l'eau (mesurée) des différentes pâtes de ciment.....	76
Tableau 37 : Calcul des formulations des mortiers de CEM I et CSA B	78
Tableau 38 : Formulations retenues pour les pâtes de ciment	79
Tableau 39 : Formulations retenues pour les mortiers à même volume de pâte et de porosité de 25%	79

Tableau 40 : Echantillons de pâtes de ciment et de mortiers placés sur le site	84
Tableau 41 : Les échantillons de pâtes de ciment et de mortiers pour un site	86
Tableau 42 : Pâtes de ciment placées sur le site S3	86
Tableau 43 : Pâtes de ciment placées sur le site S4	87
Tableau 44 : Récapitulatif des caractéristiques des 5 sites d'exposition	88
Tableau 45 : Evolution de la masse et des dimensions après attaque à l'acide sulfurique à 0,5mol/L=.....	95
Tableau 46 : Evolution de la densité de colonisation (MG) des échantillons sains en laboratoire pour 18 mois.....	98
Tableau 47 : Pentes A et A' et point de changement de régime des courbes d'imbibitions capillaires.....	103
Tableau 48 : Evolution de la densité de colonisation des pâtes en MG de laboratoire à 15 jours et 1 mois	106
Tableau 49 : Evolution du pH des bouillons stériles du MG	106
Tableau 50 : Evolution de la densité de colonisation du MG des échantillons non stériles..	108
Tableau 51 : Evolution du pH des bouillons non stériles du MG	108
Tableau 52 : Evolution du pH des bouillons stériles – milieu des BSO	110
Tableau 53 : Densité de colonisation des échantillons non - bouillons de culture de BSO ..	111
Tableau 54 : Evolution du pH des bouillons non stériles – milieu BSO.....	112
Tableau 55 : Phases détectées par DRX à la surface des différentes pâtes au cours du temps sur le site S1.....	118
Tableau 56 : Les pentes A et A' de l'évolution des courbes d'imbibitions capillaires des ciments sur le site S1.....	121
Tableau 57 : Phases détectés sur les pâtes exposées sur le site S2u après 18 mois	127
Tableau 58 : Phases cristallines détectées sur les pâtes exposées sur le site S2p pendant 18 mois	128
Tableau 59 : Pentes A et A' de l'évolution des courbes d'imbibitions capillaires des ciments sur le site S2u.....	130
Tableau 60 : Pentes A et A' de l'évolution des courbes d'imbibitions capillaires des ciments sur le site S2p.....	130
Tableau 61 : Phases cristallines détectées à la surface des pâtes exposées au site S3 pendant 18 mois	135
Tableau 62 : Les pentes A et A' de l'évolution des courbes d'imbibitions capillaires des ciments sur le site S3.....	136
Tableau 63 : Phases cristallines détectés sur les pâtes exposées dans le site S4 pendant 18 mois	139
Tableau 64 : Les pentes A et A' de l'évolution des courbes d'imbibitions capillaires des ciments sur le site S4.....	140

2 Liste des figures

Figure 1 : Répartition des pores dans le milieu poreux [Roux, 2008]	24
Figure 2 : Répartition des porosités en fonction de leur taille dans la matrice cimentaire [Delmas, 2006].....	24
Figure 3 : Interactions Matériau-Milieu-Microorganismes [Roux, 2008]	27
Figure 4 : Processus général de bioaltération et de biodétérioration des matériaux cimentaires	28
Figure 5 : Dégradation physiques bio-induites [Roux livre vert, d'après Guillitte, 1995]	29
Figure 6 : Schéma du phénomène de dégradation d'une canalisation d'égout (Ciment Portland) [Roux 2008] d'après [Roberts et al., 2002].	31
Figure 7 : Diagramme de prédominance des sulfures en fonction de pH [Herisson, 2012]....	32
Figure 8 : Ultrastructure et fonctionnement de la cellule eubactérienne d'après [Jorand, 2009].	38
Figure 9 : Morphologies et groupements de bactéries [Magot et al., 1998].....	38
Figure 10 : Schématisation du métabolisme bactérien	39
Figure 11 : Les étapes de formation du biofilm [Beloin, 2009].....	42
Figure 12 : Fonctionnement du réseau séparatif d'un réseau d'assainissement [Département Saône et Loire, 2001].....	44
Figure 13 : Fonctionnement d'un réseau unitaire d'un réseau d'assainissement [Département Saône et Loire, 2001].....	45
Figure 14 : Dispositif expérimental pour la saturation des pâtes de ciment pour l'essai de porosité accessible à l'eau [Thèse BUR, 2012]	53
Figure 15 : Essai d'absorption capillaire : méthode de Delmas [Roux, 2008].....	54
Figure 16 : Courbes théoriques des prises de masse liée à l'imbibition capillaires d'après [Rousset Tournier, 2001 ; Bur, 2012]	55
Figure 17 : Exemple de diffractogramme (CSA1, site S2u, 10 mois) et interprétation.....	57
Figure 18 : milieux de culture de bouillons liquide pour les essais en laboratoire.....	60
Figure 19 : Matériels de fabrication des pâtes de ciment a. malaxeur et b. table à choc.....	61
Figure 20 : Images MEB de grains de ciment CEM I.....	65
Figure 21 :Diffractogramme du ciment CEM I	66
Figure 22 : Image MEB du ciment CEM III	68
Figure 23 : Diffractogramme du CEM III.....	69
Figure 24 : Image MEB du CSA B	71
Figure 25 : Diffractogramme du CSA B.....	71
Figure 26 : Image MEB du CSA F	73
Figure 27 : Diffractogramme du CSA F	73
Figure 28 : Evolution de la porosité accessible à l'eau en fonction du rapport E/C des différentes pâtes de ciment et détermination de la valeur d'iso- porosité pour les 4 nuances cimentaires.....	76
Figure 29 : démarche de calcul des formulations de mortier à isoporosité de la pâte	78
Figure 30 : Moule 330×45×20 mm ³ pour le coulage des pâtes de ciment.....	79
Figure 31 : Carte « Google Maps » de la Métropole du Grand Nancy avec le repérage des différents sites.....	81
Figure 32 : Grande Chambre de relevage du site S1	82
Figure 33 : Dispositif de mise en place des échantillons sur le site S1	83
Figure 34 : Mise en place des mortiers sur le site S1	84

Figure 35 : Echantillons de pâtes de ciment et de mortiers placés sur le site S2u	85
Figure 36 : Echantillons de pâtes de ciment et de mortiers placés sur le site S2p	85
Figure 37 : Echantillons de pâtes de ciment placés sur le site S3	86
Figure 38 : Pâtes de ciment placées sur le site S4.....	87
Figure 39 : Chroniques journalières de la température et des précipitations au cours de la période d'étude.....	89
Figure 40 : Echantillons témoins en laboratoire	90
Figure 41 : Echantillons de pâtes de ciments ayant subi une attaque directe à l' H_2SO_4	95
Figure 42 : Image MEB-PC après une attaque acide à 0,5 mol/L : a) ettringite sur CSA F : b) gypse sur CEM III.	96
Figure 43 : Diffractogramme des pâtes ayant subi une attaque l'acide sulfurique à 0,5 mol/L - 24h.....	96
Figure 44 : Evolution de la densité de colonisation des pâtes témoins – Milieu Général	97
Figure 45 : Image MEB-PC du CEM I sain : a. EDS et b. MEB : calcite, gels CSH.....	98
Figure 46 : Image MEB-PC du CEM III sain : a. EDS et b. MEB : calcite, gels CSH.....	99
Figure 47 : Diffractogramme à 28 jours de durcissement du CEM I et CEM II, en milieu témoin du laboratoire	99
Figure 48 : Image MEB-PC du CSA B sain : a) EDS et b) MEB : calcite, ettringite.....	100
Figure 49 : Image MEB-PC du CSA F sain : a) EDS et b) MEB : calcite, ettringite	100
Figure 50 : Diffractogramme à 28 jours de durcissement du CSA B et CSA F sain témoins ..	101
Figure 51 : Evolution de la porosité des échantillons de pâtes de ciment de référence durant 18 mois	101
Figure 52 : Cinétique d'imbibition des échantillons témoins des 4 nuances cimentaires (sains à 28 jours).....	102
Figure 53 : Résistances à la compression sur 40x40x160 mm ³ des mortiers témoins (sains) à 1, 2, 7 et 28 jours et 6, 12 et 18 mois.....	104
Figure 54 : Résistances à la traction par flexion sur 40x40x160 mm ³ des mortiers témoins (sains) à 1, 2, 7 et 28 jours et 6, 12 et 18 mois.....	104
Figure 55 : Evolution de la densité de colonisation des pâtes non stériles – MG Bouillons stériles	106
Figure 56 : Diffractogrammes des pâtes de ciment en MGs à 15 jours.....	107
Figure 57 : Evolution de la densité de colonisation des pâtes non stériles – MG Bouillons inoculés.....	107
Figure 58 : Diffractogrammes des pâtes de ciment en MG à 1 mois.....	109
Figure 59 : Diffractogrammes des pâtes de ciment en milieu BSO à 1 mois	110
Figure 60 : Evolution de la densité de colonisation des pâtes non stériles – BSO Bouillons inoculés.....	111
Figure 61 : Diffractogrammes des pâtes de ciment en BSO non stérile 1 mois.....	112
Figure 62 : Images MEB-PC de bacilles et de gypse observés à la surface des pâtes de ciments à 15 jours. a : CSAB ; b : CEM III.....	113
Figure 63 : Evolution de la densité de colonisation des pâtes – MG, 18 mois d'exposition..	115
Figure 64 : Evolution de la densité de colonisation des nuances cimentaires par les BSO durant 18 mois d'exposition	115
Figure 65 : Surface du CEM I du Site S1 à 4 mois d'exposition observée au MEB-PC. a. EDS et b. MEB	116
Figure 66 : Traces de Biofilm observé à la surface du CEM I du Site S1 à 4 mois d'exposition. a. EDS et b. MEB	116

Figure 67 : Image MEB-PC d'un cristal de soufre sur le CSA B, Site S1 à 18 mois d'exposition a. EDS et b. MEB	117
Figure 68 : Images MEB-PC du biofilm observé sur le CSA F à 16 mois	117
Figure 69 : Diffractogramme du CSA B à 2 mois d'exposition sur le site S1	119
Figure 70 : Evolution de la porosité sur le site S1	119
Figure 71 : Cinétique d'imbibition des échantillons de CEM I placés sur le site S1 à 2 et 4 mois d'exposition	120
Figure 72 : Cinétique d'imbibition des échantillons de CSA B placés sur le site S1 à 2 et 4 mois d'exposition	120
Figure 73 : Aspect des mortiers sur le site S1 au cours des 18 mois d'exposition.....	121
Figure 74 : Résistances à la traction par flexion des mortiers placés sur le site S1 durant 18 mois	122
Figure 75 : Résistances à la compression des mortiers placés sur le site S1 durant 18 mois	122
Figure 76 : Evolution de la densité de colonisation des nuances cimentaires par la flore générale durant les 18 mois d'exposition sur le site S2u.....	123
Figure 77 : Evolution de la densité de colonisation des nuances cimentaires par les BSO durant les 18 mois d'exposition sur le site S2u.....	123
Figure 78 : Evolution de la densité de colonisation des nuances cimentaires par la flore générale durant les 18 mois d'exposition sur le site S2p.....	124
Figure 79 : Evolution de la densité de colonisation des nuances cimentaires par les BSO durant les 18 mois d'exposition sur le site S2p.....	125
Figure 80 : a Images MEB - PC de bactéries observées sur CSA B à 4 mois sur S2u – b CEMI à 18 mois	125
Figure 81 : Images MEB-PC sur le CEM III du site S2u à 4 mois. a. analyse EDS et b. cristaux de soufre.....	126
Figure 82 : Image MEB-PC du gypse observé sur le CSA F placé sur le site S2u après 18 mois d'exposition	126
Figure 83 : Images MEB-PC. Site S2p. a : Bactéries CEM I à 4 mois et b. trace de biofilm CSA F à 18 mois	128
Figure 84 : Evolution de la porosité accessible à l'eau sur le site S2u	129
Figure 85 : Evolution de la porosité accessible à l'eau sur le site S2p	129
Figure 86 : Aspect des réseaux et des mortiers placés sur les 2 réseaux S2u et S2p du site S2	131
Figure 87 : Résistances en traction par flexion des mortiers placés sur le site S2u	131
Figure 88 : Résistances à la compression des mortiers placés sur le site S2u	131
Figure 89 : Résistances en traction par flexion des mortiers placés sur le site S2p	132
Figure 90 : Résistances en compression des mortiers placés sur le site S2p.....	132
Figure 91 : Densité de colonisation des pâtes, MG durant 18 mois d'exposition sur le site S3	133
Figure 92 : Densité de colonisation des des pâtes, BSO durant 18 mois d'exposition sur le site S3	133
Figure 93 : Image MEB-PC de trace de biofilm sur a. CSA F à 6 mois et b. CEM I à 12 mois du site S3	134
Figure 94 : Image MEB-PC de cristaux de soufre observé sur CSA B à 10 mois a. EDS et b. MEB	134
Figure 95 : Evolution de la porosité accessible à l'eau sur le site S3	136
Figure 96 : Densité de colonisation des pâtes, MG en 18 mois d'exposition sur le site S4...	137

Figure 97 : Densité de colonisation des pâtes, BSO en 18 mois d'exposition sur le site S4 ..	137
Figure 98 : Image MEB-PC de traces de biofilm observés sur le CSA F du site S4 à a) 2 mois et b) 18 mois d'exposition	138
Figure 99 : Image MEB-PC, site S4 d'aiguilles de gypse à 10 mois sur le CSA B.....	138
Figure 100 : Images MEB-PC sur le CEM I du site S4 à 12 mois a. analyse EDS et b. cristaux de soufre.....	139
Figure 101 : Evolution de la porosité accessible à l'eau sur le site S4	140
Figure 102 : Chroniques journalières de la température et des précipitations au cours de la période d'étude.....	143
Figure 103 : Population bactérienne cultivable Milieu gélosé ordinaire MGO, en UFC (unité format colonie), pour les quatre nuances cimentaires et les cinq sites d'exposition	146
Figure 104 : Population bactérienne cultivable BSO, en UFC (unité format colonie), pour les quatre nuances cimentaires et les cinq sites d'exposition	147
Figure 105 : Analyses DRX des 4 nuances cimentaires sur les 5 sites d'exposition pendant 12 mois	148

Publications et communications

1 Publications

Awa Yasmina Faridha Sawadogo, Sébastien Roux, André Lecomte.; Biodétérioration des ciments sulfo-alumineux dans les réseaux d'assainissement urbains ; AJCE; vol 37(1); Special Issue - RUGC 2019 Sophia Antipolis; 2019.

Awa Yasmina Faridha Sawadogo, Sébastien Roux, André Lecomte.; Bioreceptivity of Portland and calcium Sulphoaluminate cements in urban sewerage networks; Construction and Building Materials; 293; 12p; 2021.

2 Présentations orales

Awa Yasmina Faridha Sawadogo, Sébastien Roux, André Lecomte. ; Biodétérioration des ciments sulfo-alumineux dans les réseaux d'assainissement urbains ; 37 ÈMES RENCONTRES UNIVERSITAIRES DE GÉNIE CIVIL de l'AUGC ; Sophia Antipolis Nice : communication et Poster ; 19-21 juin 2019.

Awa Yasmina Faridha Sawadogo, Sébastien Roux, André Lecomte. ; Bioréceptivité des ciments Portland et sulfo-alumineux dans les réseaux d'assainissement urbains ; BIOADH'2021 ; 17 mars 2021.

3 Communications internes Université de Lorraine:

Awa Yasmina Faridha Sawadogo, Sébastien Roux, André Lecomte. ; Biodétérioration des ciments sulfo-alumineux dans les réseaux d'assainissement urbains ; Doctoriales à Saint-Dié les Vosges: Communication orale et Poster ; 19- 24 mai 2019.

Awa Yasmina Faridha Sawadogo, Sébastien Roux, André Lecomte. ; Biodétérioration des ciments sulfo-alumineux dans les réseaux d'assainissement urbains ; Séminaire de l'école doctorale (Metz) : Poster et résumé ; 6 juin 2019.

Awa Yasmina Faridha Sawadogo, Sébastien Roux, André Lecomte. ; Biodétérioration des ciments sulfo-alumineux dans les réseaux d'assainissement urbains ; Journée scientifique de l'IJL ; 2020.

Annexes

Annexe I - Fiches techniques des ciments

Fiche technique CEM I 52,5 N CE CP2 NF



FICHE TECHNIQUE CIMENT PERFORMAT

CIMENT

FTXE2.1722

Mise à jour : 31/01/2017
Page 1/1

Produit : CEM I 52,5 N CE CP2 NF
Usine : Xeuilley (54)

Caractéristiques physiques et mécaniques

	Masse Volumique (g/cm³)	Finesse Blaine (cm²/g) / Diamètre médian (µm)	Clarté L*	Demande en eau (%)	Temps de début de prise (min)	Expansion (mm)	Chaleur d'hydratation à 41h (J/g)	Résistance en compression (MPa)			
								1j	2j	7j	28j
Moyenne	3,16	4200/ 11,5	62,3	28,3	150	1,0	340	18	31	49	62
Ecart type	*	170 / 0,6	*	0,6	30	0,5	25	1,8	1,5	1,9	1,9
Limites	CE	*	*	*	≥ 40	≤ 10	*	*	≥ 18	*	≥ 50
	NF	*	*	*	≥ 60	≤ 10	*	*	≥ 18	*	≥ 50

Caractéristiques chimiques

(%)	Moyenne	Ecart type	Limites	
			CE	NF
Alcalins eq. actifs (Na ₂ O eq. actifs)	0,78	0,04	*	*
Perte au feu 950°C	1,79	*	≤ 5,0	≤ 5,0
SO ₃	3,51	*	≤ 4,5	≤ 4,5
Cl ⁻	0,06	*	≤ 0,10	≤ 0,10
S ²⁻	0,00	*	*	≤ 0,2
Résidu insoluble	0,36	*	≤ 5,0	≤ 5,0

Composition hors gypse et caractéristiques des constituants

Constituant	Teneur (%)	Caractéristiques (%)			
		C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
Clinker	97	55,2	18,3	9,4	9,9
Calcaire	*	*	*	*	*
Laitier	*	*	*	*	*
Constituants Secondaires	3	*	*	*	*

Certificat CE et Marque NF-LH

Certificat CE	N° 0333-CPR-3402
Marque NF-Liant Hydraulique	N°34.57 du 09.03.2016

Les valeurs indiquées sont des valeurs moyennes, elles peuvent varier légèrement dans les limites autorisées par les normes.
Le succès des travaux entrepris avec ce ciment reste naturellement conditionné par le respect des règles de bonne pratique en matière de préparation, de mise en oeuvre et de conservation des mortiers et bétons.
Le ciment contient un agent réducteur de chrome hexavalent soluble afin de satisfaire à la réglementation en vigueur.

VICAT - DIRECTION COMMERCIALE CIMENT - 4, RUE ARISTIDE BERGÈS - BP 137 - LES TROIS VALLONS
38081 L'ISLE D'ABEAU CEDEX TEL : +33 (0)4 74 18 41 00 - FAX : +33 (0)4 74 18 40 18

Fiche technique CEM III 42,5 N-LH CE PM-ES-CP1 NF


FICHE TECHNIQUE CIMENT
EXTREMAT

CIMENT

FTXE15.1711

Mise à jour : 31/01/2017

Page 1/1

Produit : CEM III/A 42,5 N-LH CE PM-ES-CP1 NF

Usine : Xeuilley (54)

Caractéristiques physiques et mécaniques

		Masse Volumique (g/cm³)	Finesse Blaine (cm²/g) / Diamètre médian (µm)	Clarté L*	Demande en eau (%)	Temps de début de prise (min)	Expansion (mm)	Chaleur d'hydratation à 41h (J/g)	Résistance en compression (MPa)		
									2j	7j	28j
Moyenne		2,97	5150 / 10,0	71,0	30,4	260	1,0	236	14	37	54
Ecart type		*	250 / 0,4	*	0,9	30	0,5	15	1,3	1,6	2,0
Limites	CE	*	*	*	*	≥ 50	≤ 10	≤ 270	≥ 8	*	≥ 40
	NF	*	*	*	*	≥ 60	≤ 5	≤ 270	≥ 8	*	≥ 40

Caractéristiques chimiques

[%]	Moyenne	Ecart type	Limites	
			CE	NF
Akalins eq. actifs (Na ₂ O eq. actifs)	0,62	0,04		
Akalins eq. totaux (Na ₂ O eq. totaux)	0,87		*	*
Perte au feu 950°C	2,28	*	≤ 5,0	≤ 5,0
SO ₃	2,41	*	≤ 4,5	≤ 4,5
Cl ⁻	0,20	*	≤ 0,40	≤ 0,40
S ²⁻	0,50	*	*	≤ 0,7
Résidu insoluble	0,59	*	≤ 5,0	≤ 5,0

Composition hors gypse et caractéristiques des constituants

Constituant	Teneur (%)	Caractéristiques (%)			
Clinker	37	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
		55,2	18,3	9,4	9,9
Calcaire	*	*	*	*	*
Laitier	62	*	*	*	*
Constituants Secondaires	1	*	*	*	*

Certificat CE et Marque NF-LH

Certificat CE	N° 0333-CPR-3408
Marque NF-Liant Hydraulique	N°34.57 du 09.03.2016

Les valeurs indiquées sont des valeurs moyennes, elles peuvent varier légèrement dans les limites autorisées par les normes.
 Le succès des travaux entrepris avec ce ciment sera naturellement conditionné par le respect des règles de bonne pratique en matière de préparation, de mise en oeuvre et de conservation des mortiers et bétons.
 Le ciment contient un agent réducteur de chlore hexavalent soluble afin de satisfaire à la réglementation en vigueur.

VICAT - DIRECTION COMMERCIALE CIMENT - 4, RUE ARISTIDE BERGE - BP 137 - LES TROIS VALLONS
 38081 L'ISLE D'ABEAU CEDEX TEL : +33 (0)4 74 18 41 00 - FAX : +33 (0)4 74 18 40 18

Fiche technique CSA B18

Technical Data Sheet

BeliCem is a rapid setting belite based CSA cement, with high early strength. A blended hydraulic cement produced under tight quality control procedures using specially selected raw materials. The chemical constituents and the particle distribution contributes to its exceptional performance.

BeliCem cement is rapid setting and hardening, so close attention must be paid to the volume made in one time, in order to avoid loss of materials due to it being no longer workable.

CARBON FOOTPRINT

BeliCem is 2 – 6 times "greener" than Ordinary Portland cement.

To produce 1 to. of BeliCem, only 216 kg. of CO₂ is produced, as opposed to ~ 850 kg. emitted during the production of Portland cement. Also, Ordinary Portland Cement is calcined at temperatures ~1600 °C, whereas BeliCem only reaches temperatures ~ 1250 °C.

CALUMEX®
BeliCem®

CALCIUM SULPHO ALUMINATE CEMENT

CALTRA
 NEDERLAND BV

Communicatieweg 21
 Postbus 306
 3640 AH Mijdrecht
 NETHERLANDS

Tel: +31 297 289340
 Fax: +31 297 289350
 E-mail: support@caltra.com
 Web: www.caltra.com

Chemical analysis

SiO ₂	≈	12 %
Al ₂ O ₃	≈	20 %
Fe ₂ O ₃	≈	2 %
CaO	≈	45 %
SO ₃	≈	20 %
TiO ₂	≈	2.5 %
LOI	≈	3 %
Free Lime	≈	1.0 %

Blaine	:	~4500 cm ² /g
Bulk density	:	~2,97 g/cm ³

The information given above is based on our current experiences and knowledge of the product. It gives no guarantee of the eventual result. The customer remains responsible for testing the product before use. Caltra Nederland BV can not be held responsible for possible damage caused by (incorrect) use of its products.

Fiche technique CSA F

TECHNICAL DATASHEET

Calumex FERRO is a ground Calcium Sulfoaluminate clinker, with a high iron oxide (Fe_2O_3) content. The material is dark in colour, much darker than our regular Calumex C.S.A. and BeliCem, and has a less aggressive reactivity (shown both in setting times and temperature). Strength development however is comparable if not higher than that of regular C.S.A., depending of course on the applied formulation.

Due to the higher content of iron, Calumex FERRO is especially suited for the production of sulphate resistant cement, for instance in marine applications and industrial flooring.

Abrasion resistance is improved when compared to Portlandcement and regular CSA cements.

Like regular C.S.A. cements, Calumex FERRO yields high early strengths and reduced shrinkage.

Due to less energy needed during production, Calumex FERRO is an eco-friendly alternative to regular (C.S.A.) cements.

CALUMEX**FERRO**

**High Fe_2O_3
Calcium Sulfoaluminate
Cement Clinker**

Technical data

CaO ~44%
SiO₂ ~9%
Al₂O₃ ~25%
Fe₂O₃ ~7,5%

Blaine : > 4000
Density: ~3 g/cm³

Particle size distribution :
d(0,1): 2,532 µm
d(0,5): 14,235 µm
d(0,9): 73,109 µm



Caltra Nederland B.V.
Communicatieweg 21
P.O. Box 306
3640 AH, Mijdrecht
The Netherlands
T: +31 (0) 297 289 340
F: +31 (0) 297 289 350
E: support@caltra.com
W: www.caltra.com

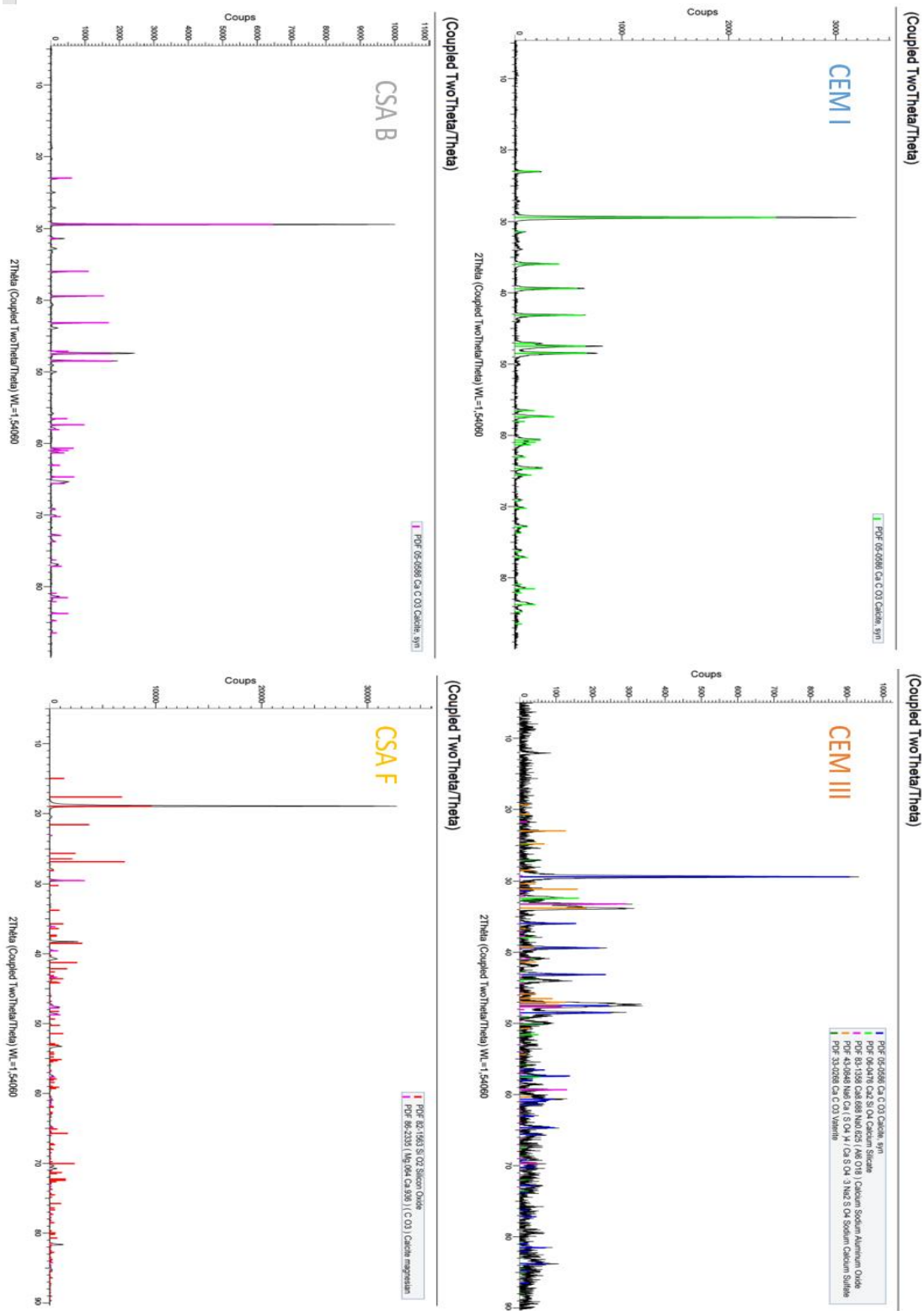
The information given above is based on our current experience and knowledge of the product. It gives no guarantee of the eventual result. The customer remains responsible for testing the product before use. Caltra Nederland B.V. can not be held responsible for possible damage caused by (incorrect) use of its products.

Annexe II : Calculs des formulations de mortiers

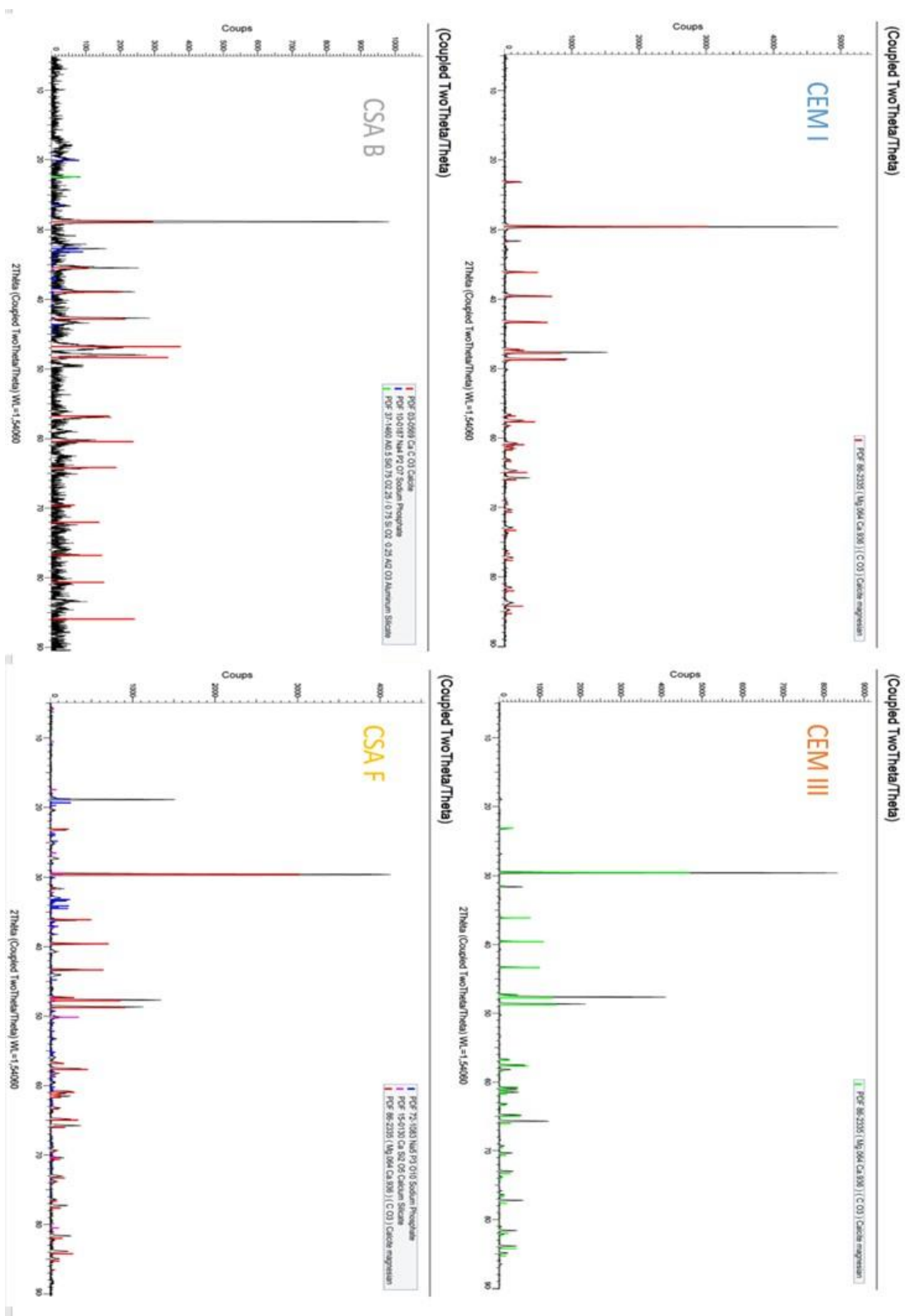
CEM I											
	m	MVR	v		V	M		M	V	m	v
S	1350	2,64	511		583	1538		1538	583	1350	511
C	450	3,18	142		161	513		469	148	412	130
E	225	1	225		256	256		270	270	237	237
				E/C		0,5	0,575				0,575
	2025,00		878		1000	2307		2277	1000	1999	878
CEM III											
	m	MVR	v		V	M		M	V	m	v
S	1350	2,64	511		583	1538		1538	583	1350	511
C	450	2,97	152		173	513		459	155	403	136
E	225	1	225		256	256		263	263	231	231
				E/C		0,5	0,573				0,573
	2025,00		888		1011	2307		2260	1000	1984	878
CSA B											
	m	MVR	v		V	M		M	V	m	v
S	1350	2,64	511		583	1538		1538	583	1350	511
C	450	2,88	156		178	513		445	154	390	135
E	225	1	225		256	256		263	263	231	231
				E/C		0,5	0,592				0,592
	2025,00		893		1017	2307		2245	1000	1971	878
CSA F											
	m	MVR	v		V	M		M	V	m	v
S	1350	2,64	511		583	1538		1538	583	1350	511
C	450	3	150		171	513		490	163	431	144
E	225	1	225		256	256		254	254	223	223
				E/C		0,5	0,518				0,518
	2025,00		886		1010	2307		2282	1000	2004	878

Annexe III : Diffractogrammes – essais en laboratoire

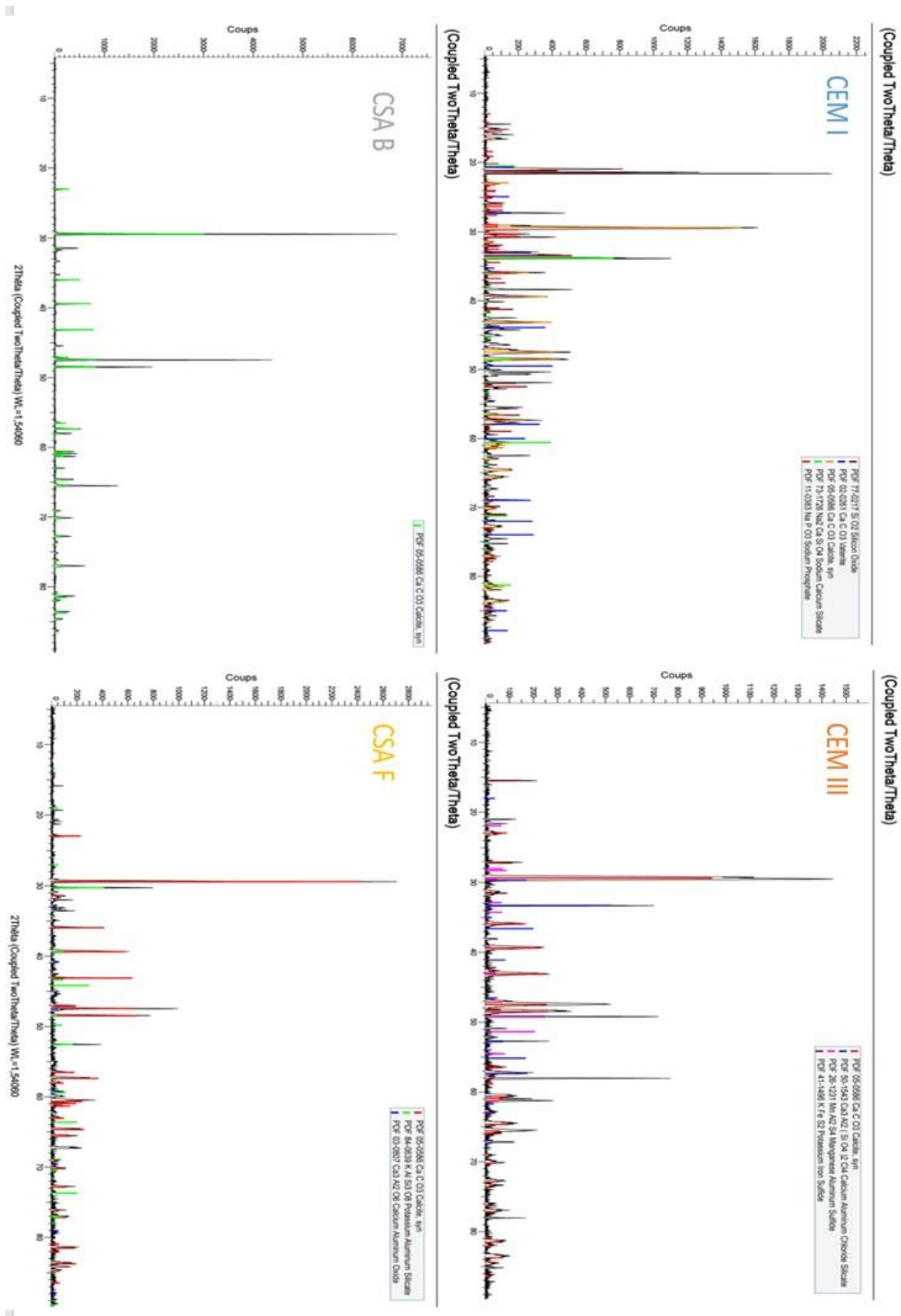
Bouillons stériles – MG – 15 jours



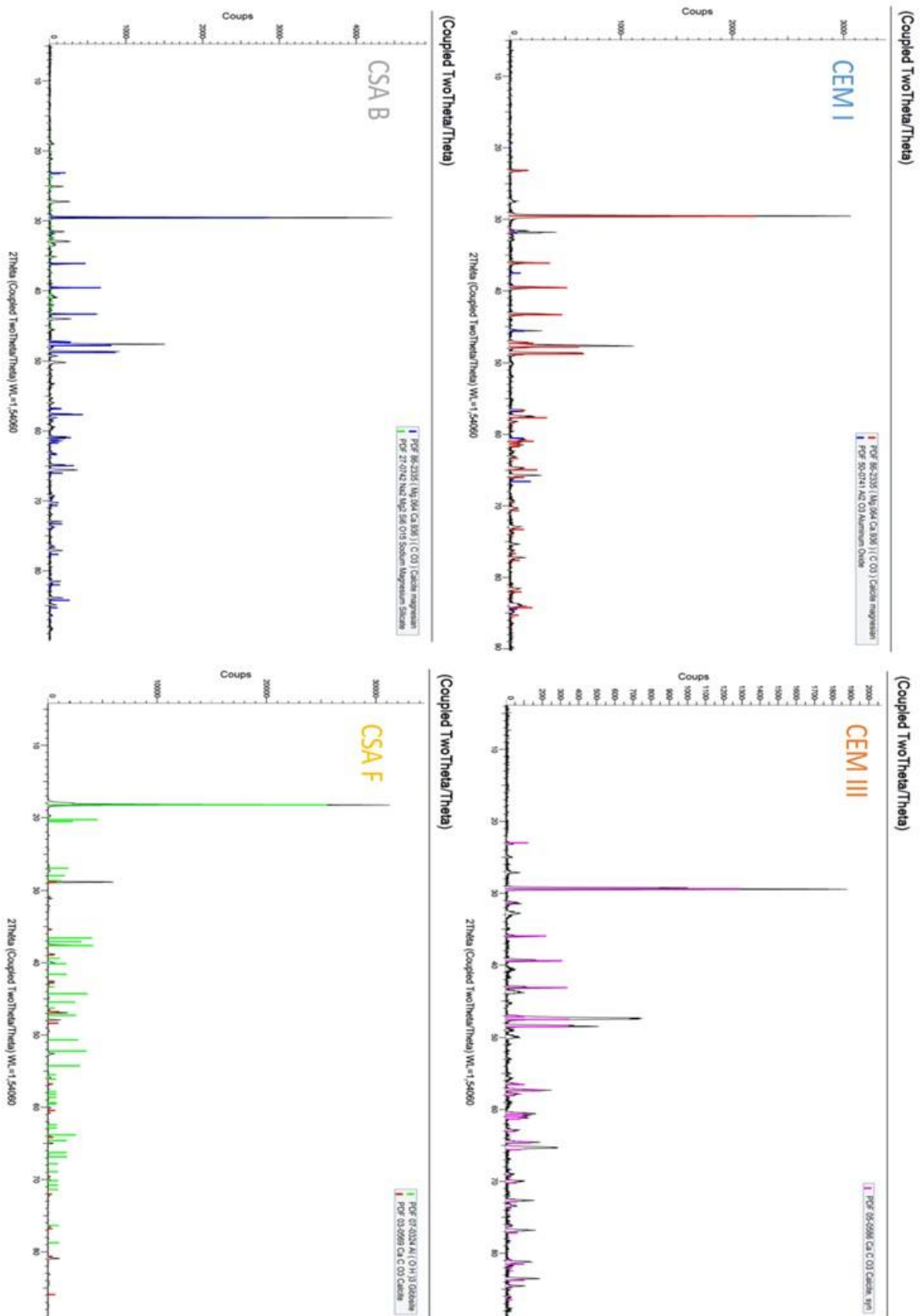
Bouillons stériles – MG – 30 jours



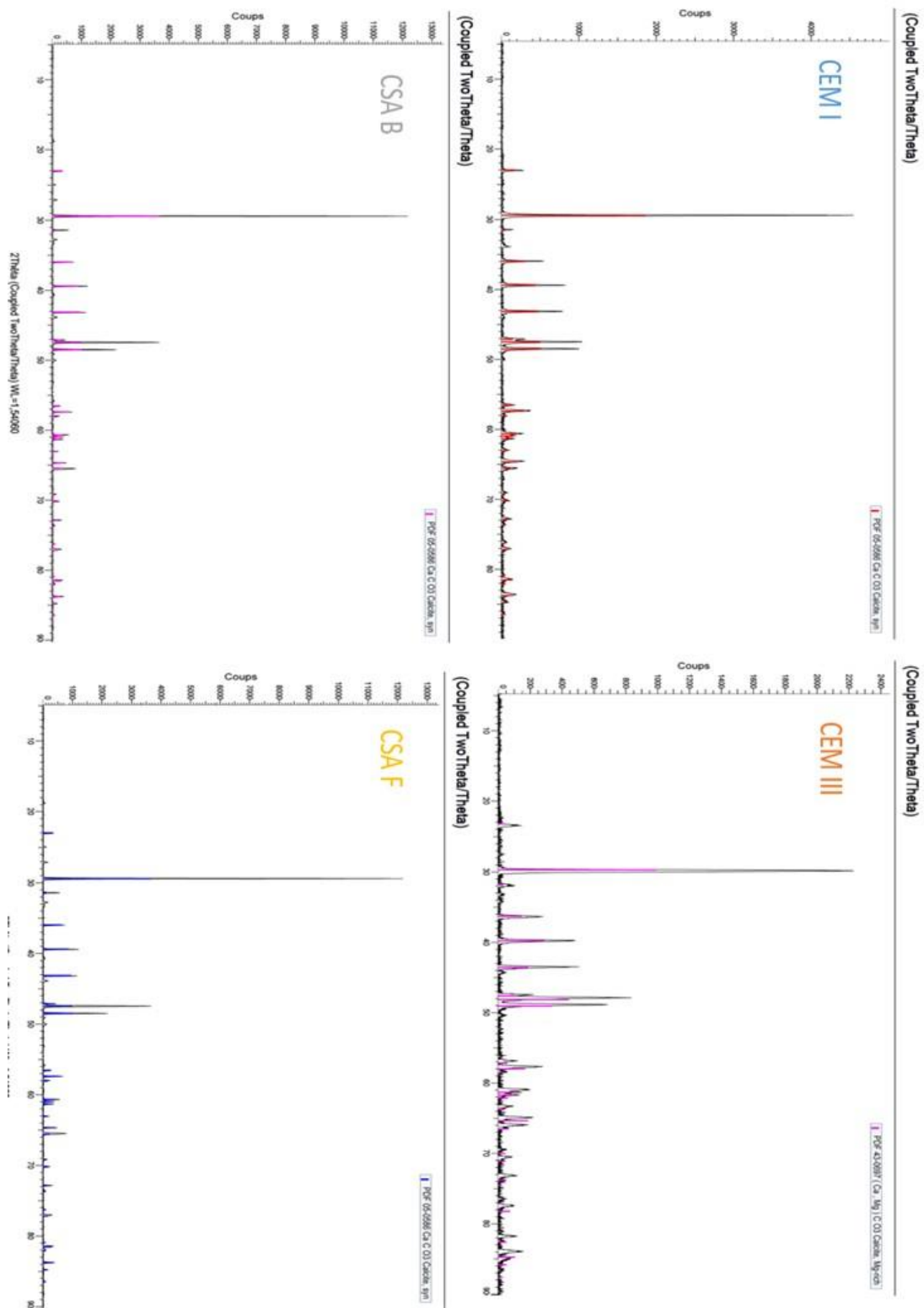
Bouillons stériles – BSO – 15 jours



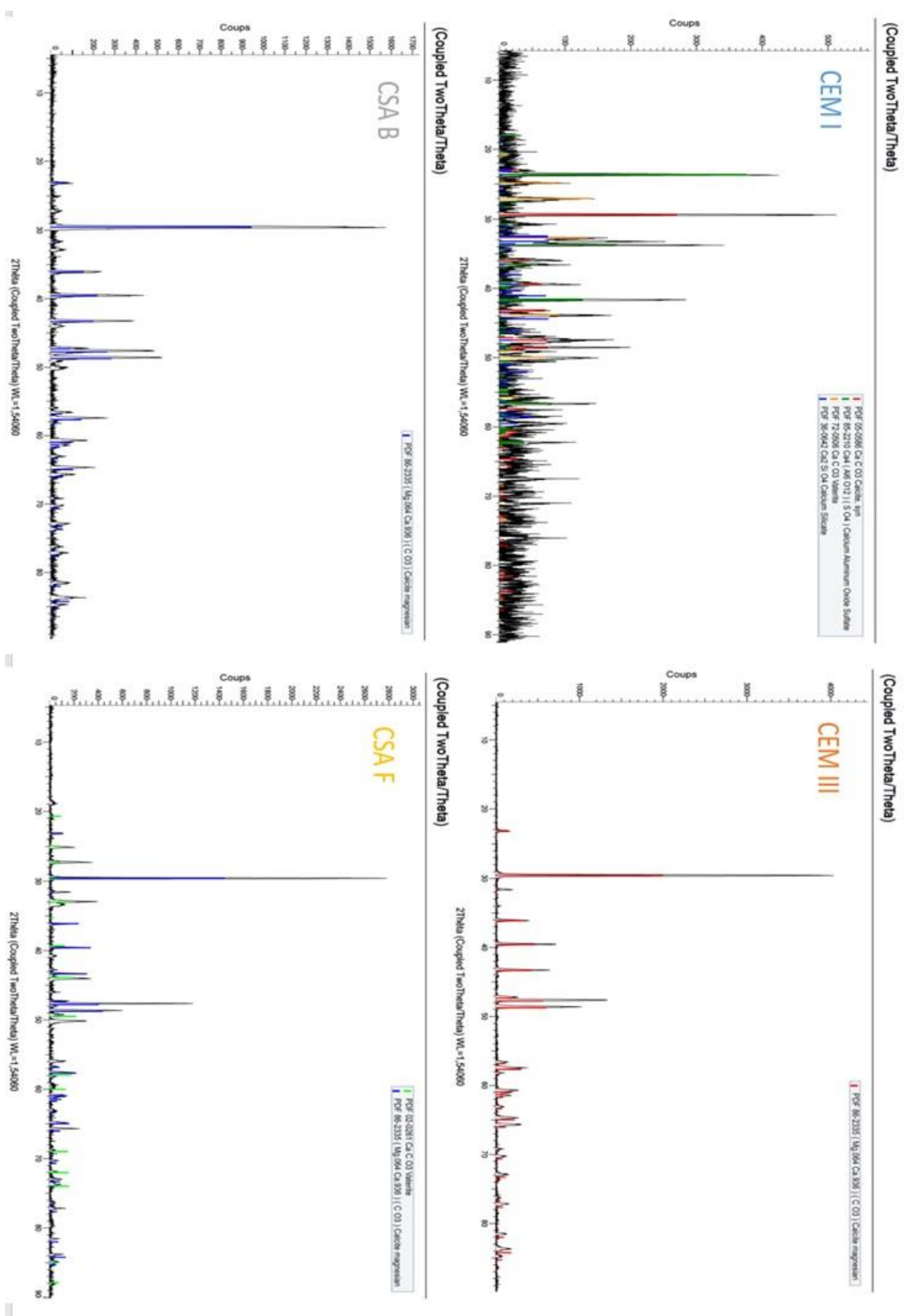
Bouillons stériles – BSO – 30 jours



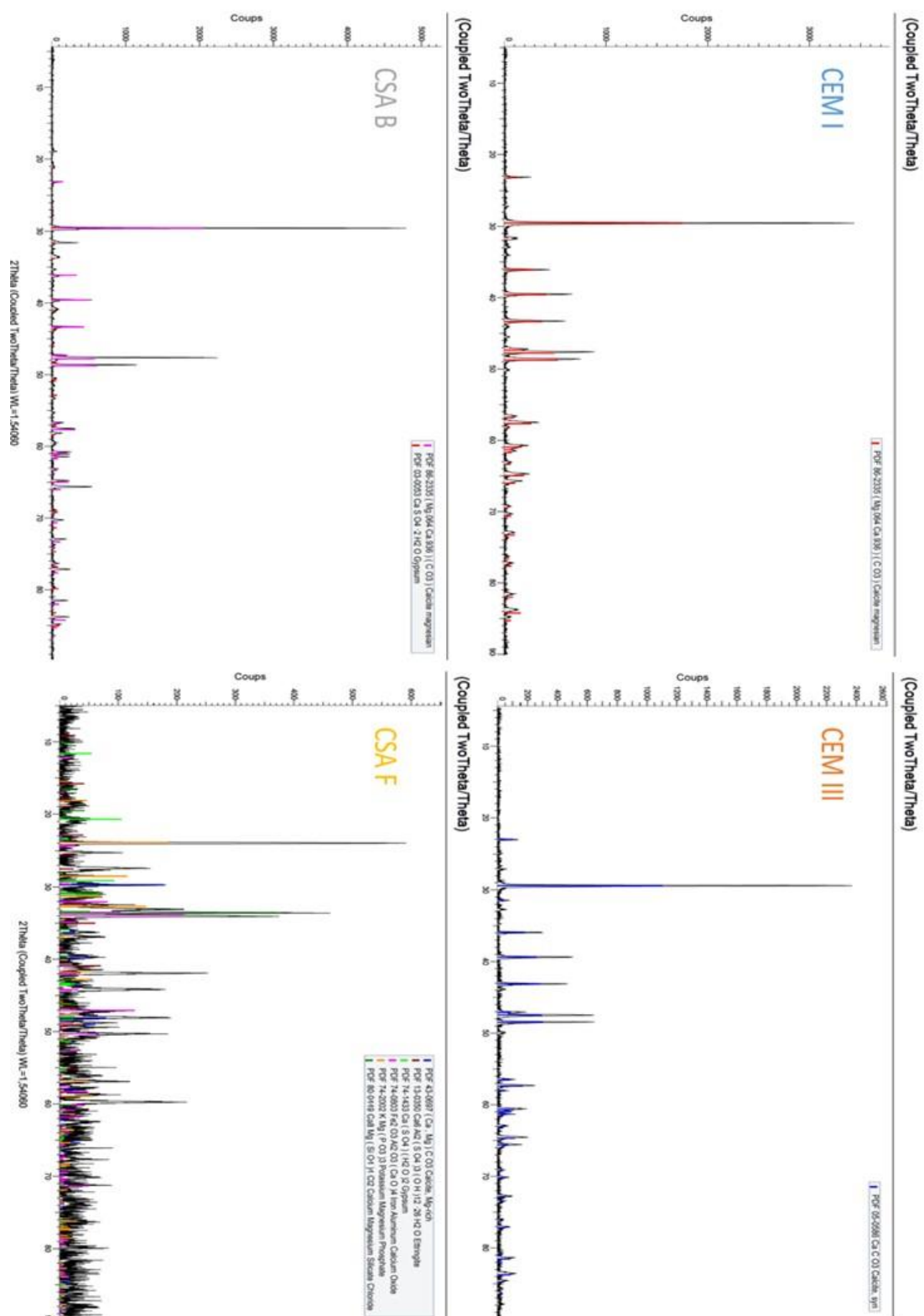
Bouillons inoculés – MG – 15 jours



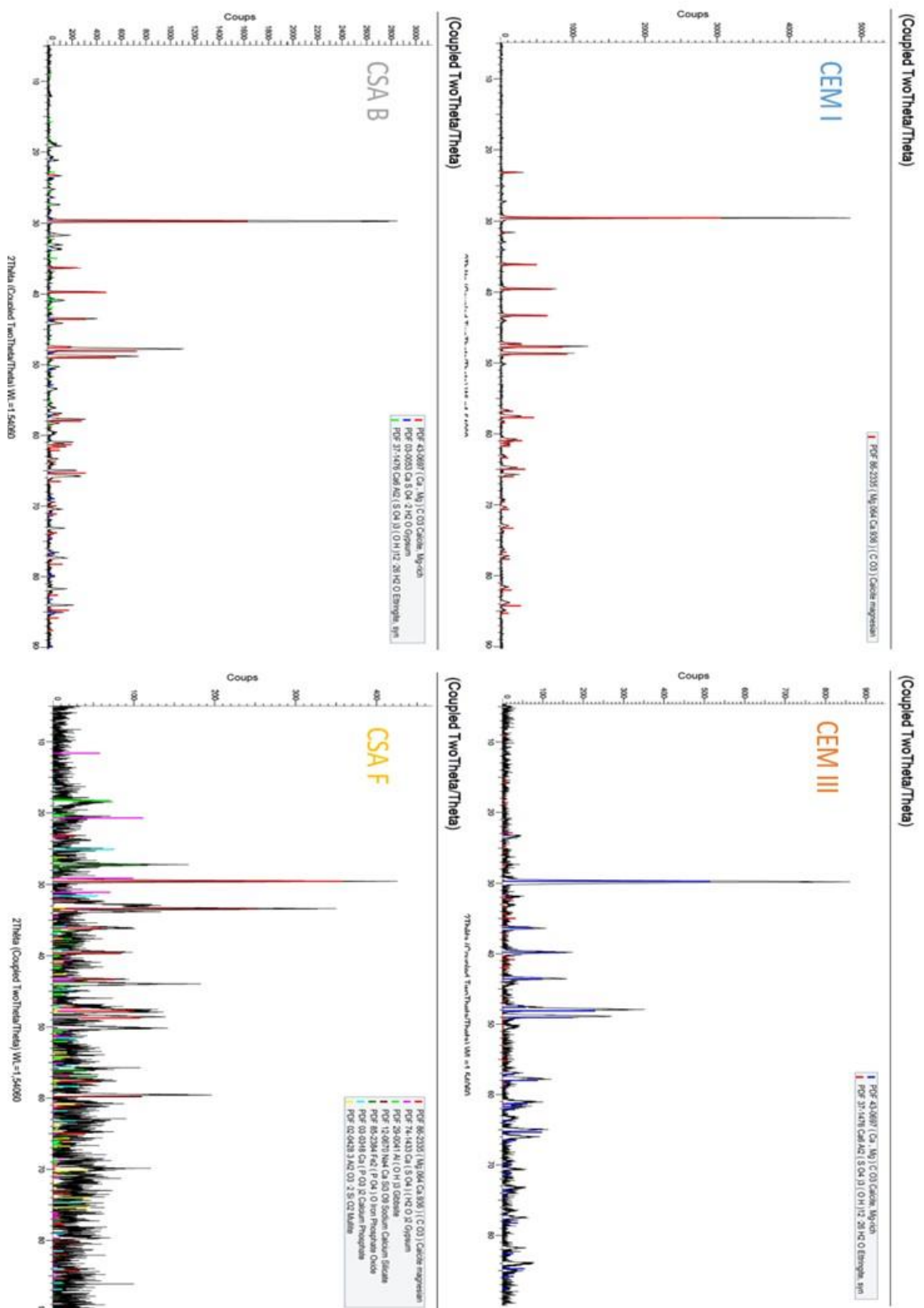
Bouillons inoculés – MG – 30 jours



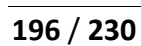
Bouillons inoculés – BSO- 15 jours



Bouillons inoculés – BSO- 30 jours

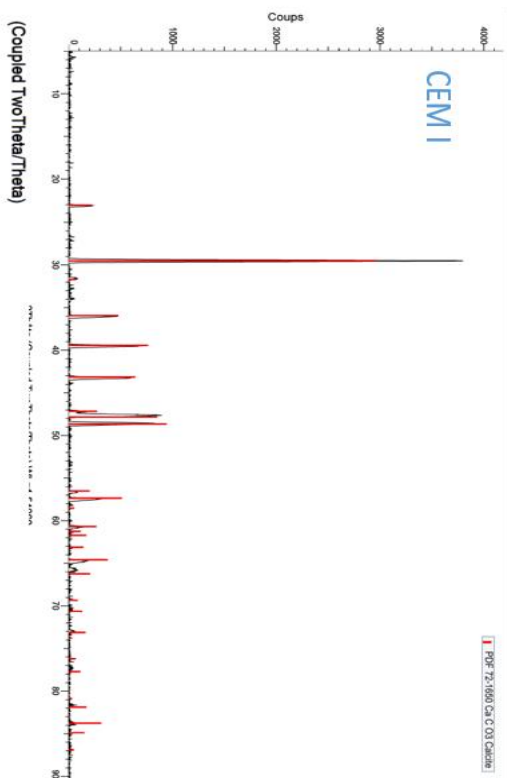


196 / 230

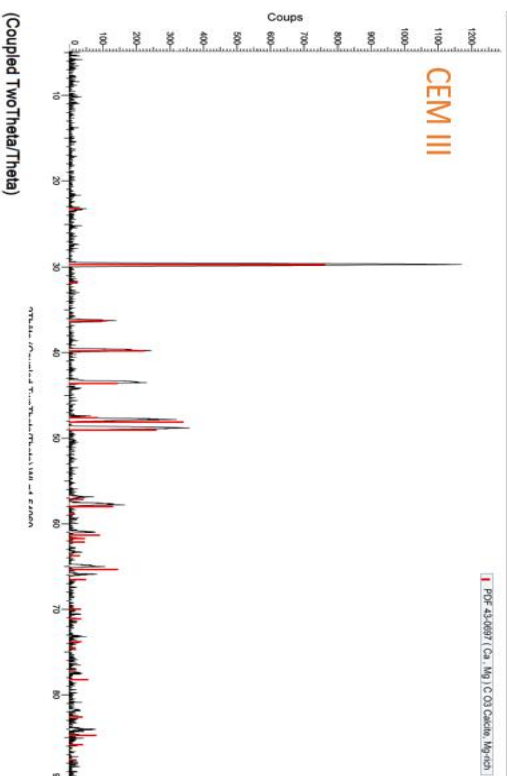


4 mois

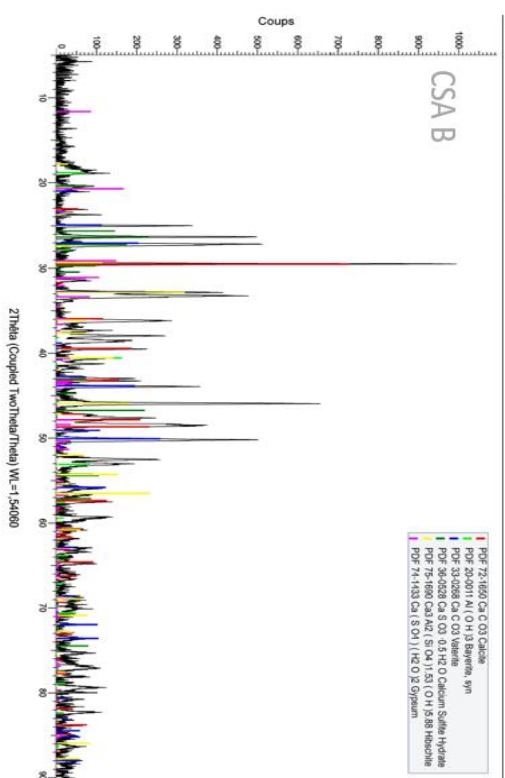
(Coupled TwoTheta/Theta)



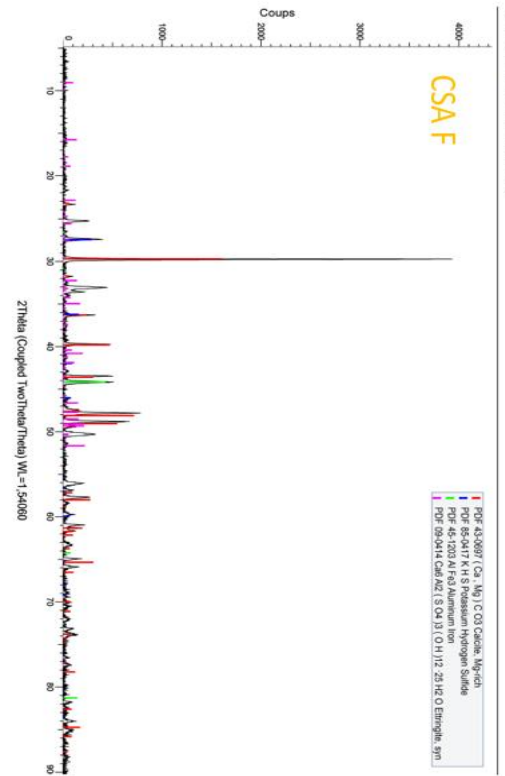
(Coupled TwoTheta/Theta)



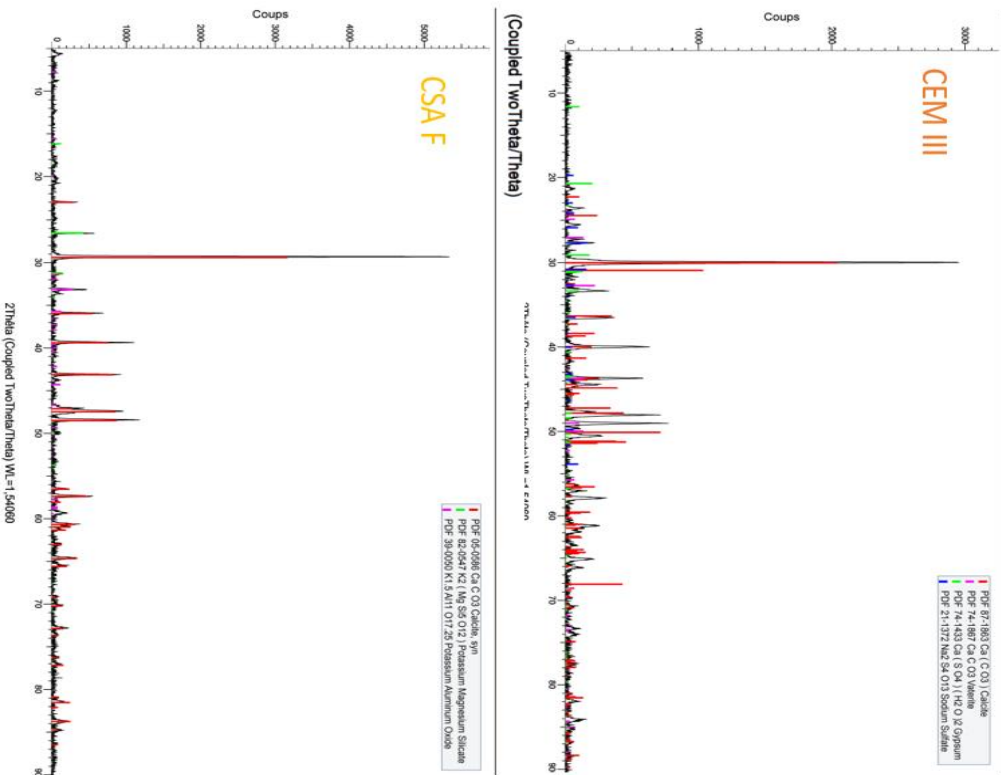
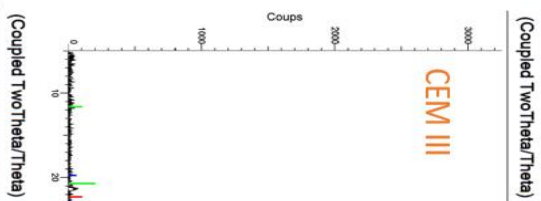
(Coupled TwoTheta/Theta)



(Coupled TwoTheta/Theta)

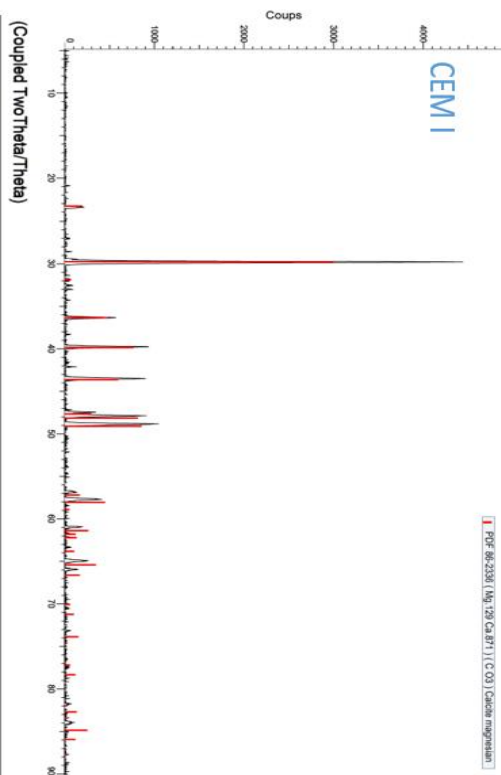


(Coupled Two Theta/Theta)

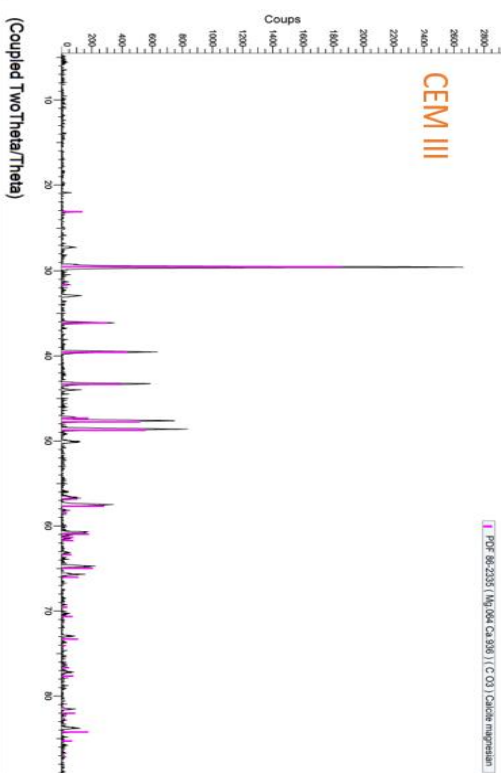


8 mois

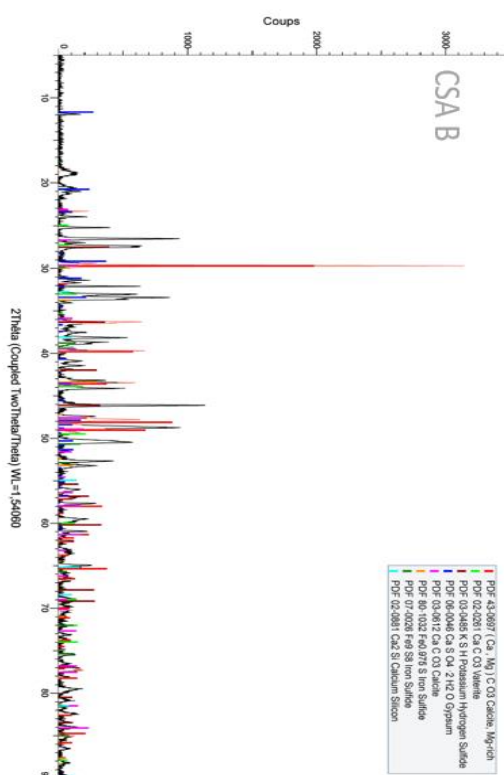
(Coupled TwoTheta/Theta)



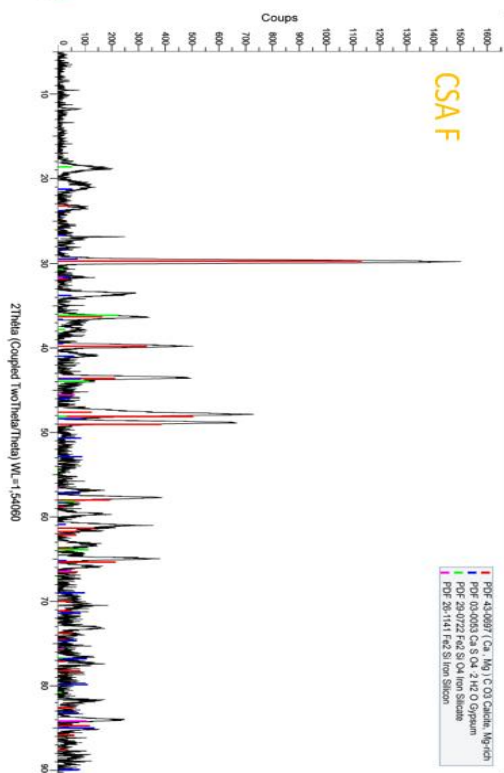
(Coupled TwoTheta/Theta)



(Coupled TwoTheta/Theta)

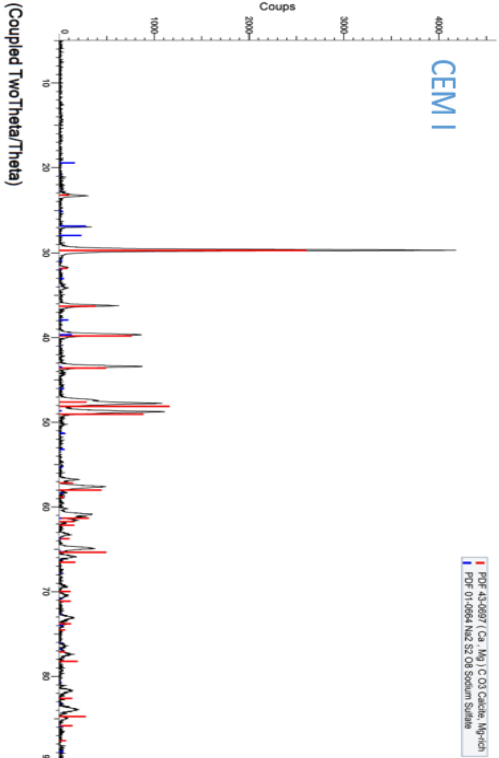


(Coupled TwoTheta/Theta)

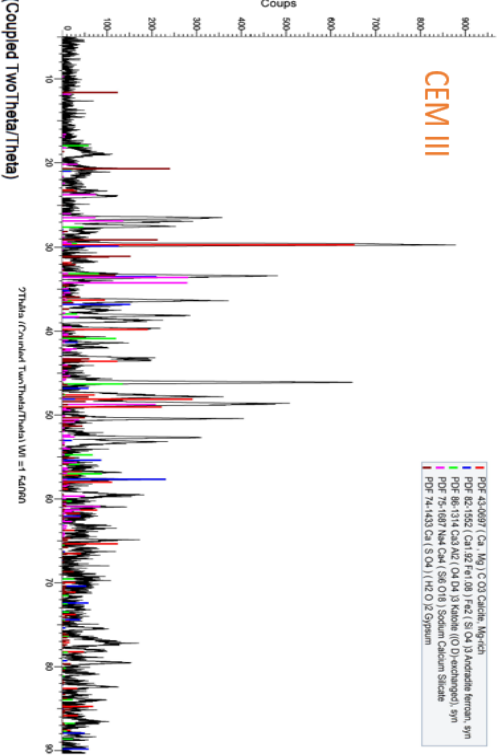


10 mois

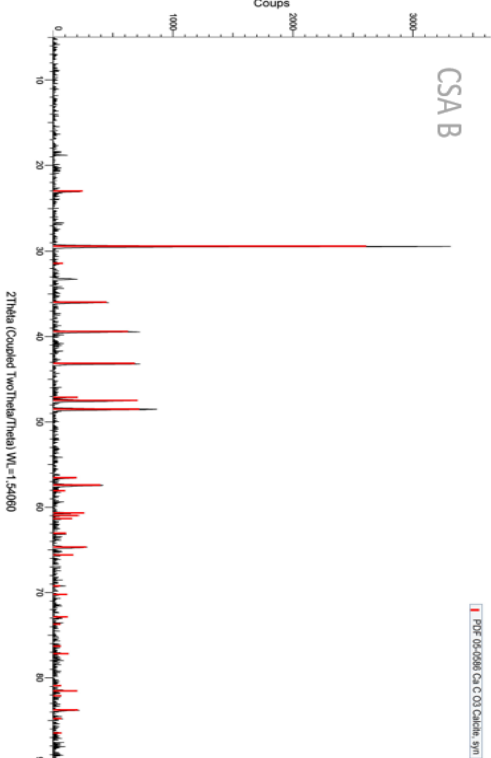
(Coupled TwoTheta/Theta)



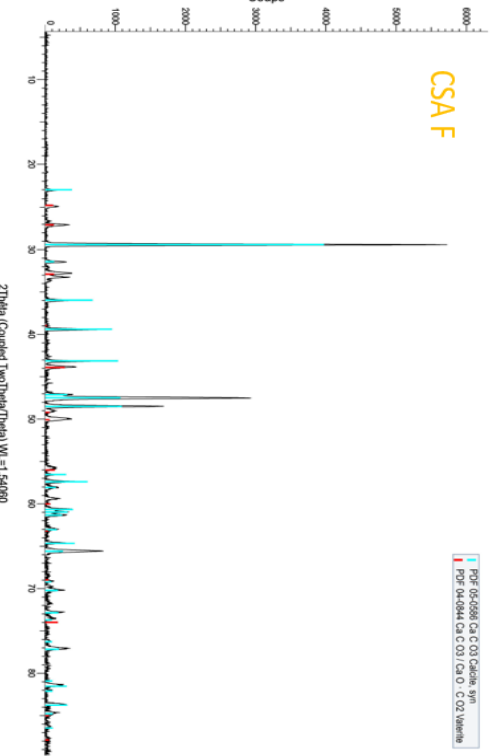
(Coupled TwoTheta/Theta)



CSA B

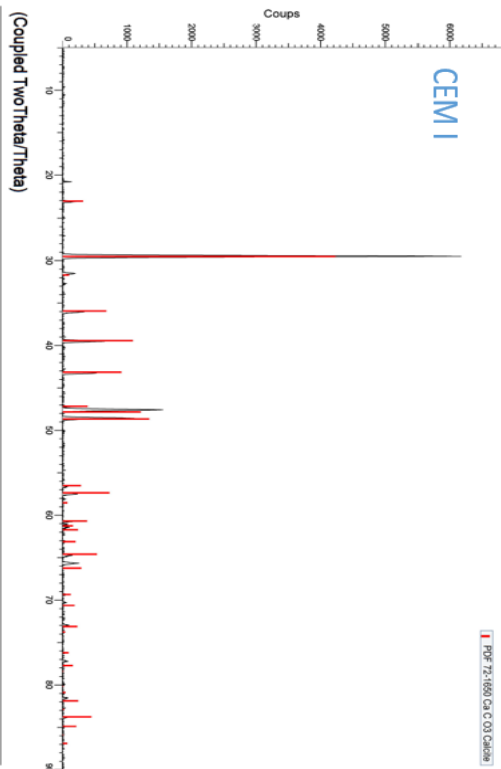


CSA F

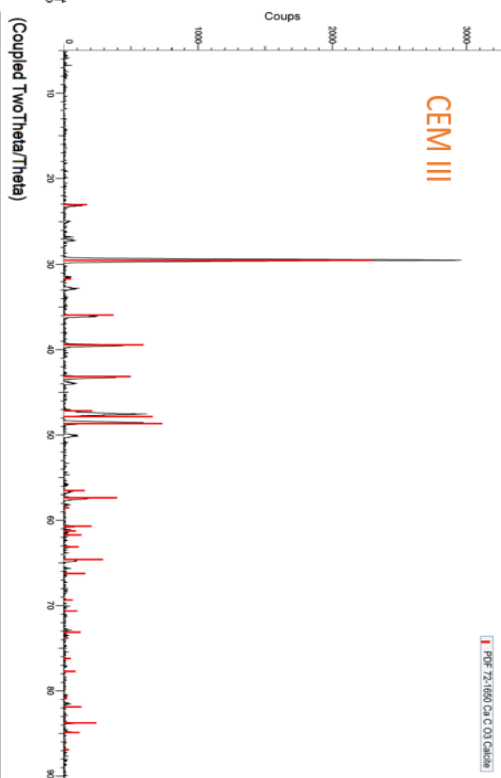


12 mois

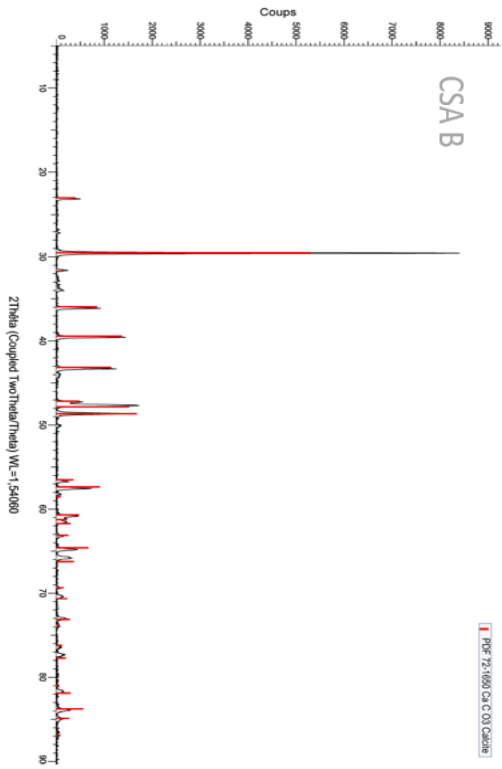
(Coupled TwoTheta/Theta)



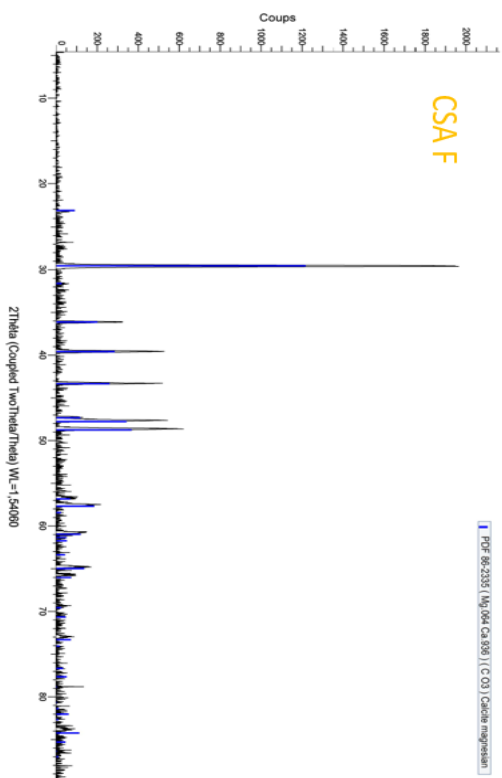
(Coupled TwoTheta/Theta)



CSA B

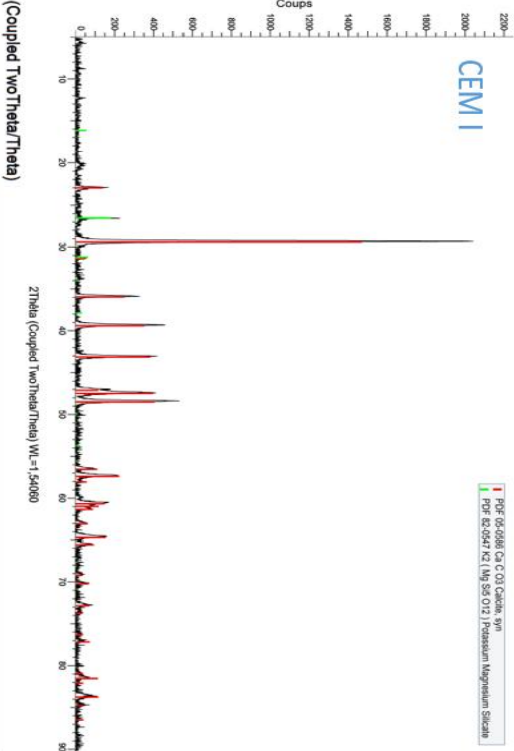


CSA F

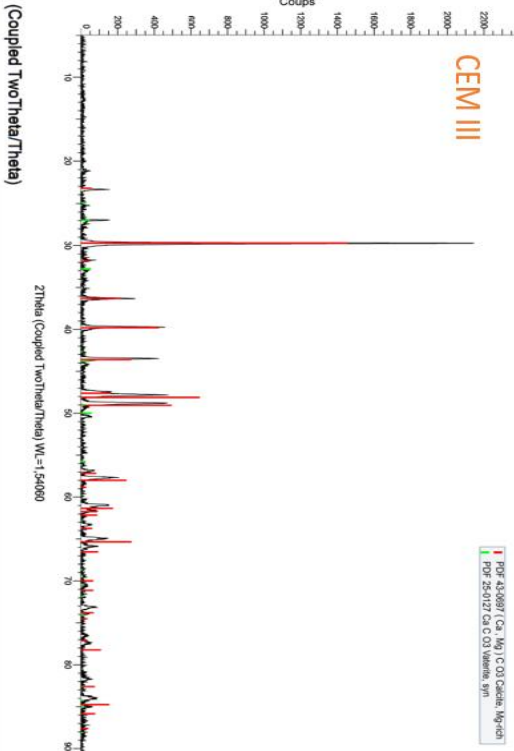


18 mois

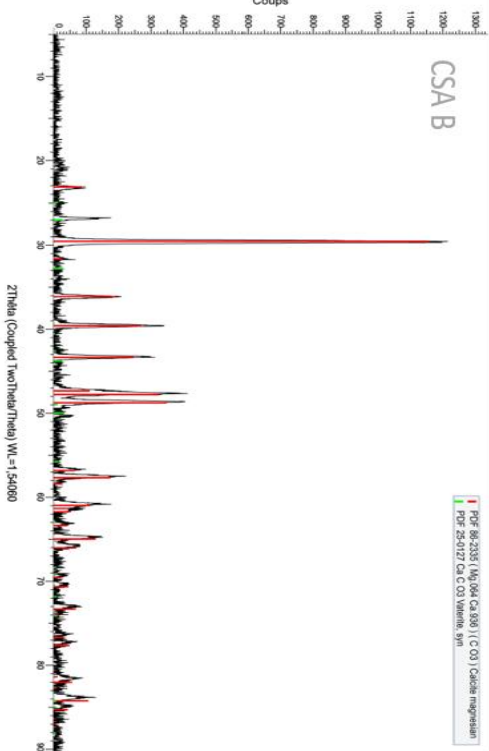
(Coupled TwoTheta/Theta)



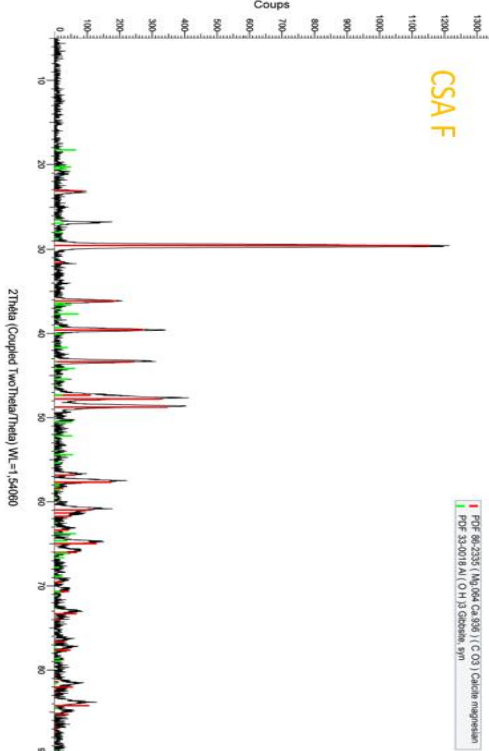
(Coupled TwoTheta/Theta)



(Coupled TwoTheta/Theta)

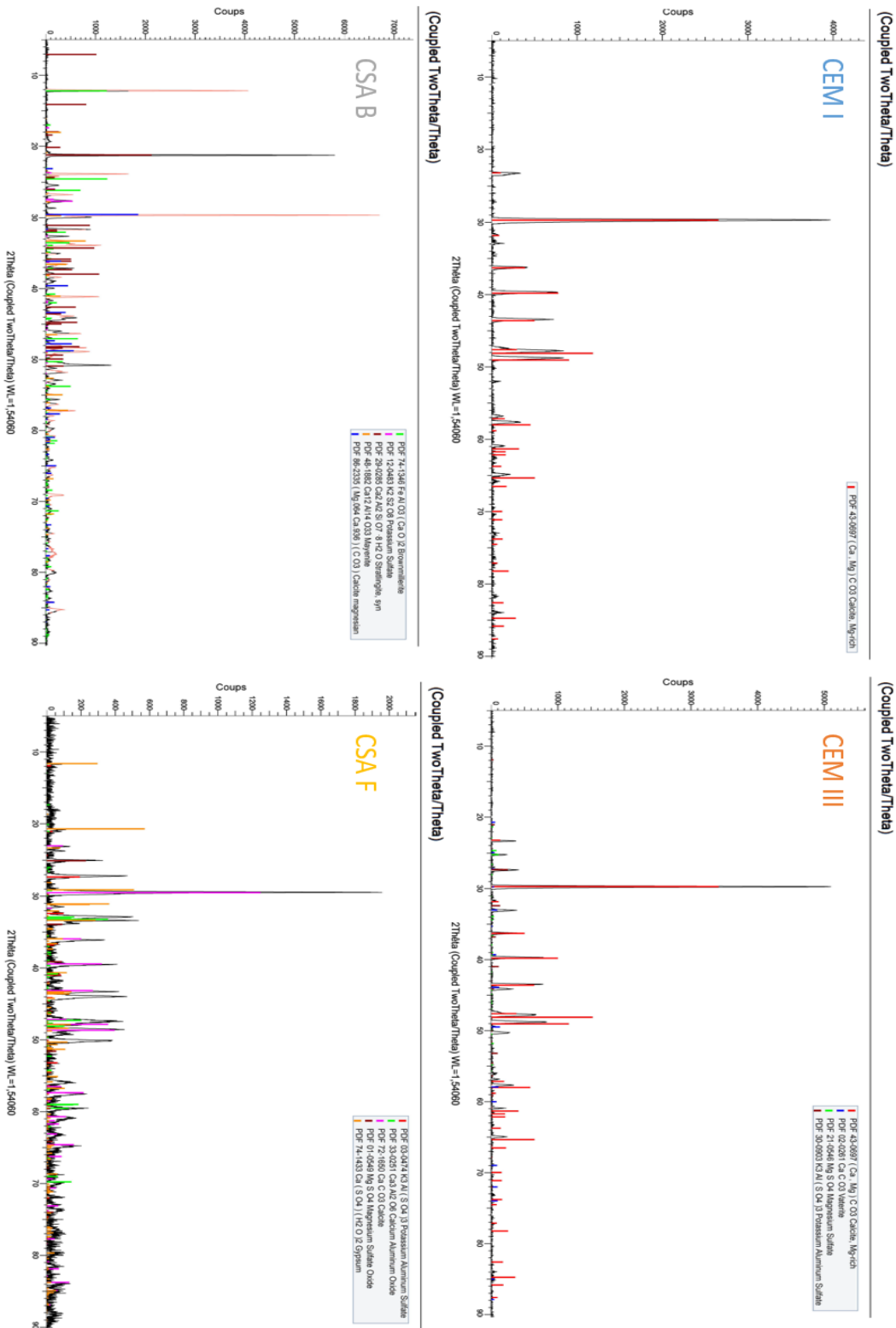


(Coupled TwoTheta/Theta)



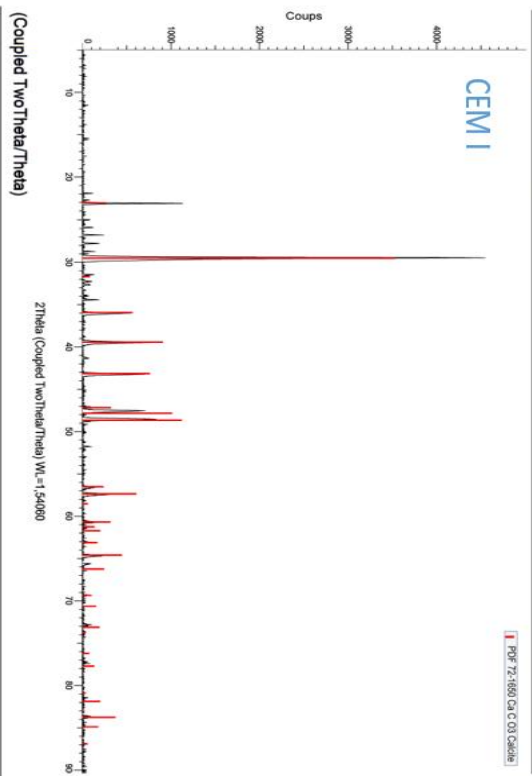
Annexe V : Diffractogrammes – site S2u

2 mois

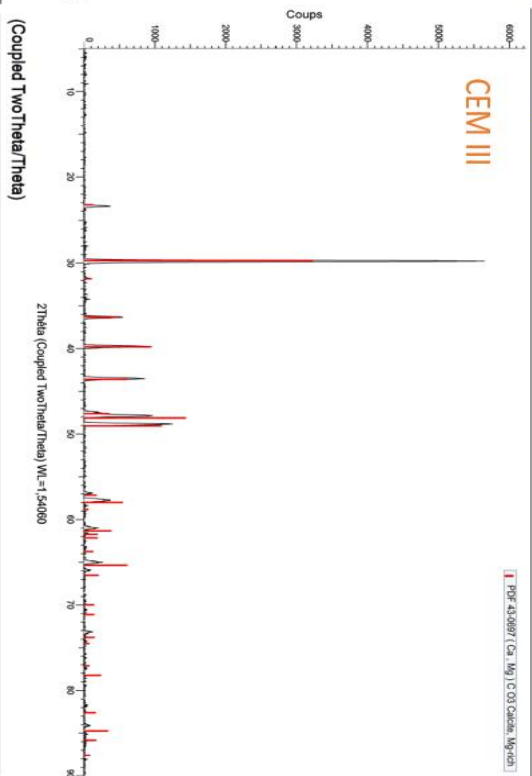


4 mois

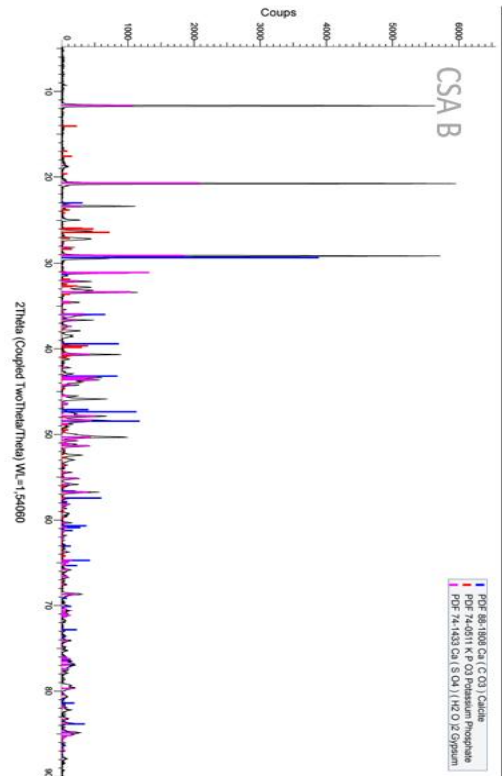
(Coupled TwoTheta/Theta)



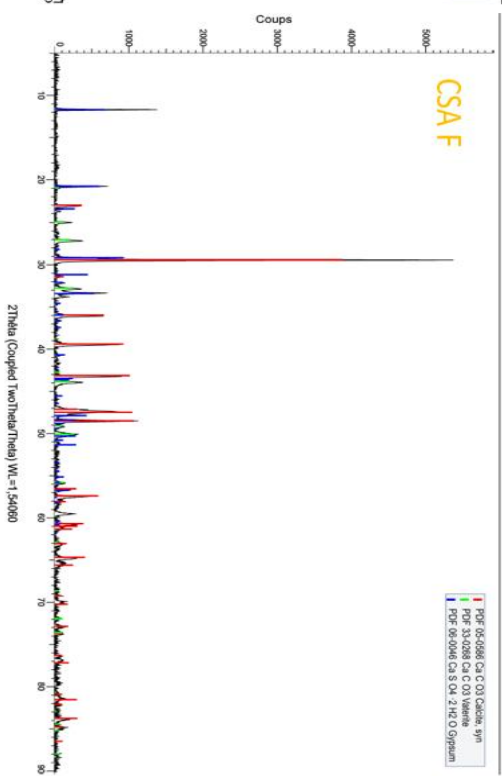
(Coupled TwoTheta/Theta)



CSA B

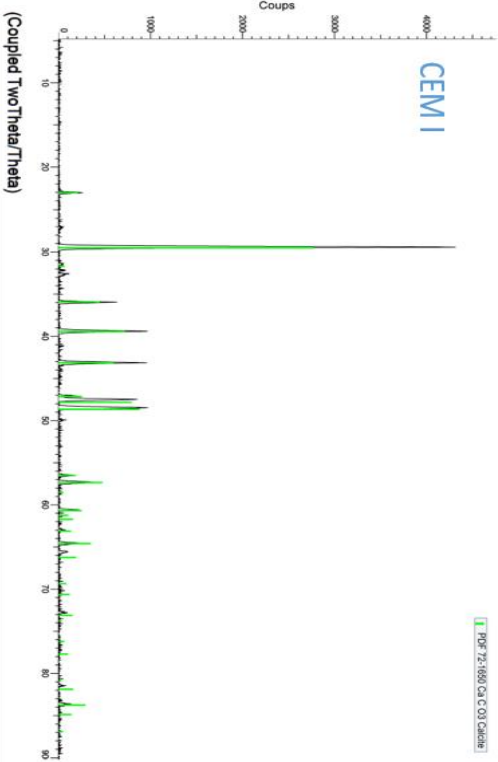


CSA F

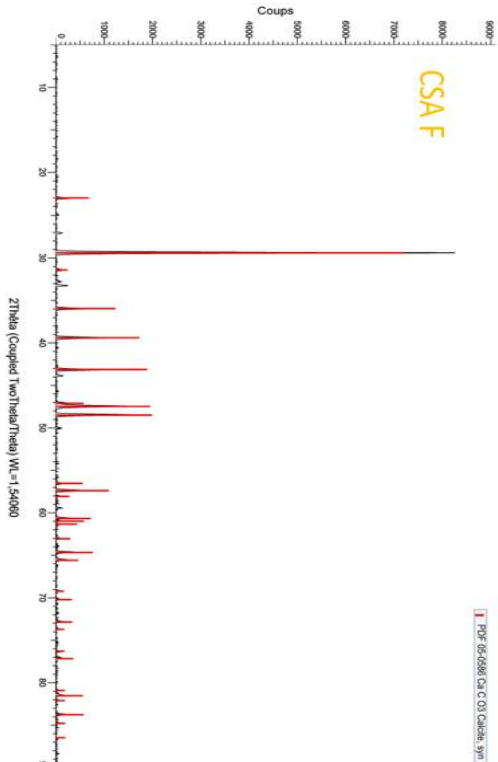
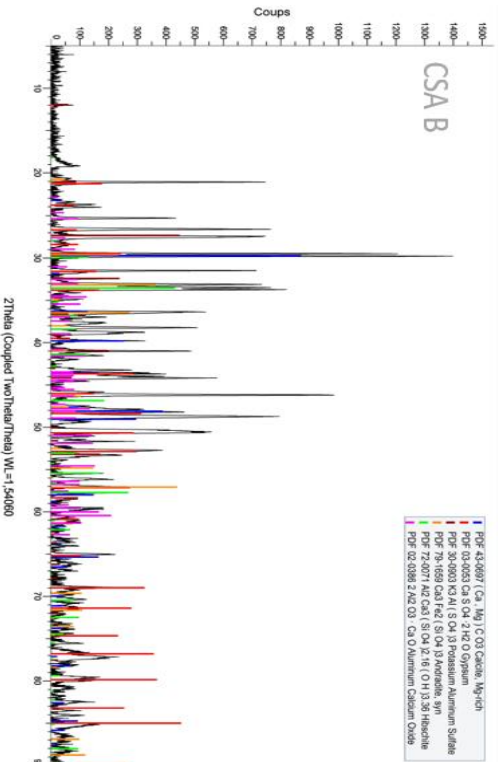
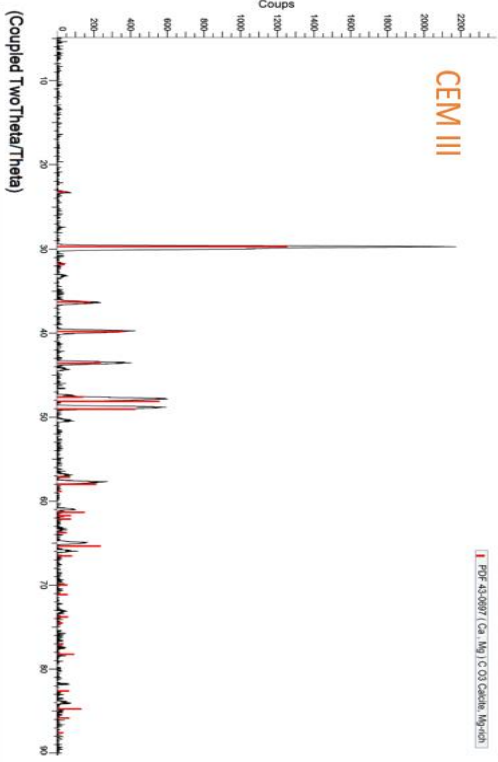


6 mois

(Coupled TwoTheta/Theta)

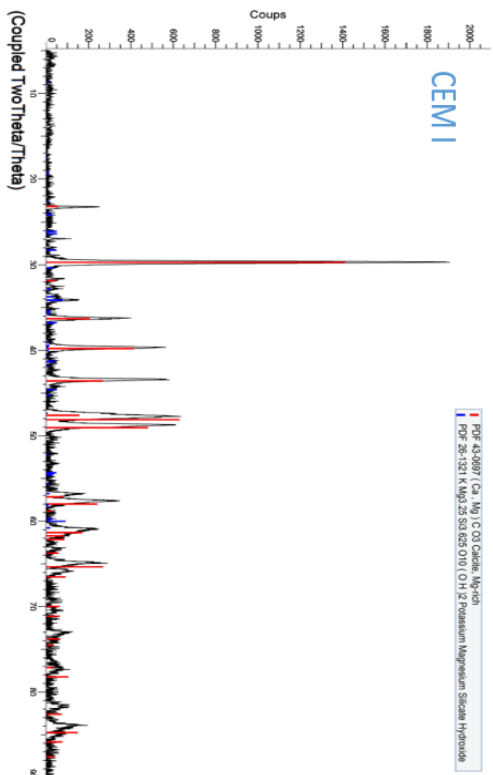


(Coupled TwoTheta/Theta)

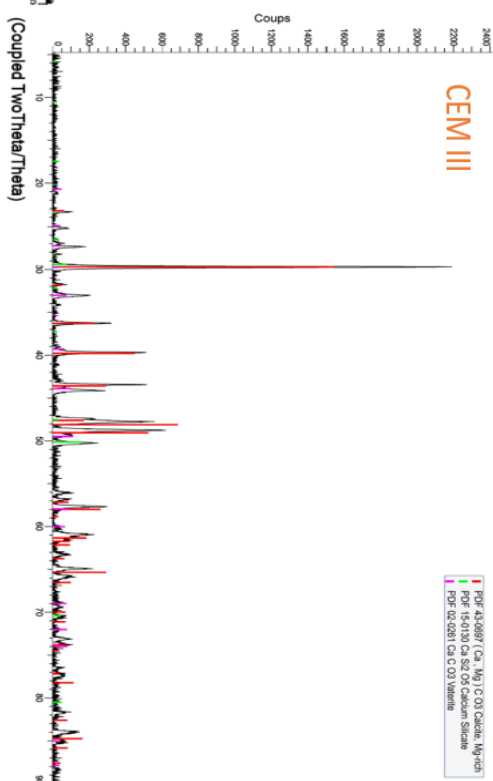


8 mois

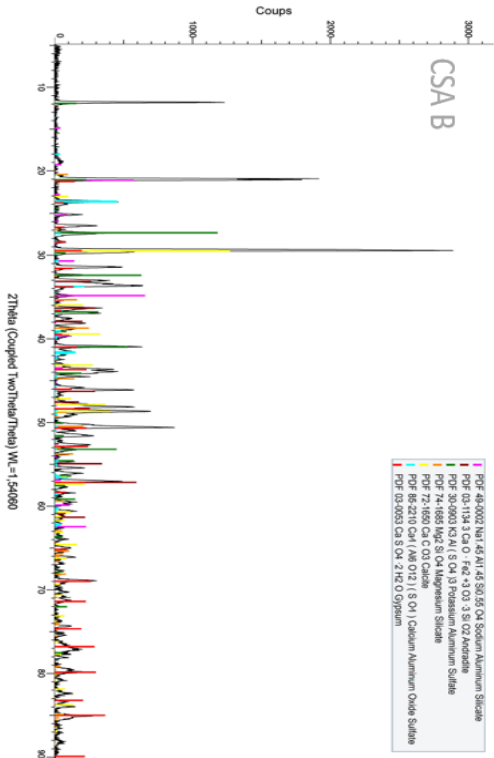
(Coupled TwoTheta/Theta)



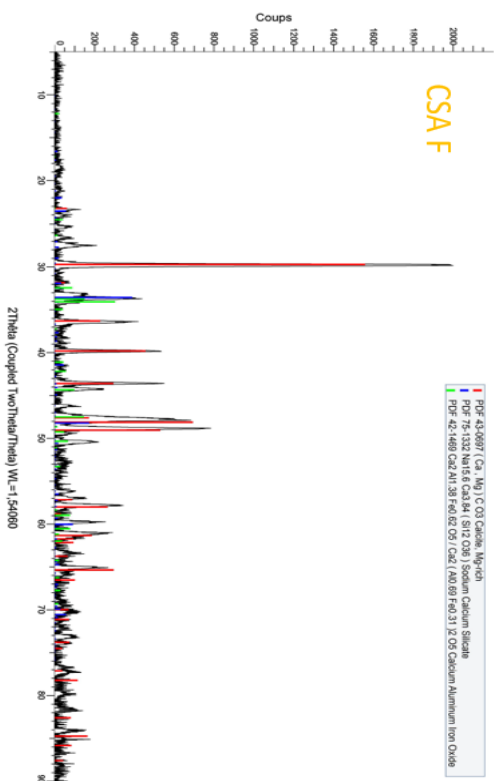
(Coupled TwoTheta/Theta)



(Coupled TwoTheta/Theta)

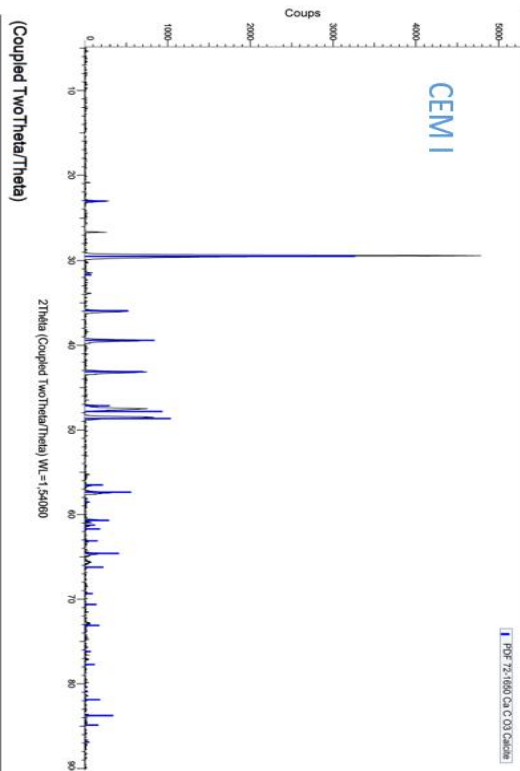


(Coupled TwoTheta/Theta)

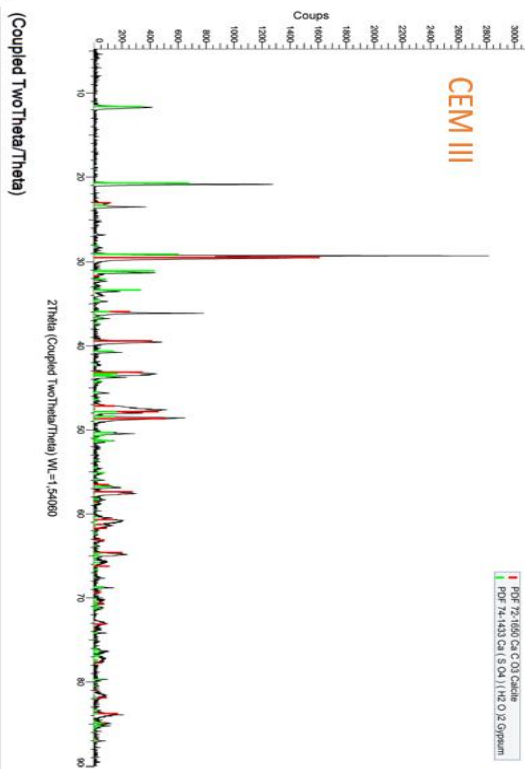


10 mois

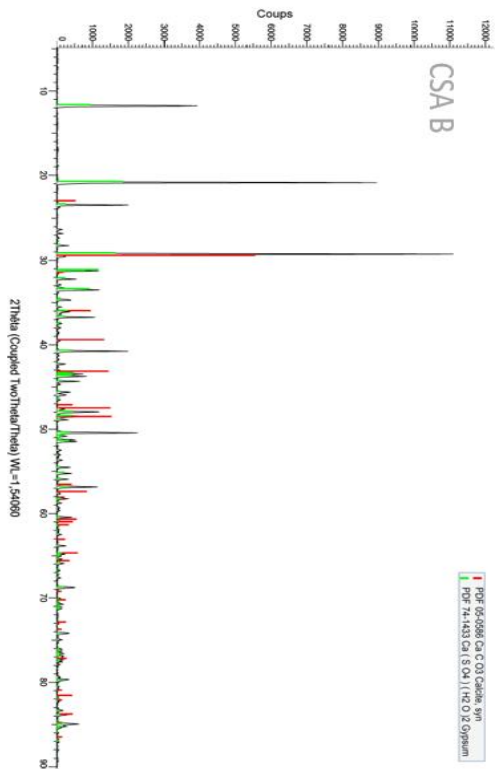
(Coupled TwoTheta/Theta)



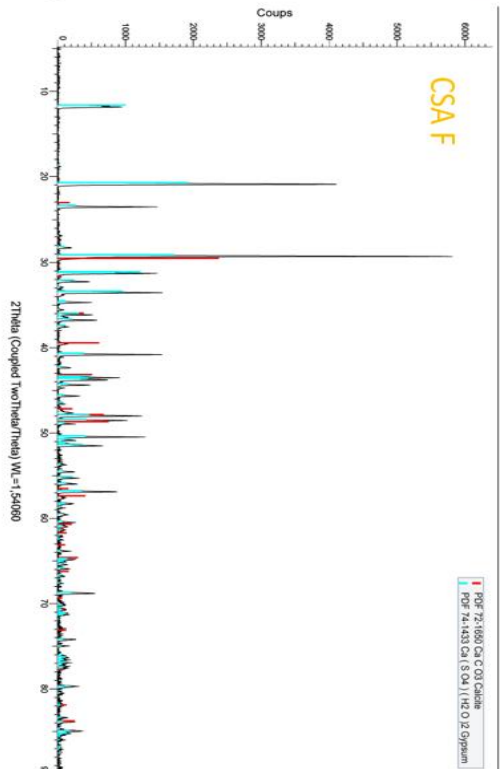
(Coupled TwoTheta/Theta)



(Coupled TwoTheta/Theta)

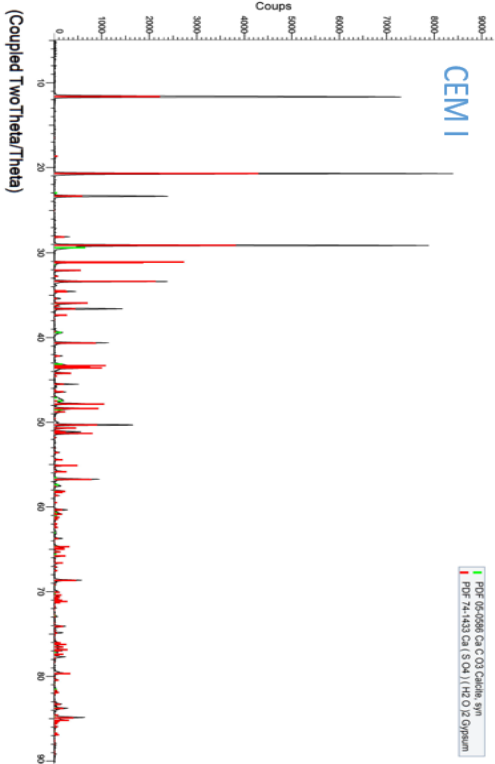


(Coupled TwoTheta/Theta)

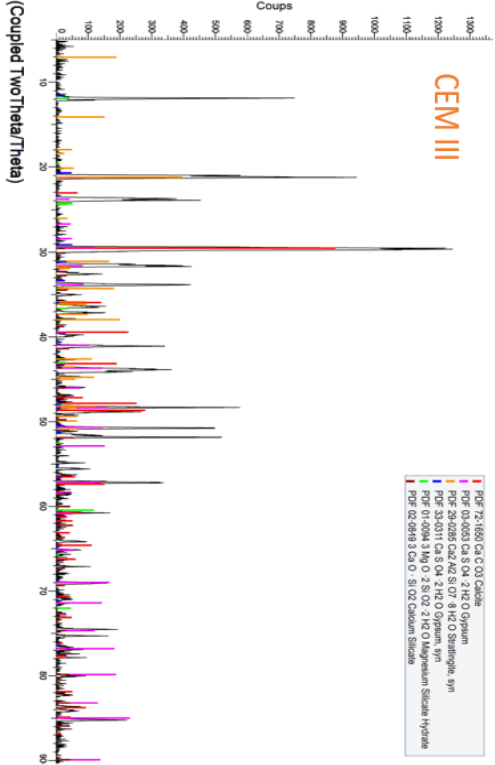


12 mois

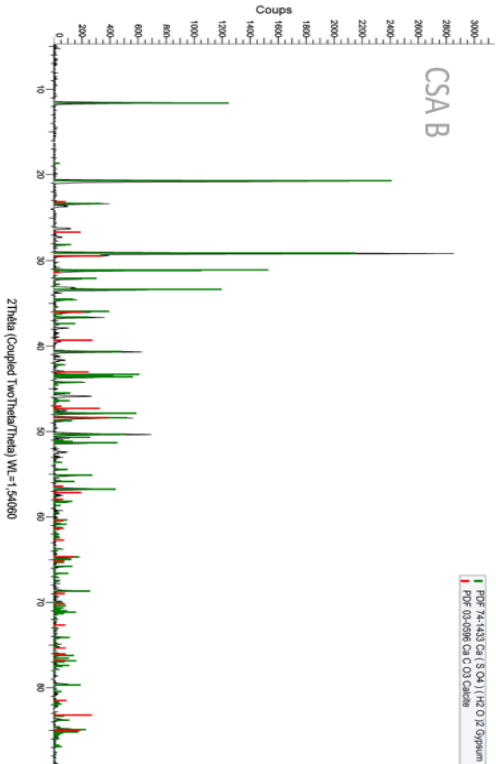
(Coupled TwoTheta/Theta)



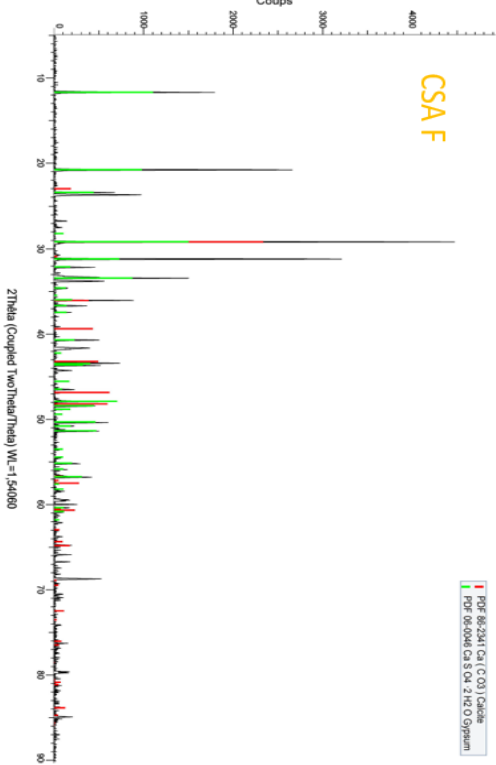
(Coupled TwoTheta/Theta)

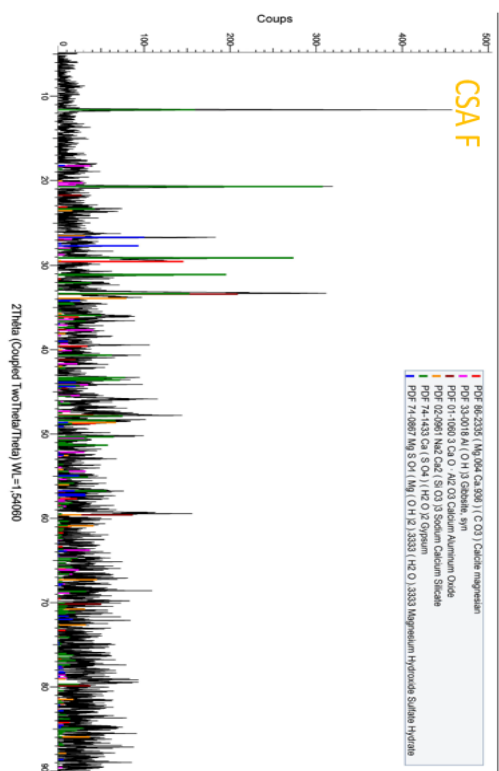
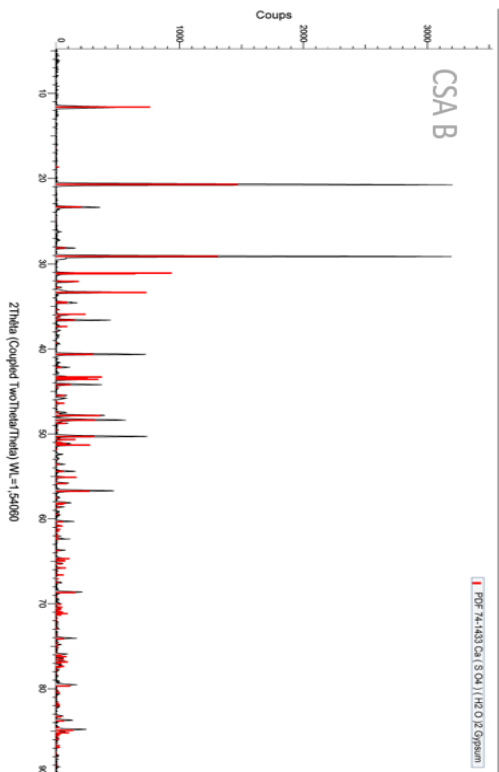
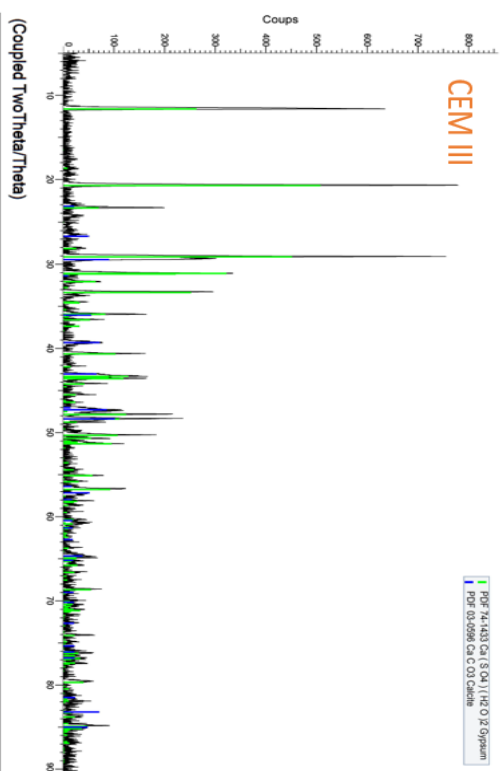
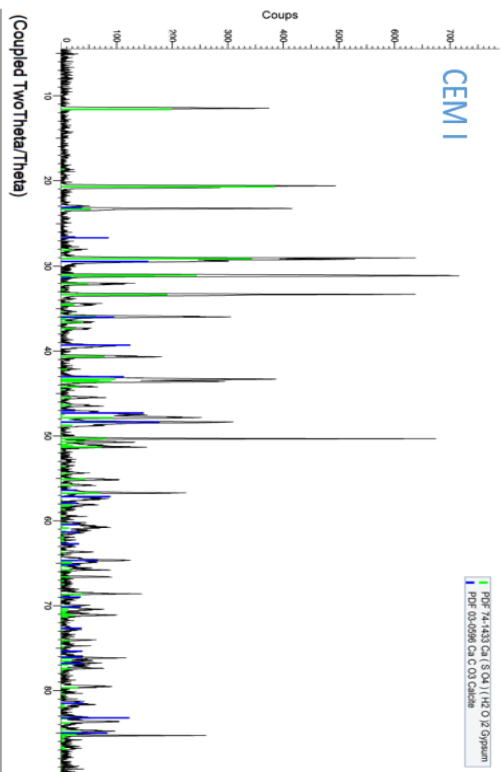


CSA B



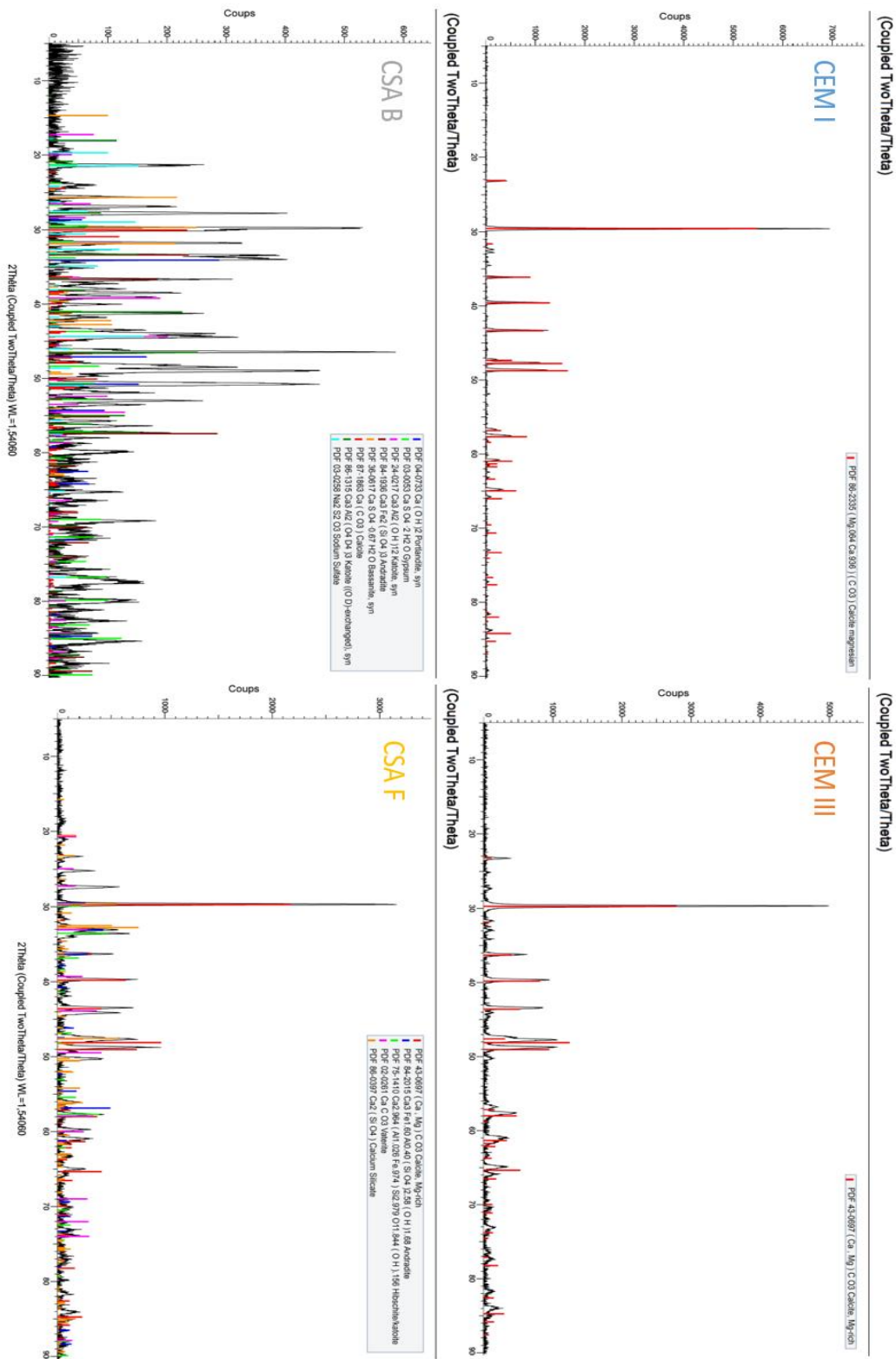
CSA F





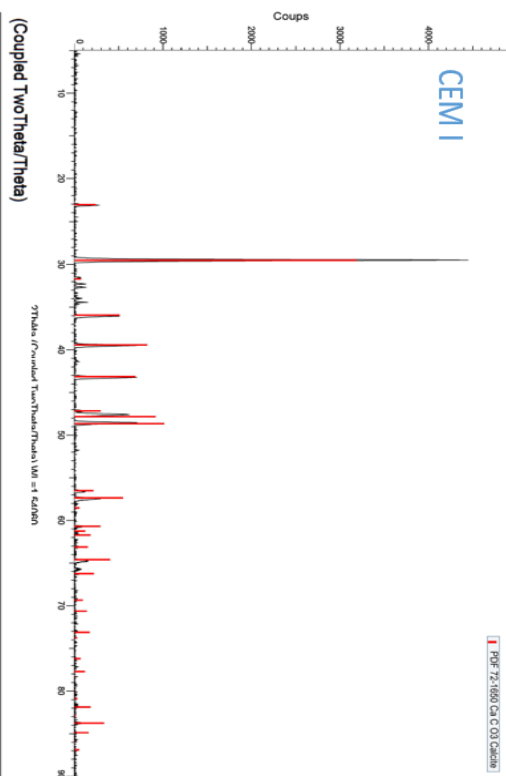
Annexe VI : Diffractogrammes – site S2p

2 mois

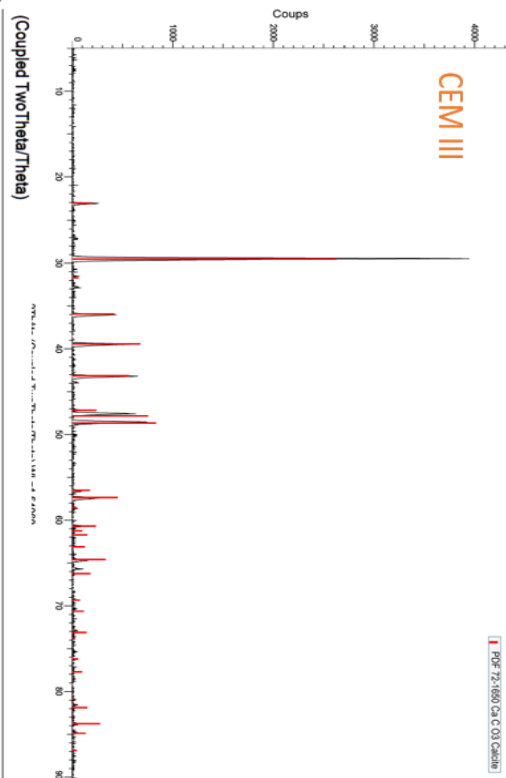


4 mois

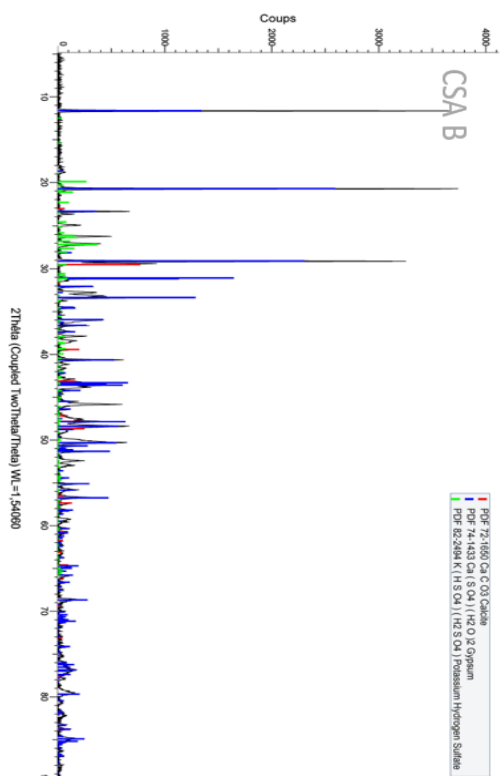
(Coupled TwoTheta/Theta)



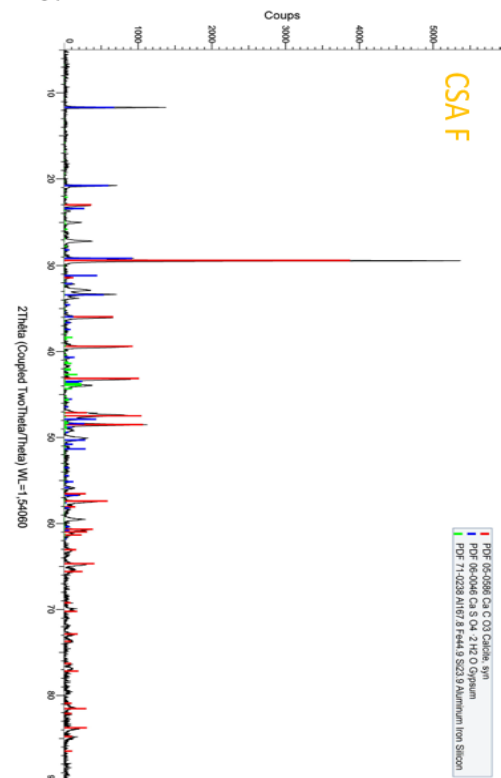
(Coupled TwoTheta/Theta)



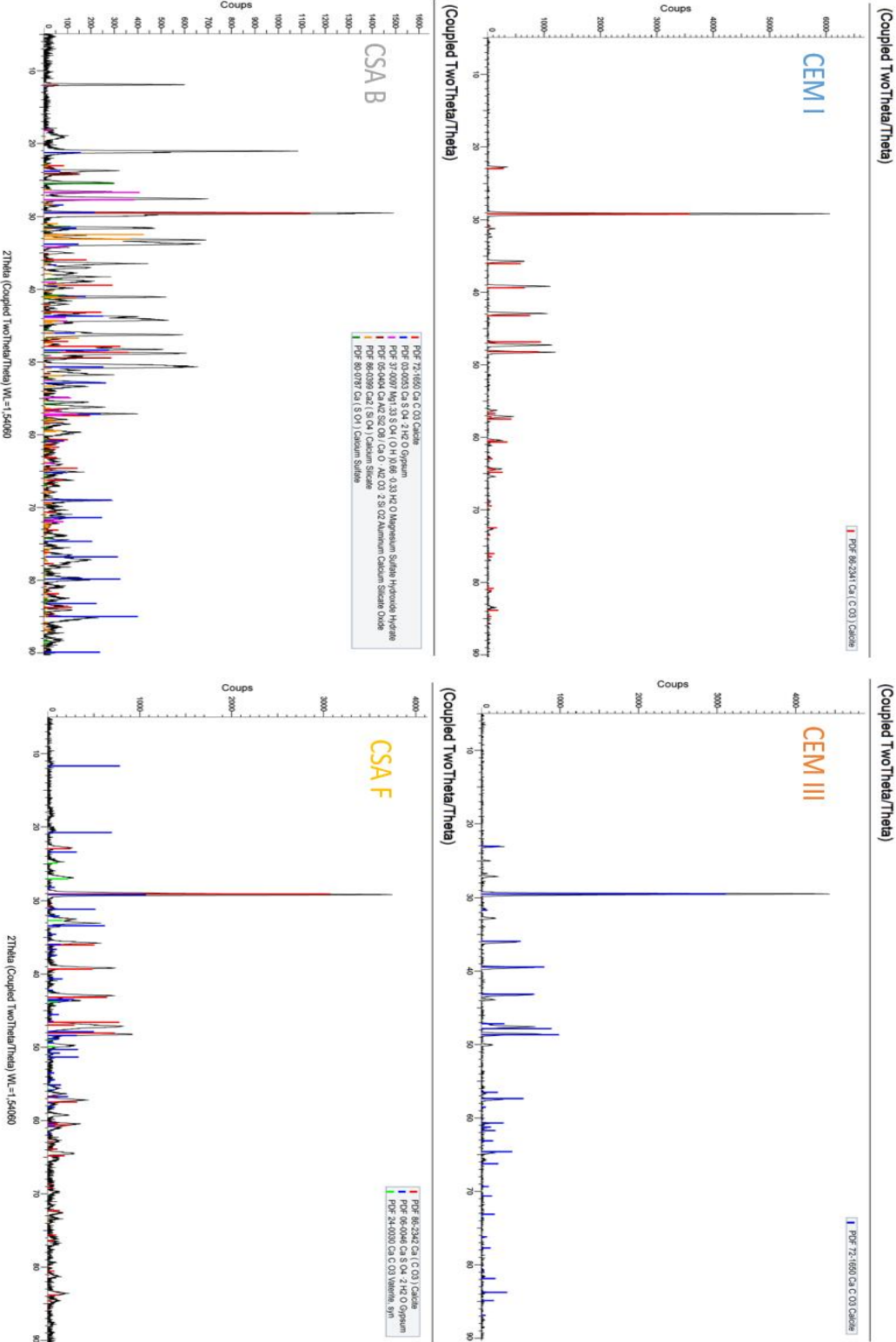
(Coupled TwoTheta/Theta)



(Coupled TwoTheta/Theta)

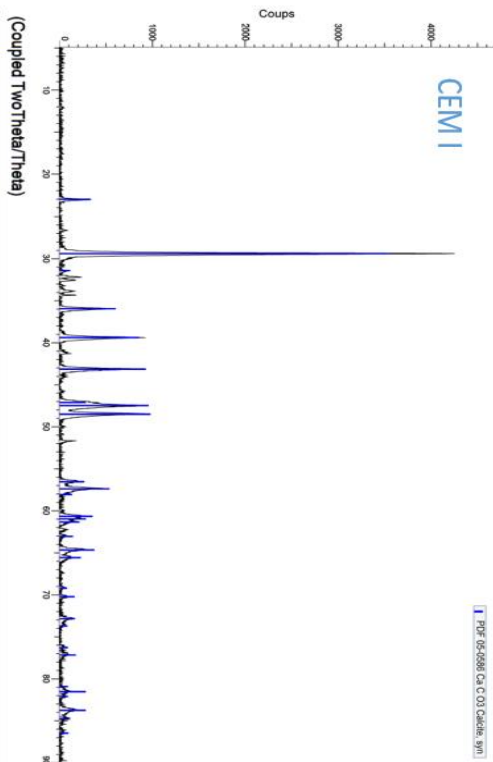


6 mois

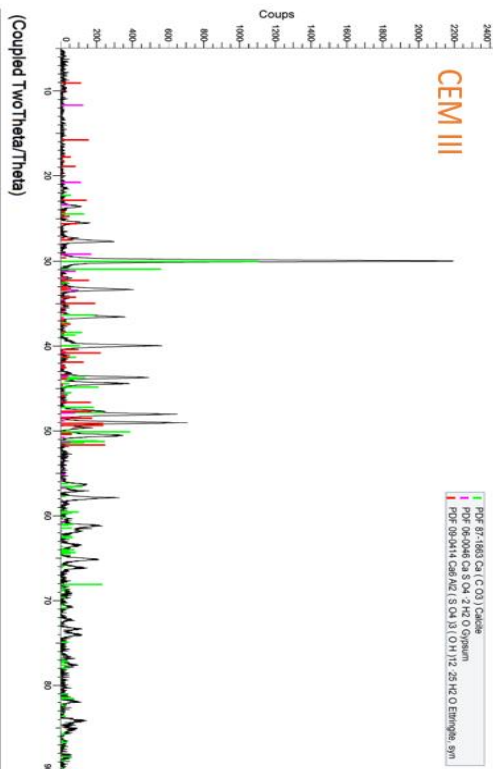


8 mois

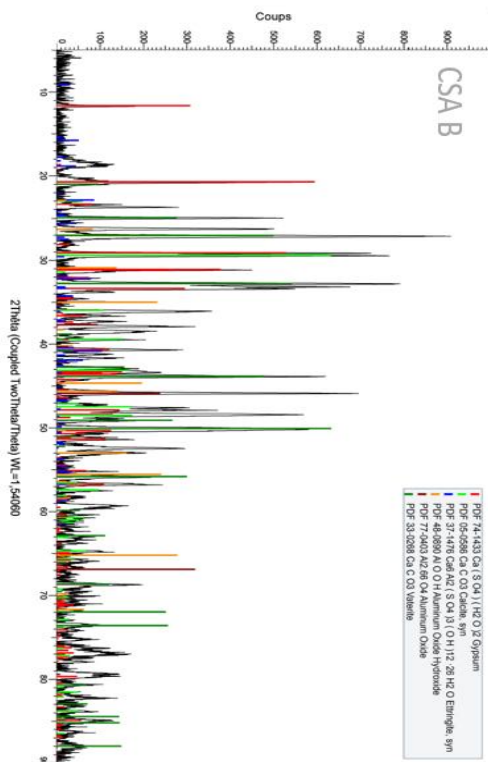
(Coupled TwoTheta/Theta)



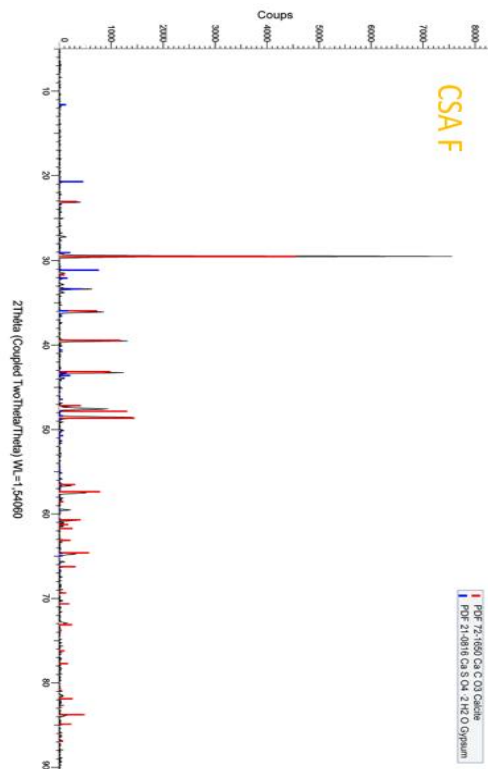
(Coupled TwoTheta/Theta)



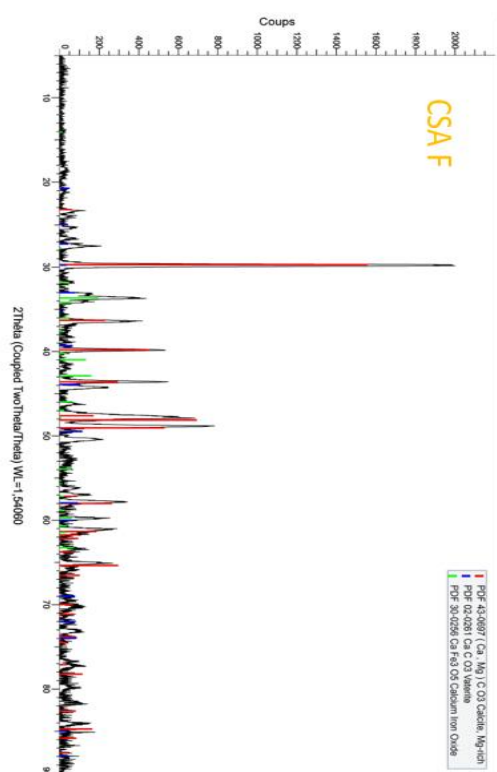
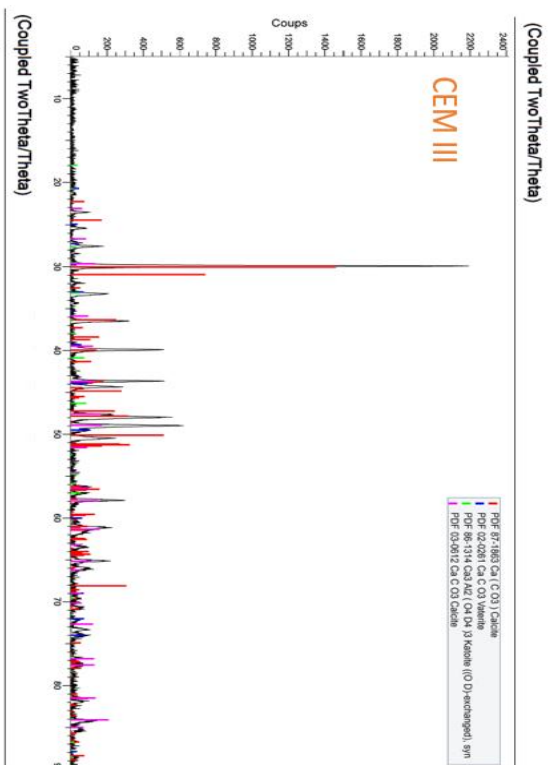
(Coupled TwoTheta/Theta)



(Coupled TwoTheta/Theta)

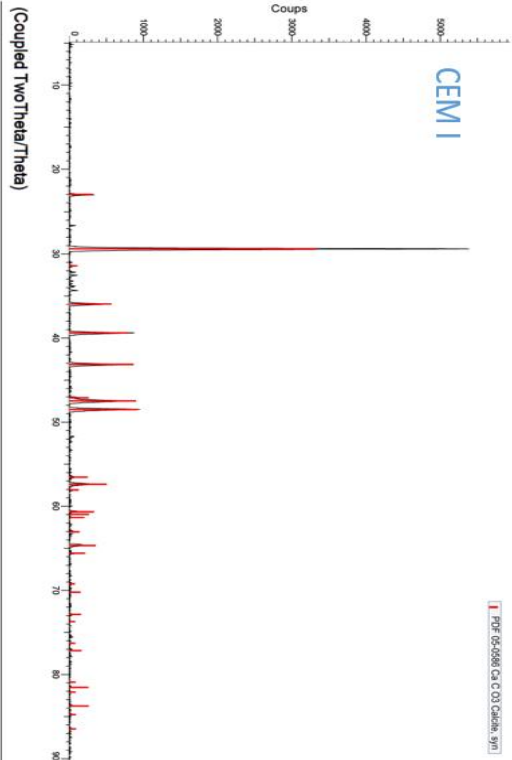


(Coupled TwoTheta/Theta)

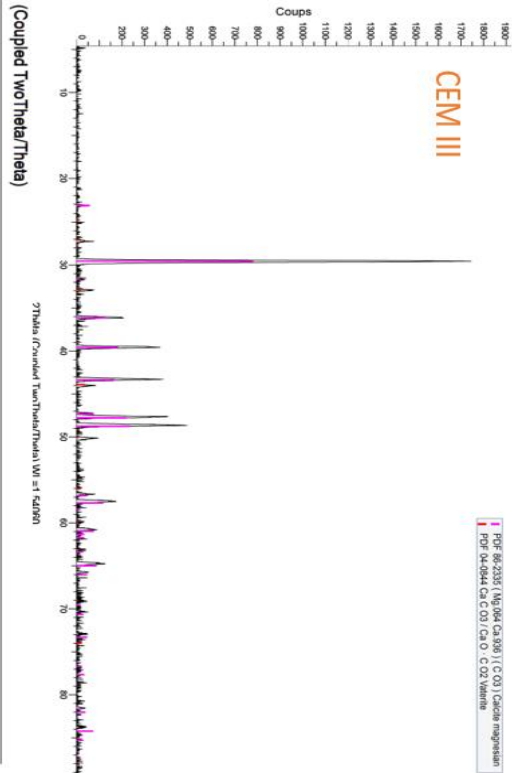


12 mois

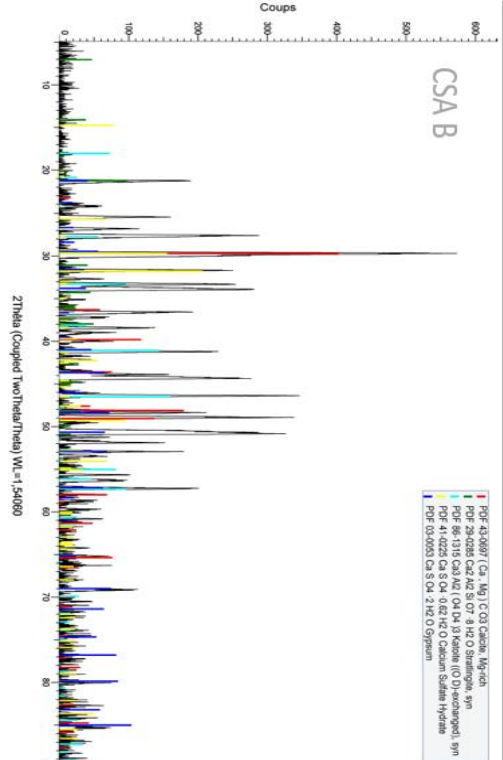
(Coupled TwoTheta/Theta)



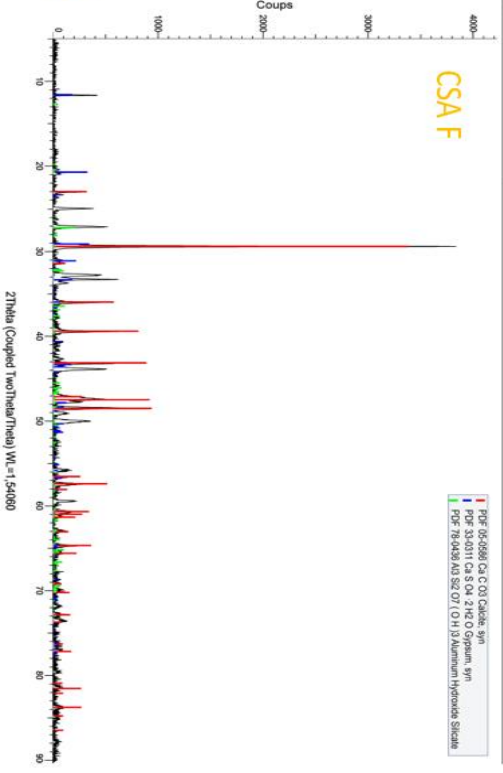
(Coupled TwoTheta/Theta)



(Coupled TwoTheta/Theta)

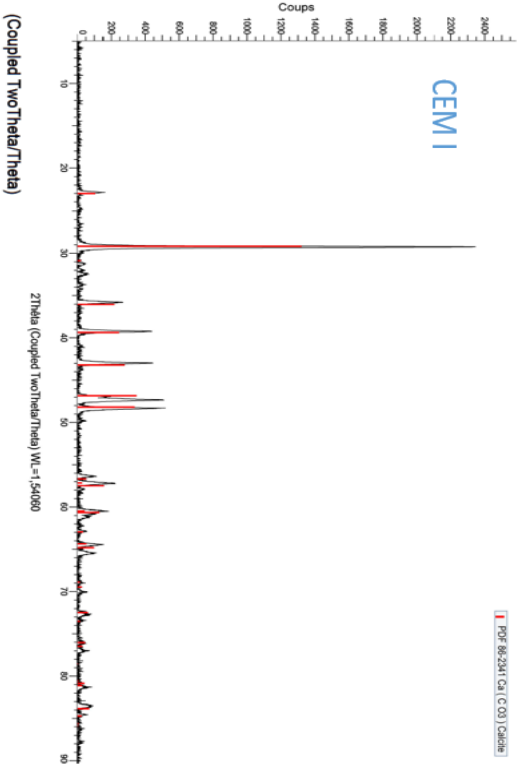


(Coupled TwoTheta/Theta)

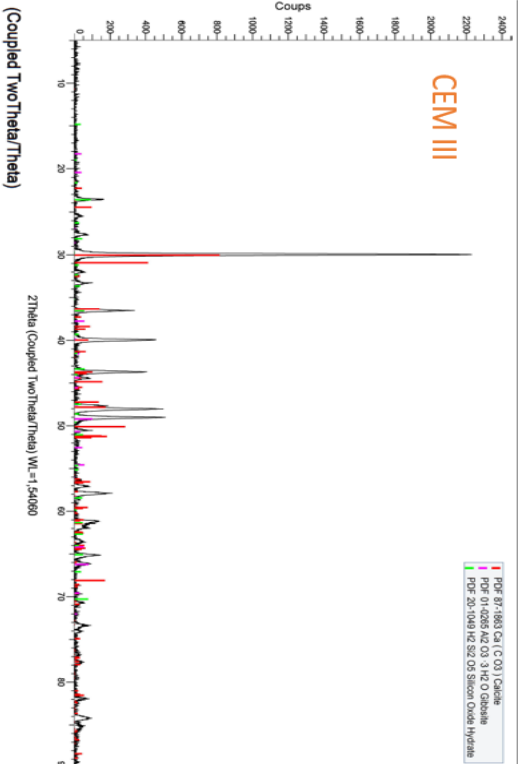


18 mois

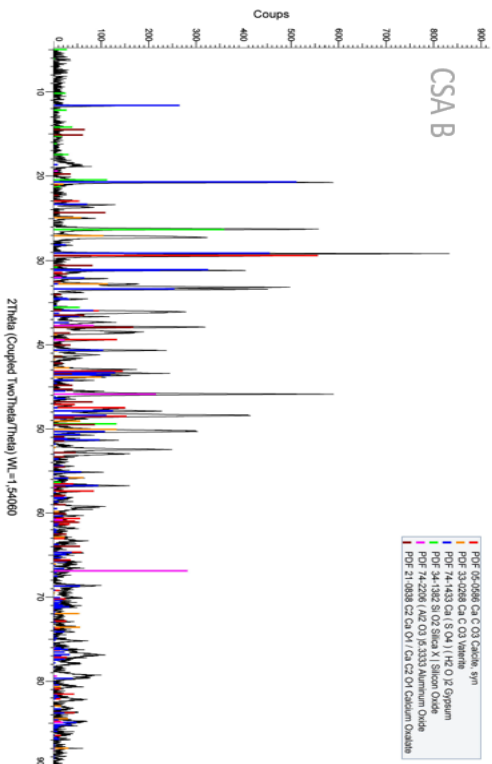
(Coupled TwoTheta/Theta)



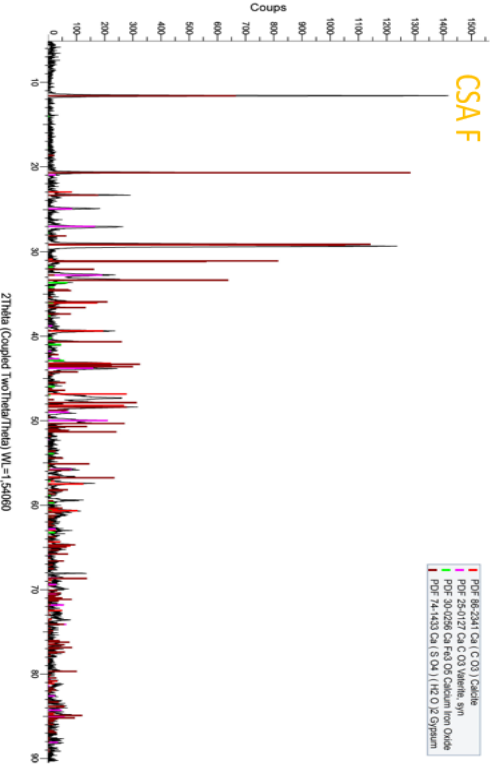
(Coupled TwoTheta/Theta)



(Coupled TwoTheta/Theta)



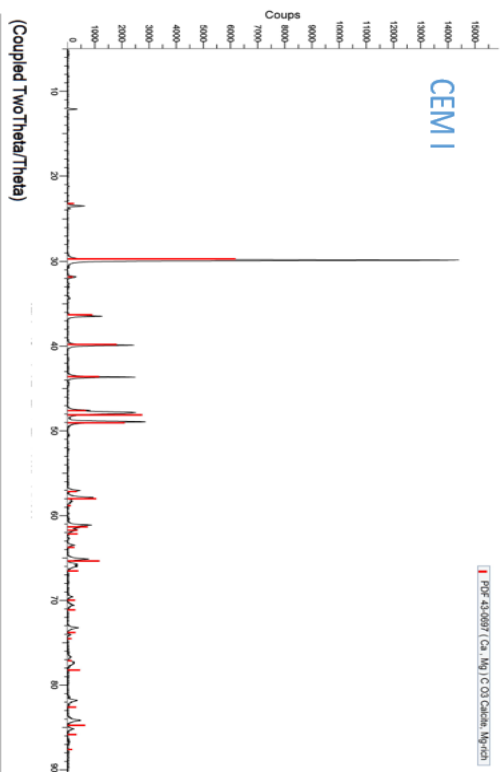
(Coupled TwoTheta/Theta)



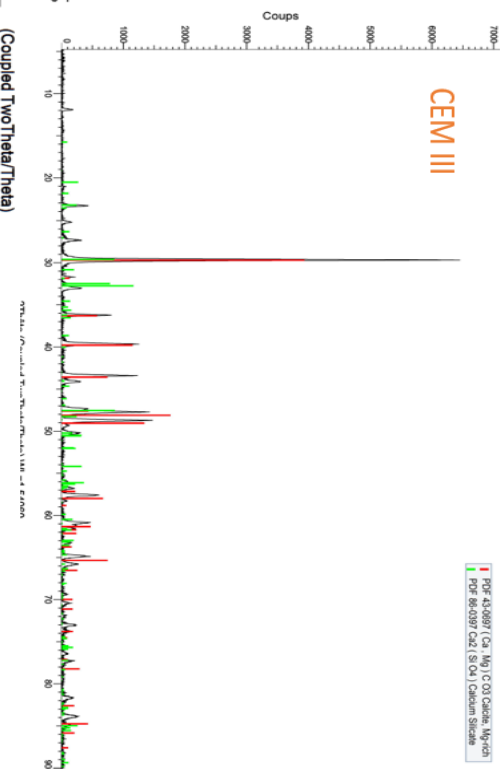
Annexe VII : Diffractogrammes – site S3

2 mois

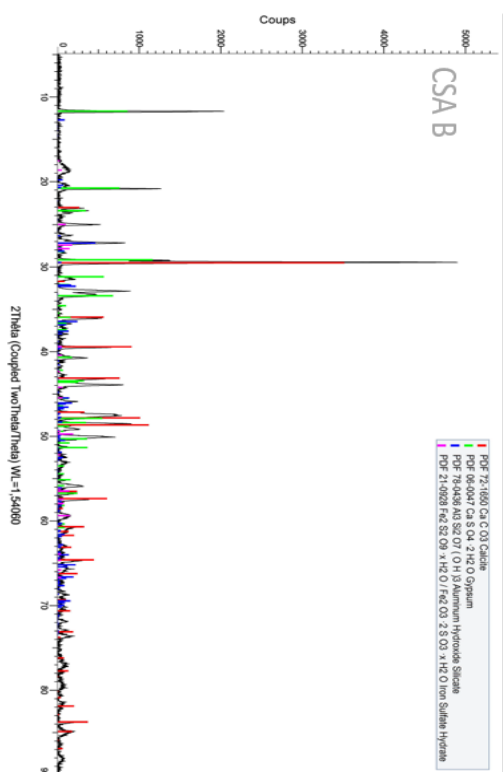
(Coupled TwoTheta/Theta)



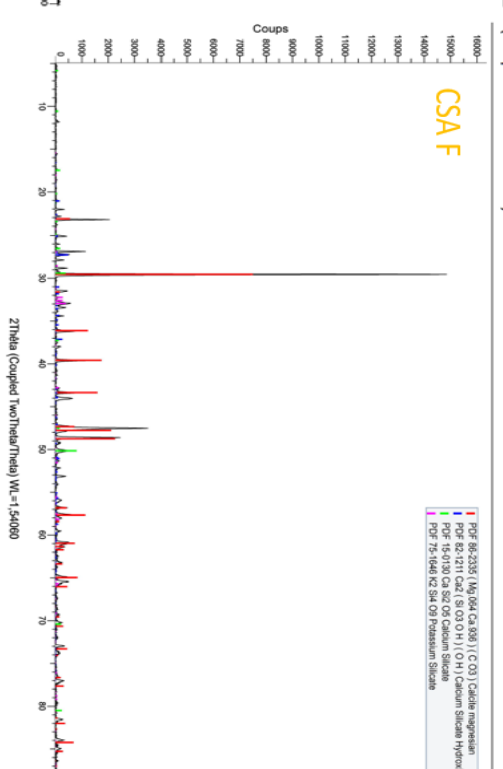
(Coupled TwoTheta/Theta)



(Coupled TwoTheta/Theta)

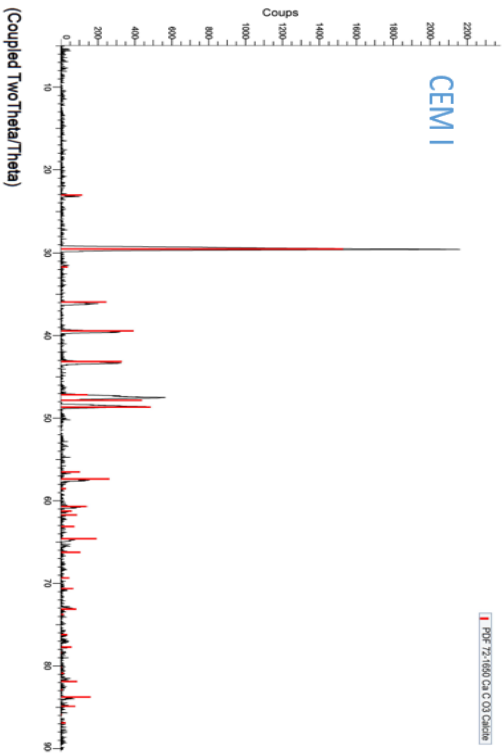


(Coupled TwoTheta/Theta)

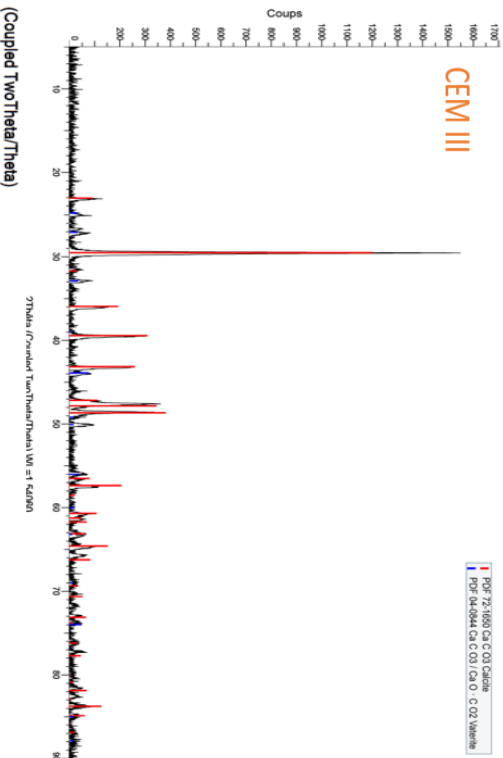


4 mois

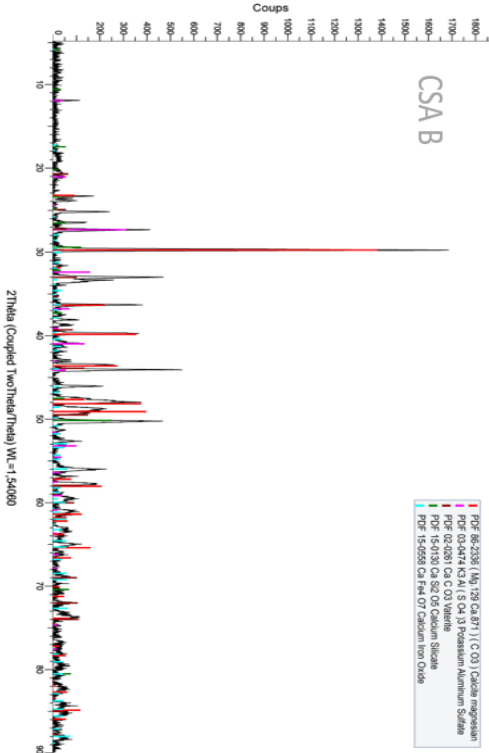
(Coupled TwoTheta/Theta)



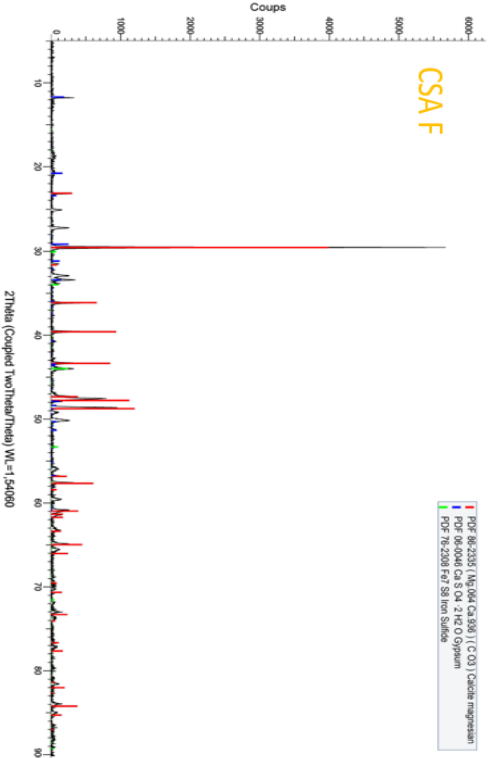
(Coupled TwoTheta/Theta)



(Coupled TwoTheta/Theta)

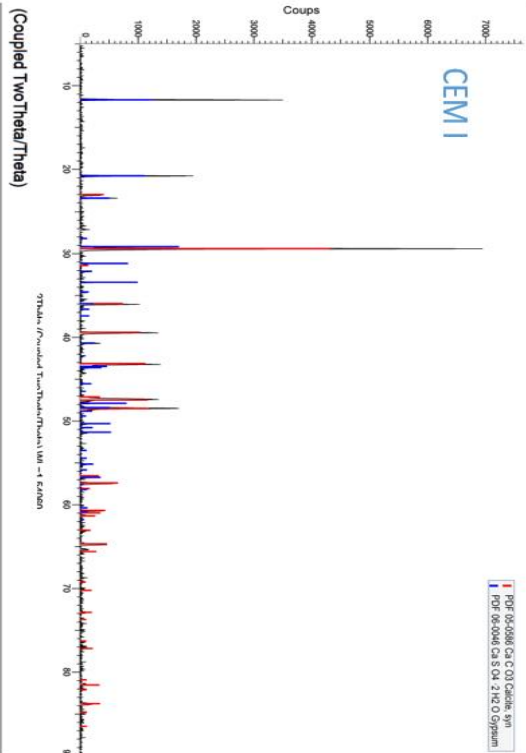


(Coupled TwoTheta/Theta)

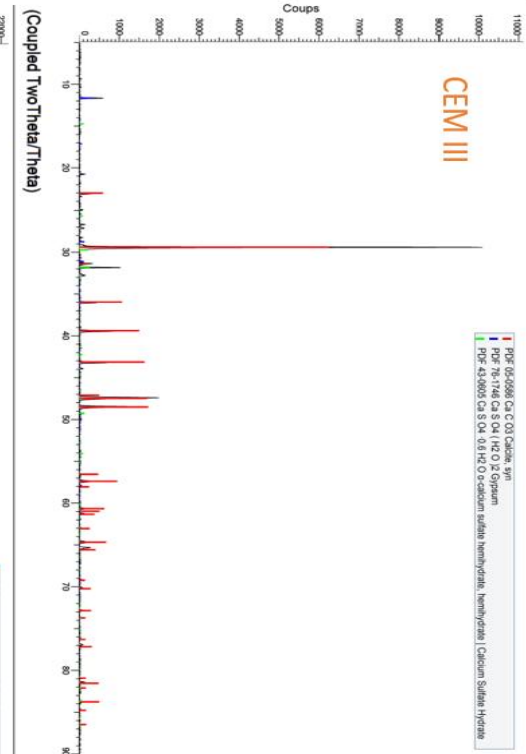


6 mois

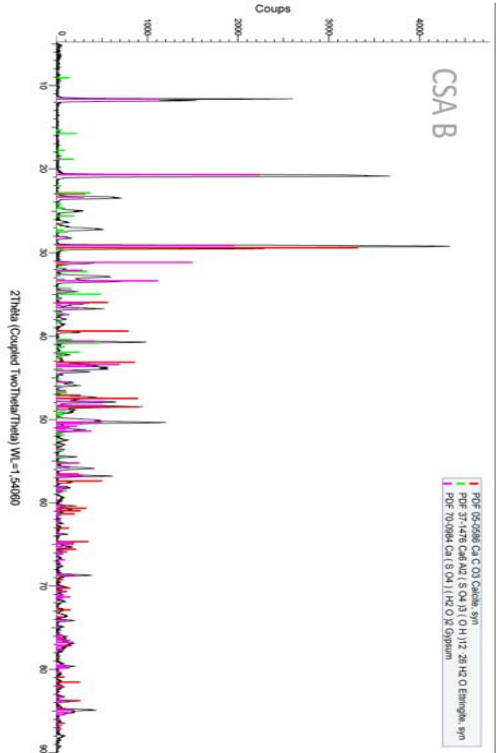
(Coupled TwoTheta/Theta)



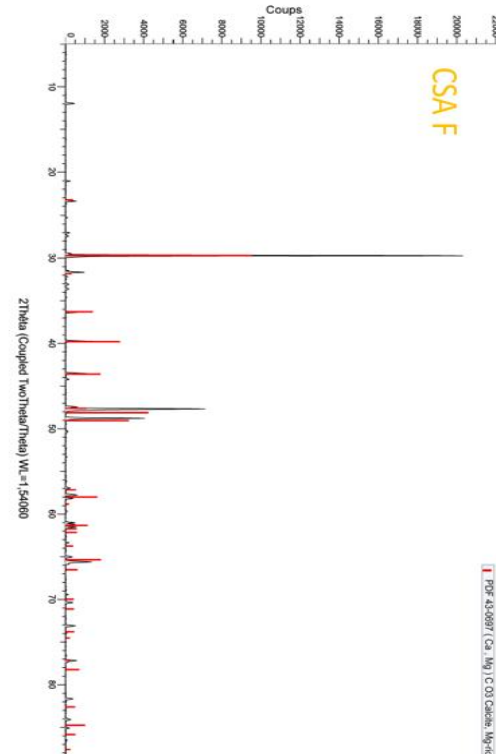
(Coupled TwoTheta/Theta)



(Coupled TwoTheta/Theta)

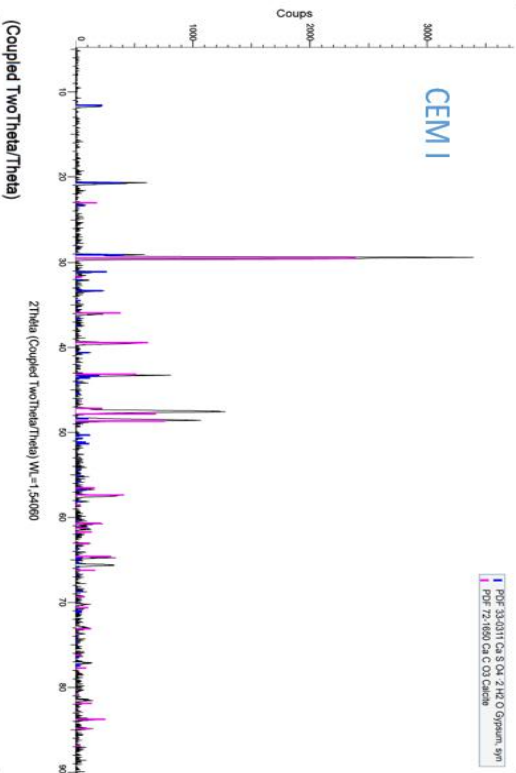


(Coupled TwoTheta/Theta)

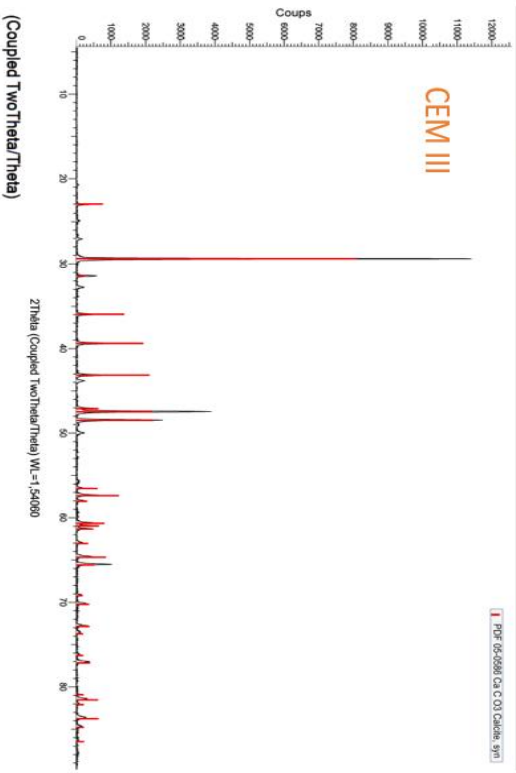


8 mois

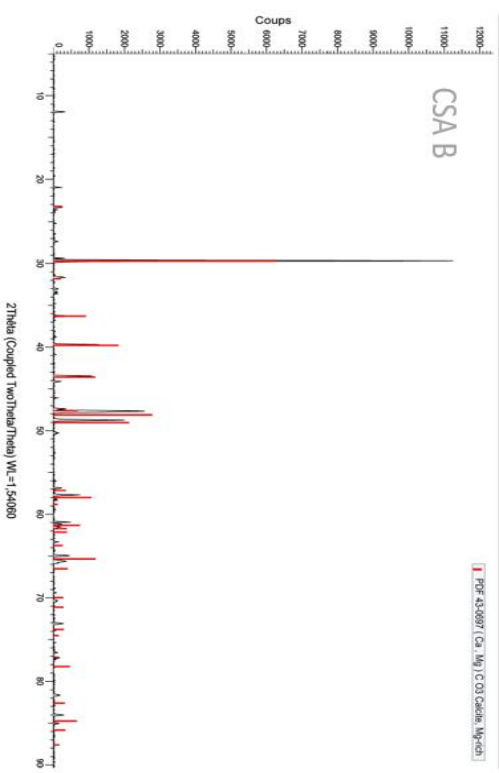
(Coupled TwoTheta/Theta)



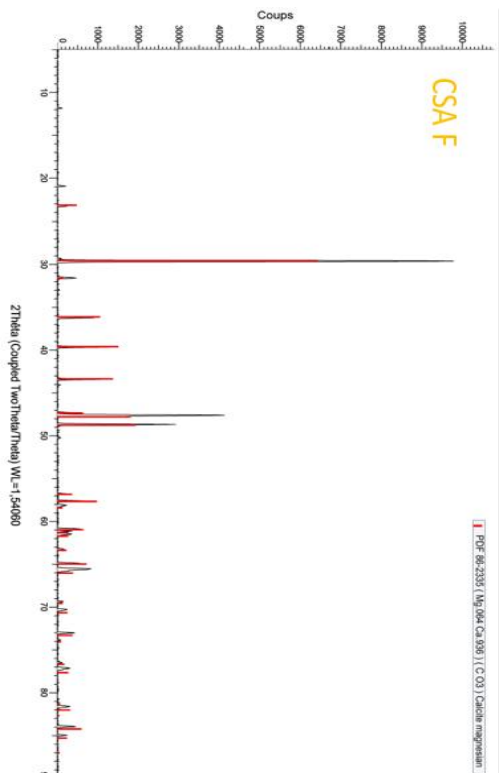
(Coupled TwoTheta/Theta)



(Coupled TwoTheta/Theta)

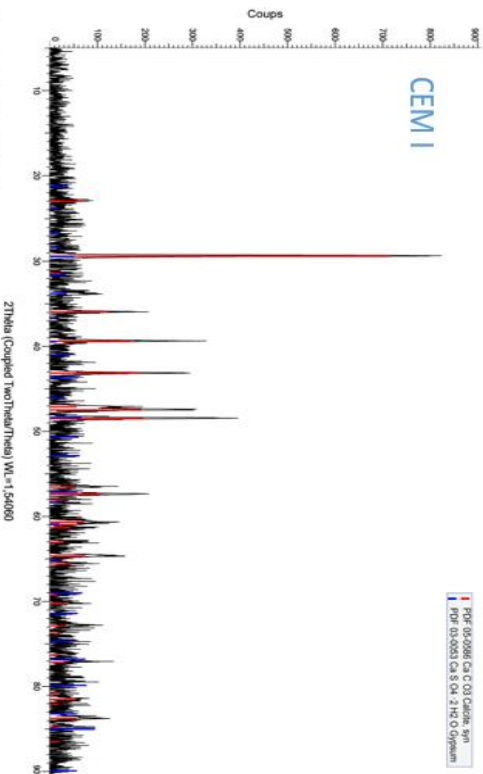


(Coupled TwoTheta/Theta)

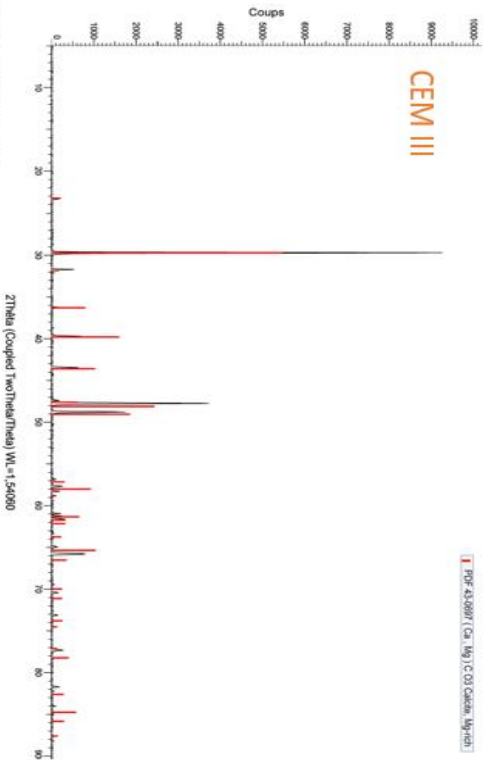


10 mois

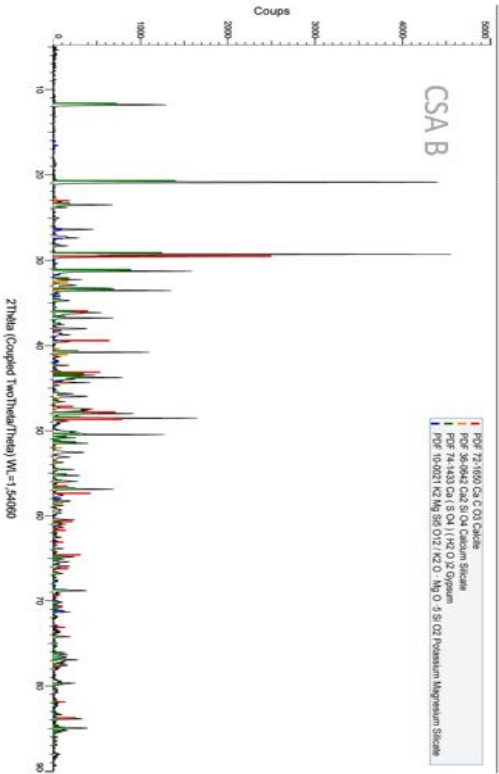
(Coupled TwoTheta/Theta)



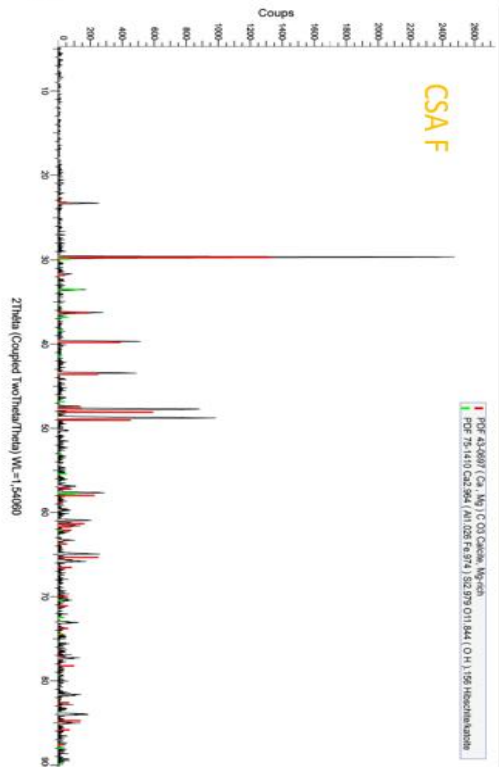
(Coupled TwoTheta/Theta)



(Coupled TwoTheta/Theta)

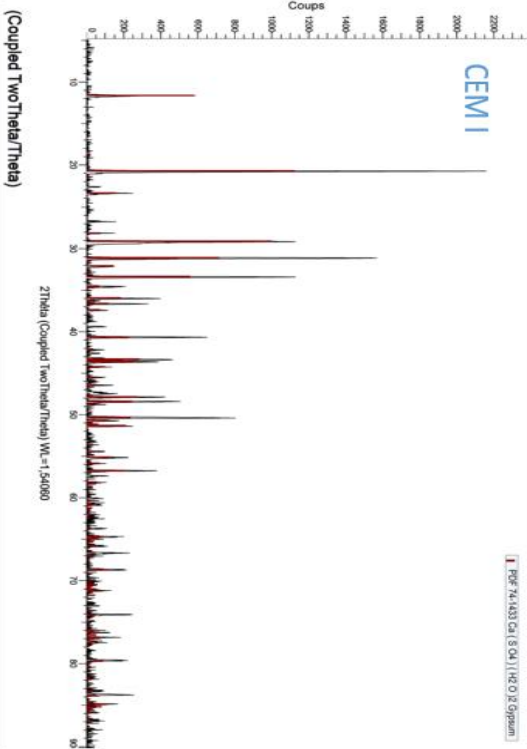


(Coupled TwoTheta/Theta)

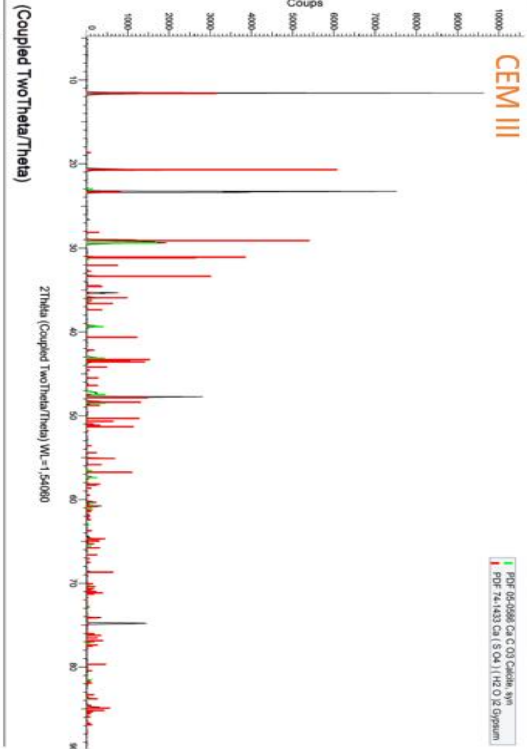


12 mois

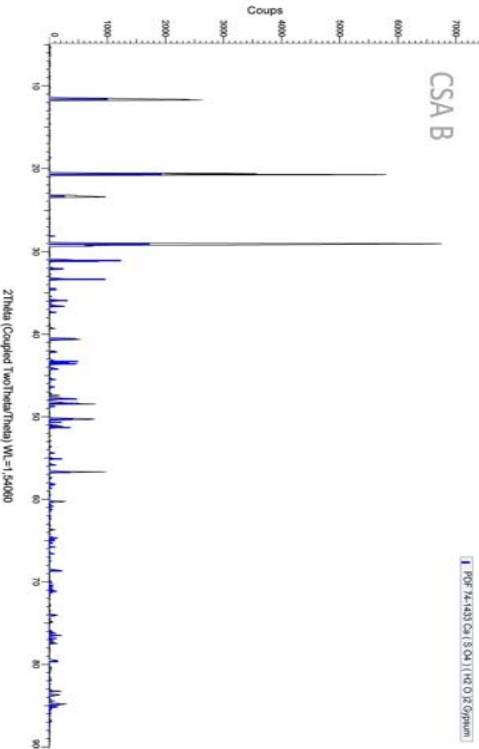
(Coupled TwoTheta/Theta)



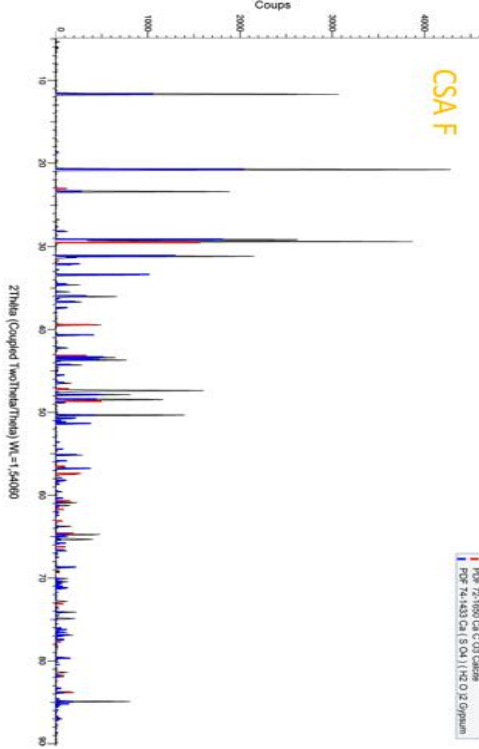
(Coupled TwoTheta/Theta)



(Coupled TwoTheta/Theta)

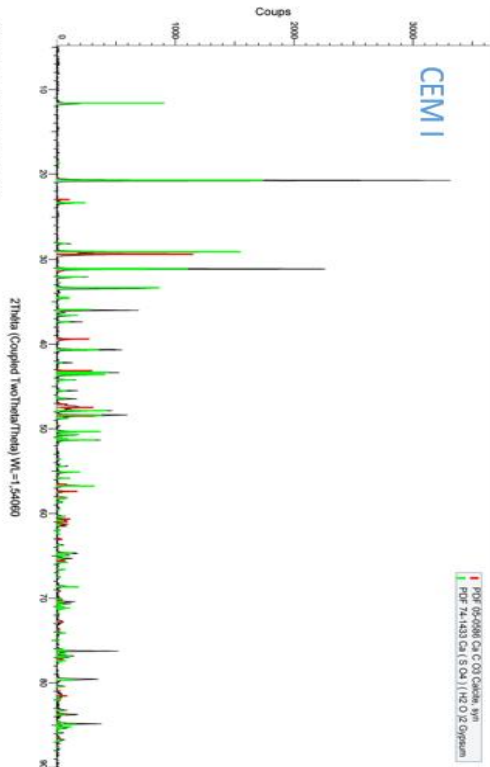


(Coupled TwoTheta/Theta)

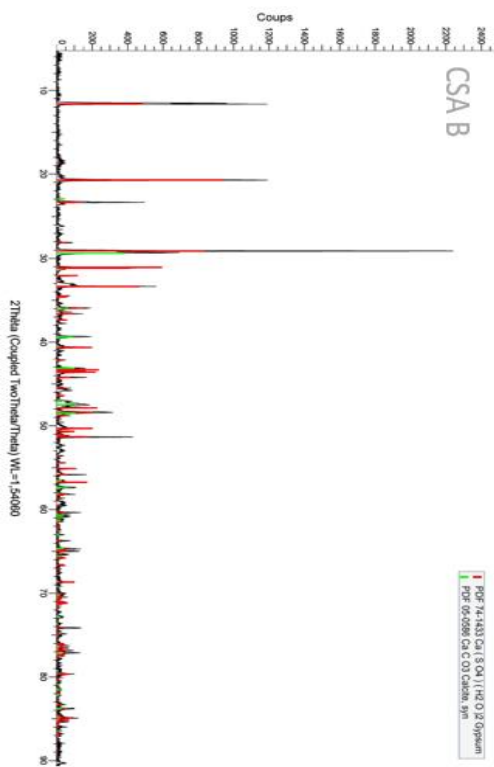


18 mois

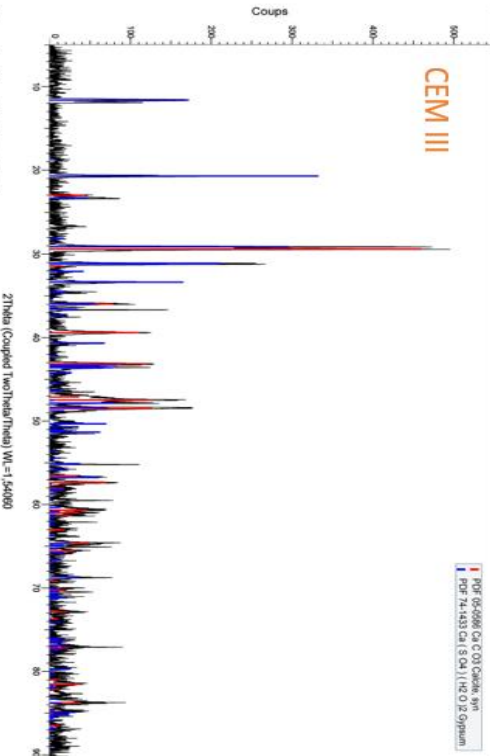
(Coupled TwoTheta/Theta)



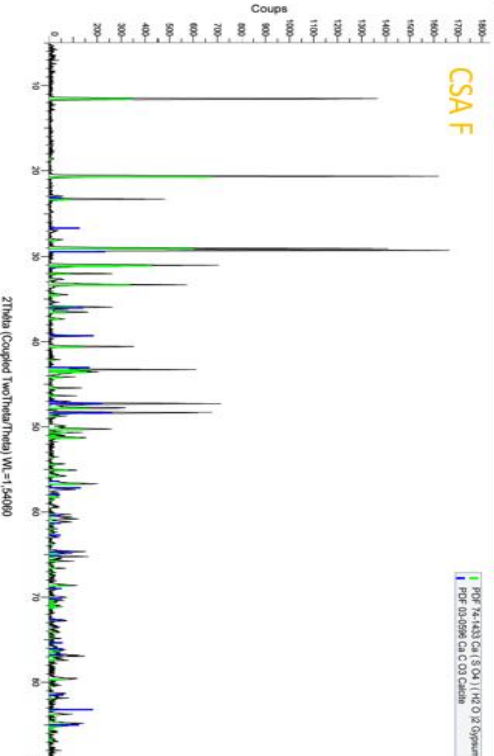
(Coupled TwoTheta/Theta)



(Coupled TwoTheta/Theta)

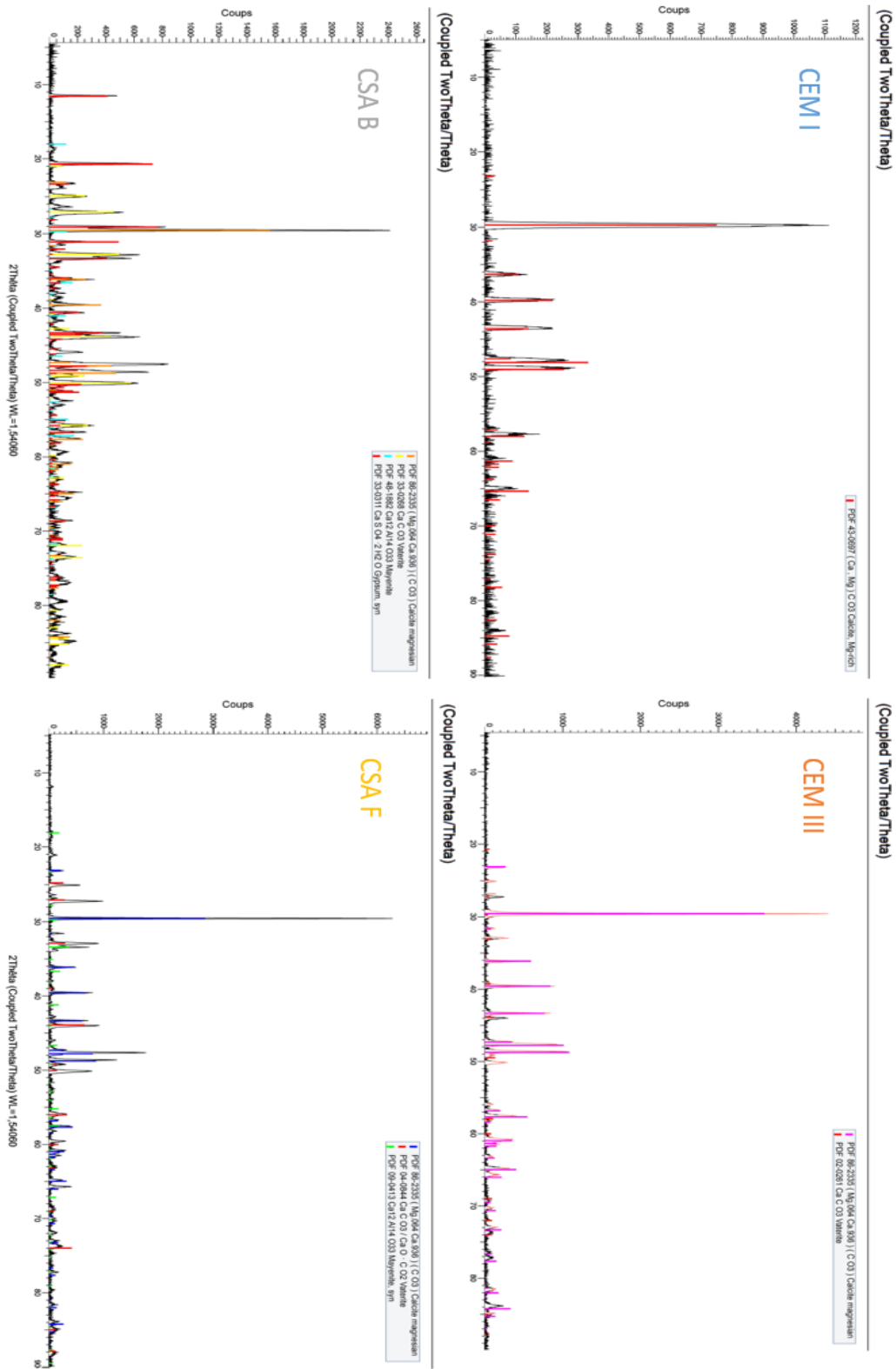


(Coupled TwoTheta/Theta)



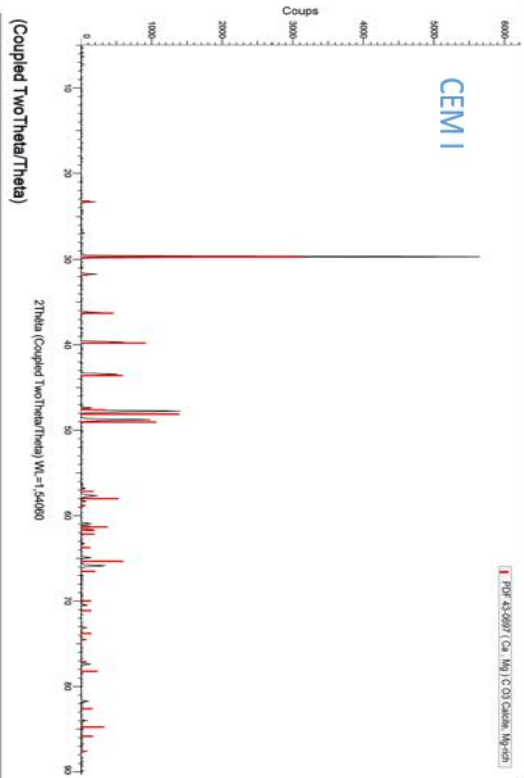
Annexe VIII : Diffractogrammes – site S4

2 mois

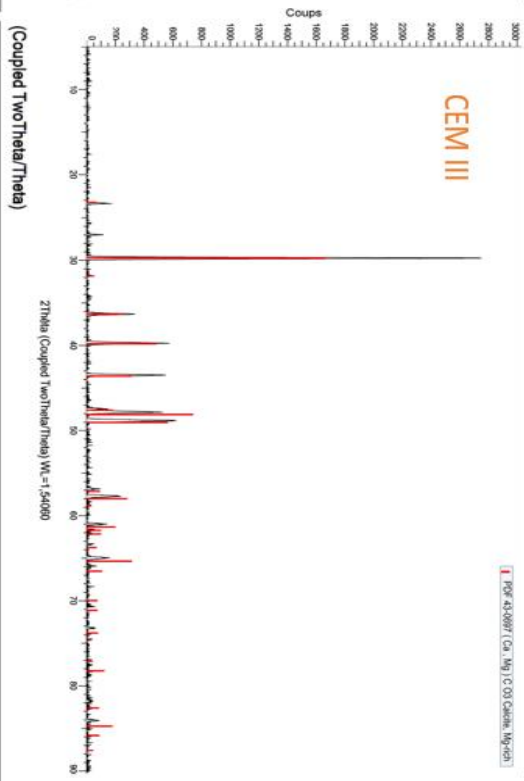


4 mois

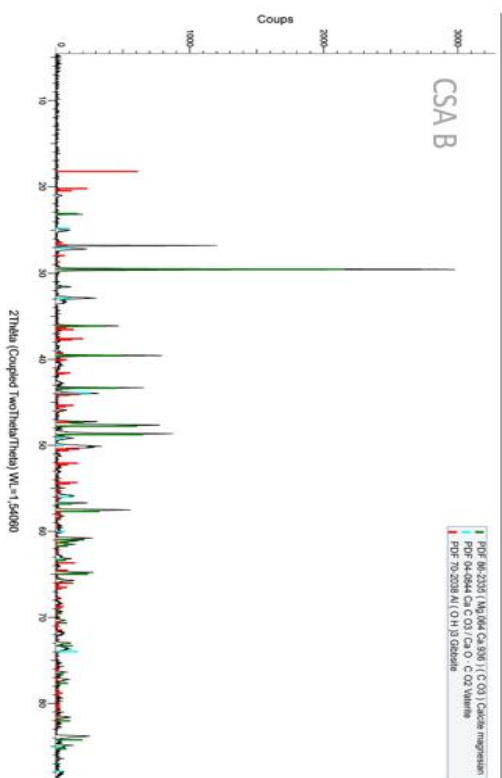
(Coupled TwoTheta/Theta)



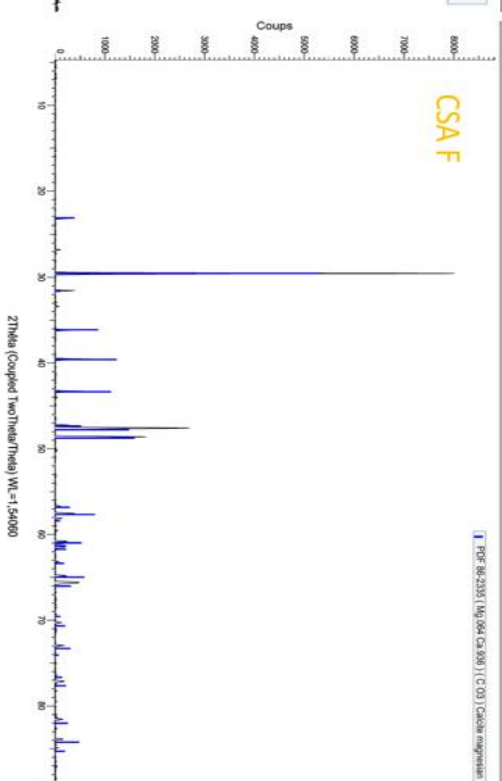
(Coupled TwoTheta/Theta)



(Coupled TwoTheta/Theta)

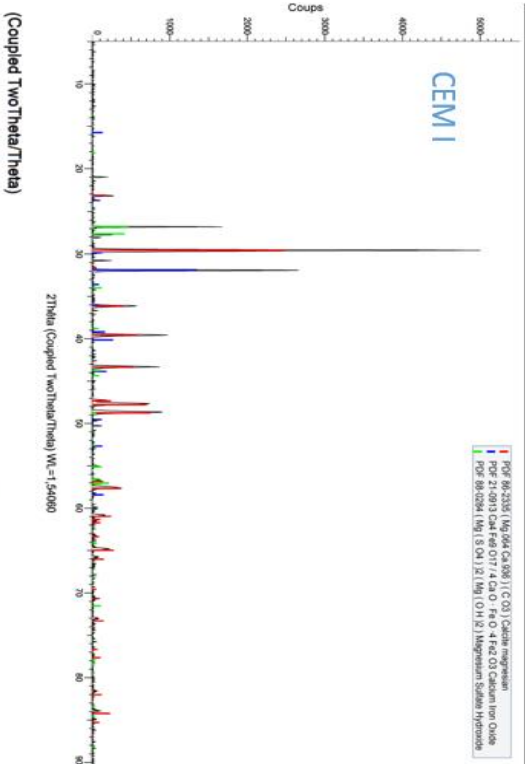


(Coupled TwoTheta/Theta)

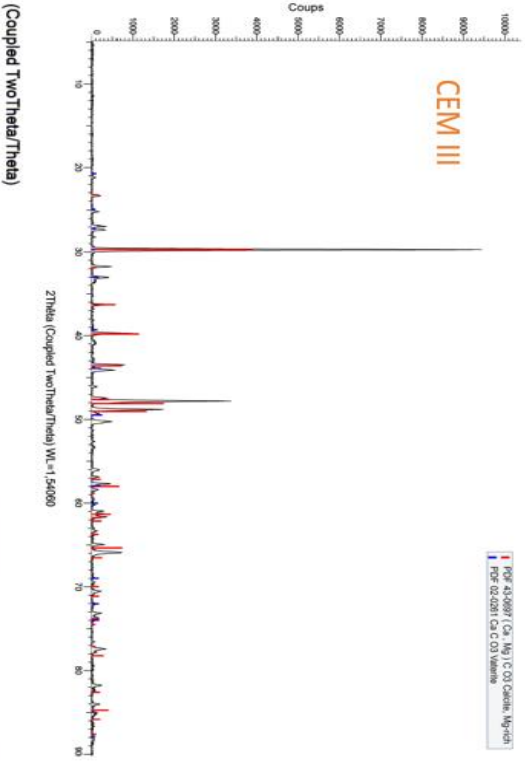


6 mois

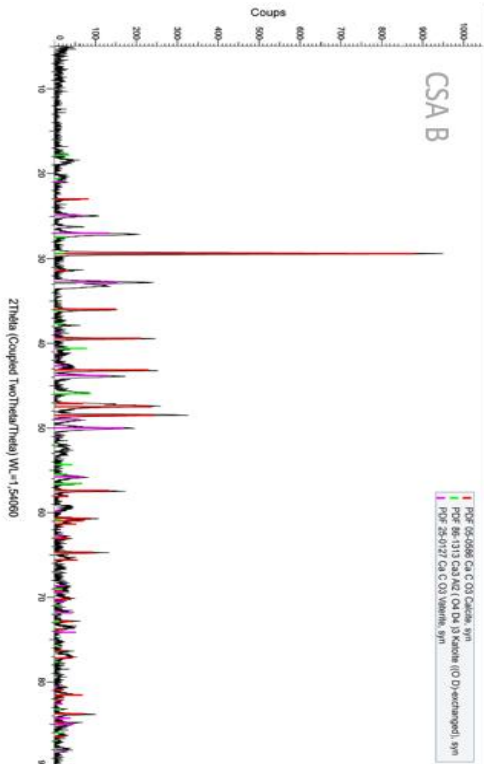
(Coupled TwoTheta/Theta)



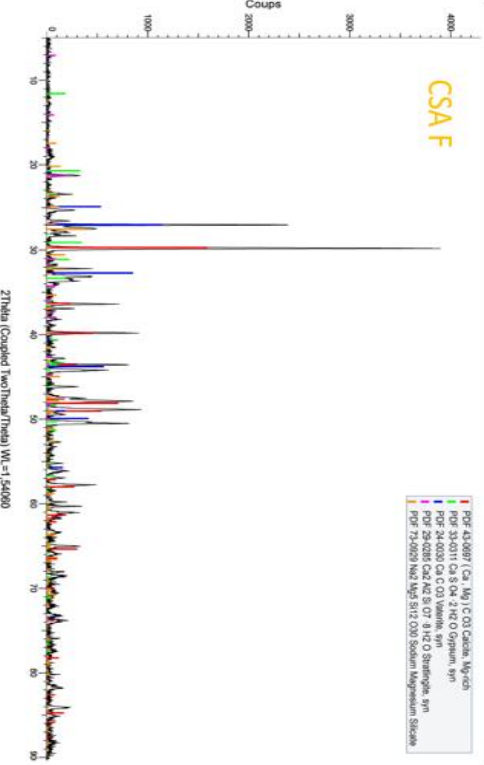
(Coupled TwoTheta/Theta)



(Coupled TwoTheta/Theta)

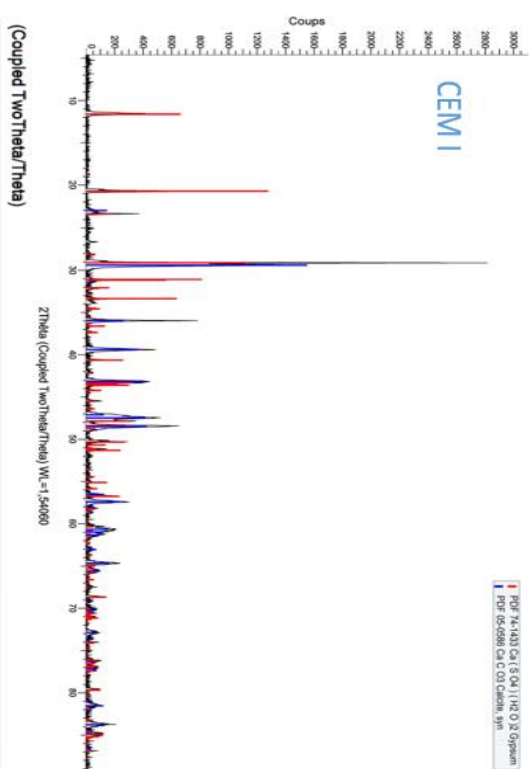


(Coupled TwoTheta/Theta)

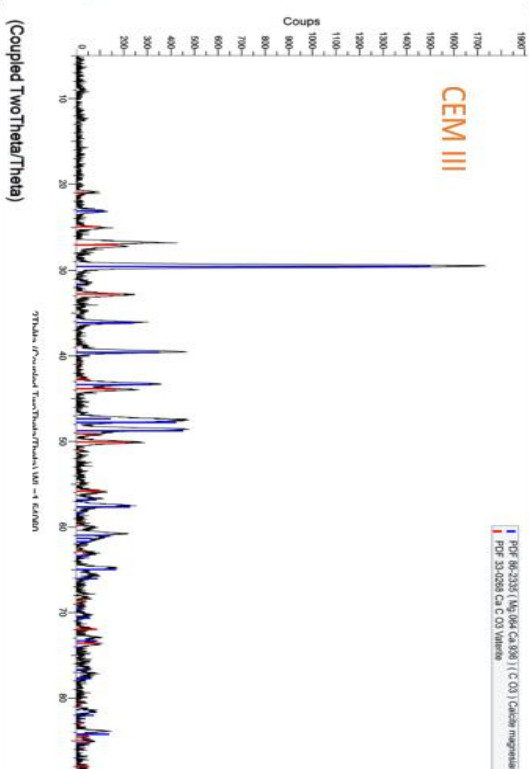


8 mois

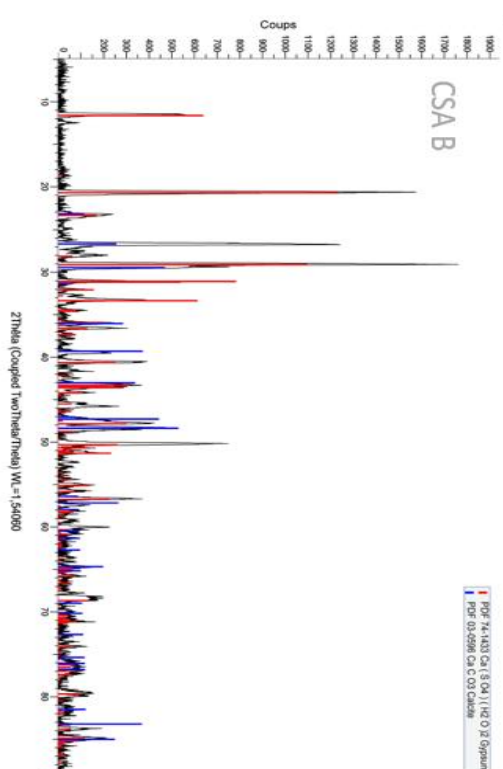
(Coupled TwoTheta/Theta)



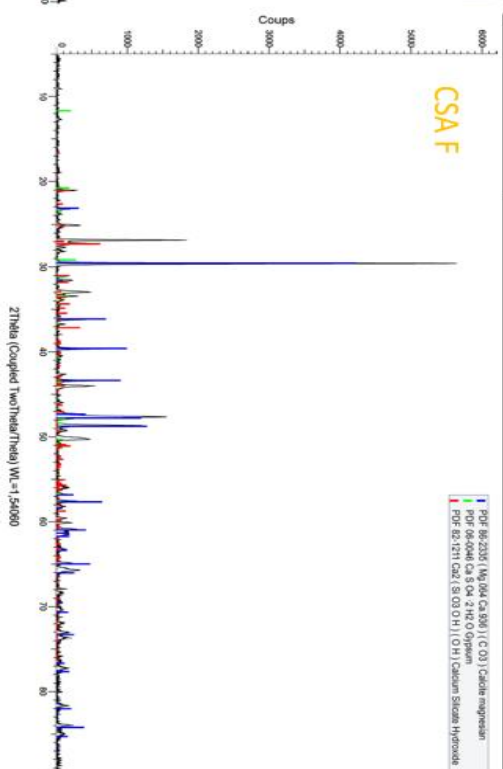
(Coupled TwoTheta/Theta)



(Coupled TwoTheta/Theta)

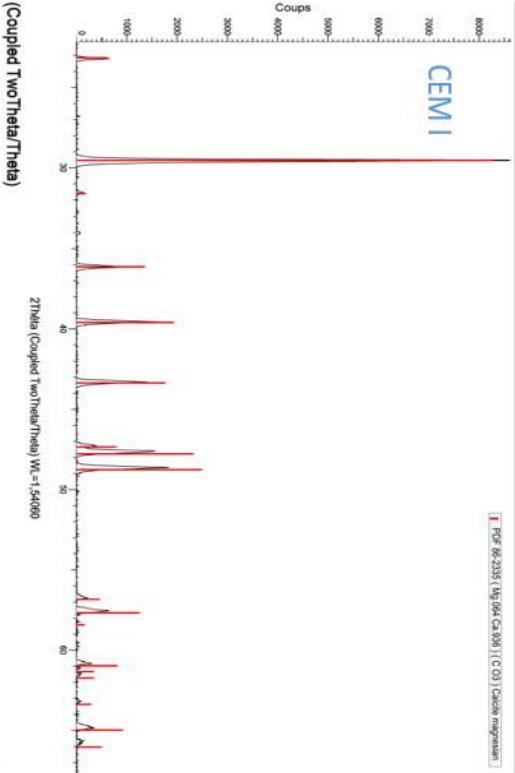


(Coupled TwoTheta/Theta)

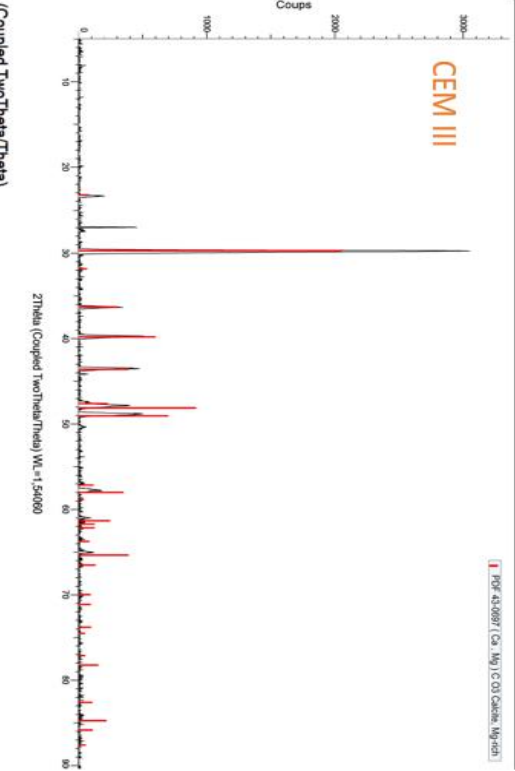


10 mois

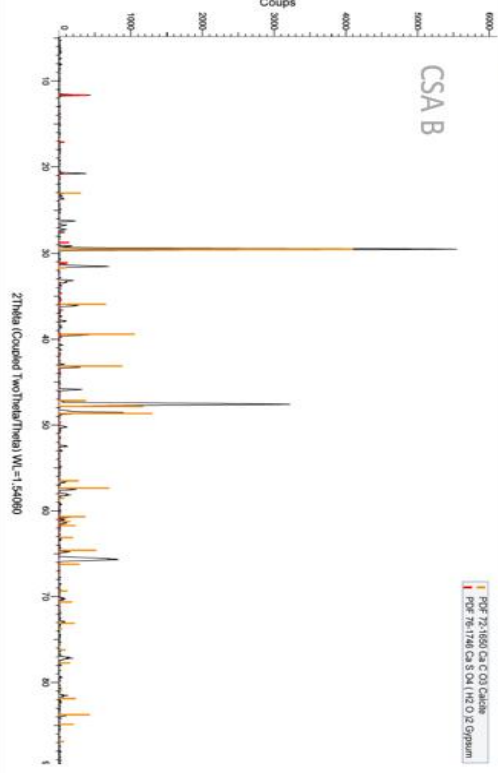
(Coupled TwoTheta/Theta)



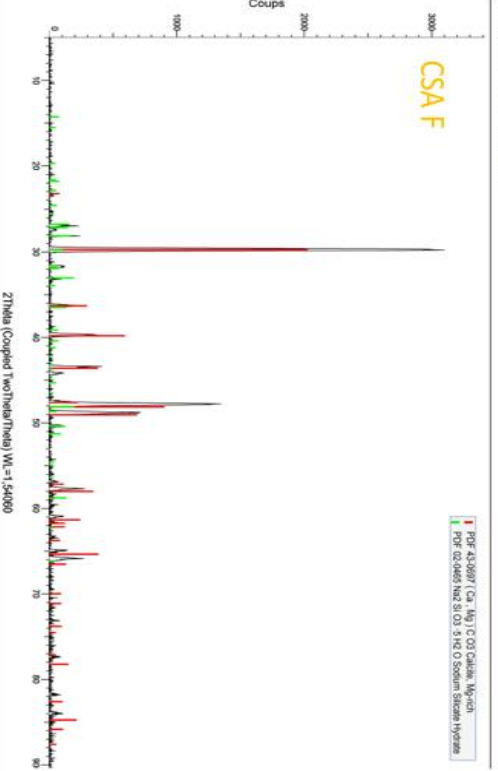
(Coupled TwoTheta/Theta)



(Coupled TwoTheta/Theta)

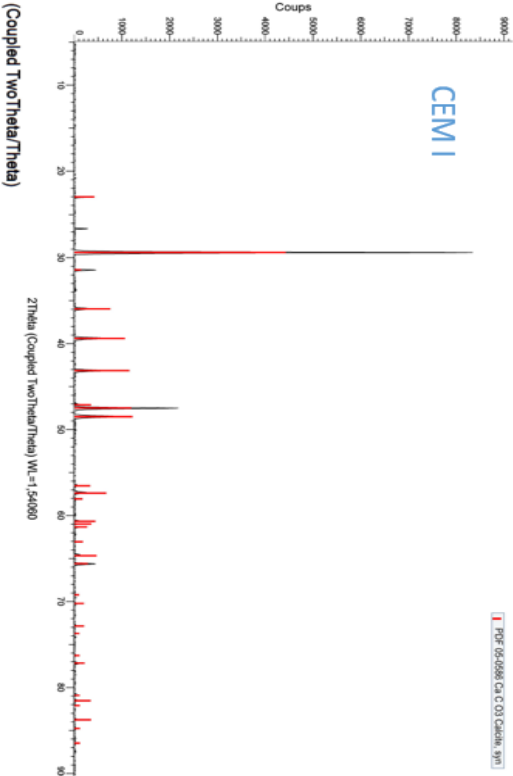


(Coupled TwoTheta/Theta)

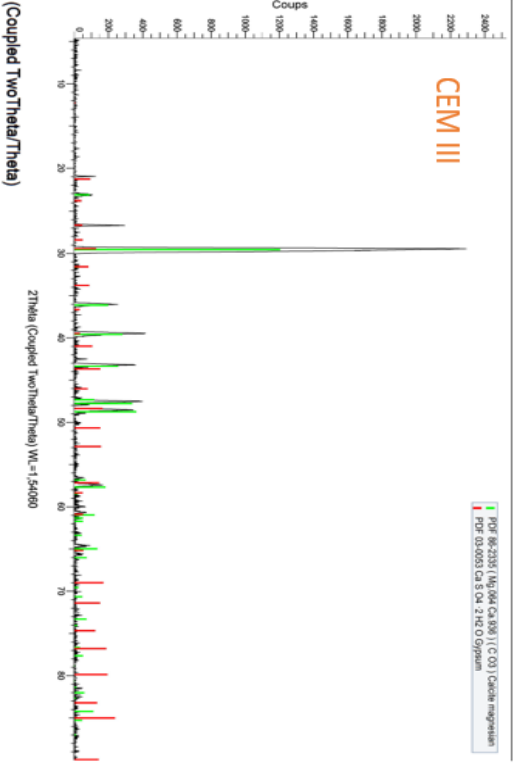


12 mois

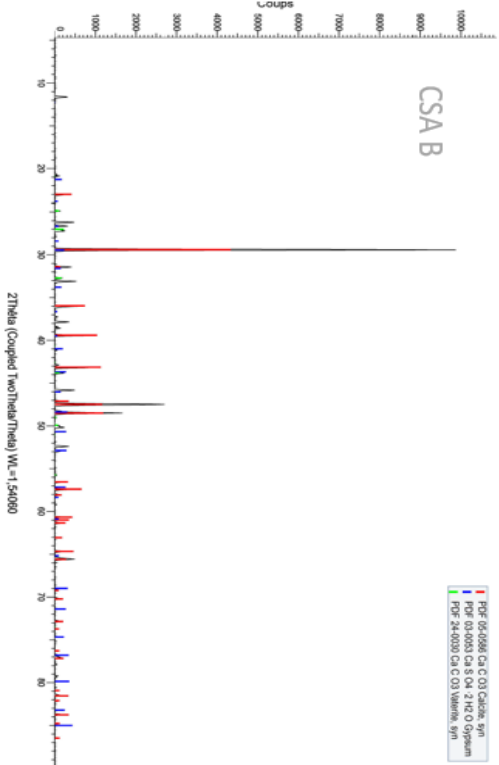
(Coupled TwoTheta/Theta)



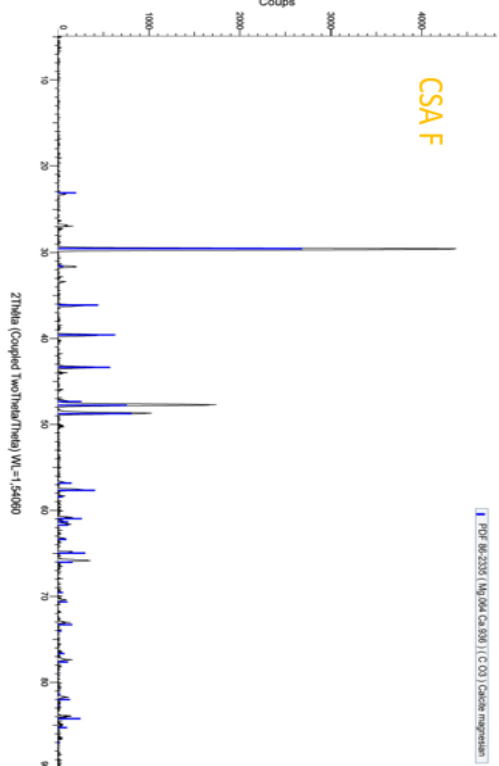
(Coupled TwoTheta/Theta)



(Coupled TwoTheta/Theta)

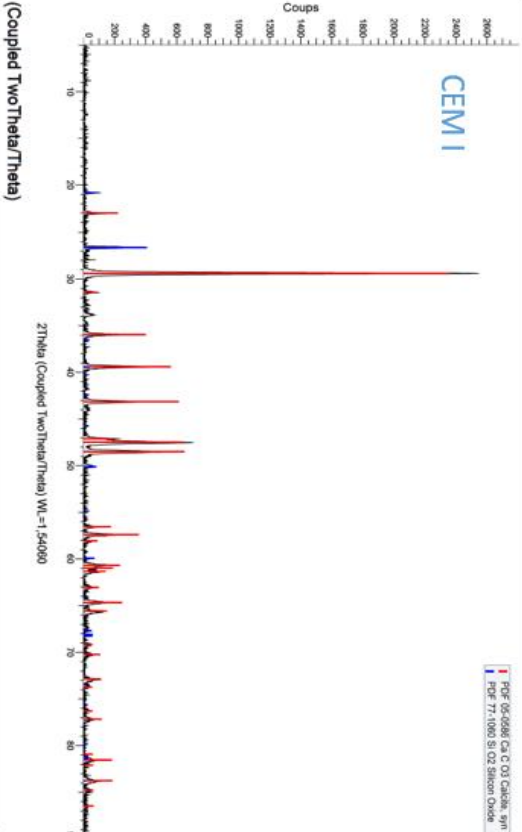


(Coupled TwoTheta/Theta)

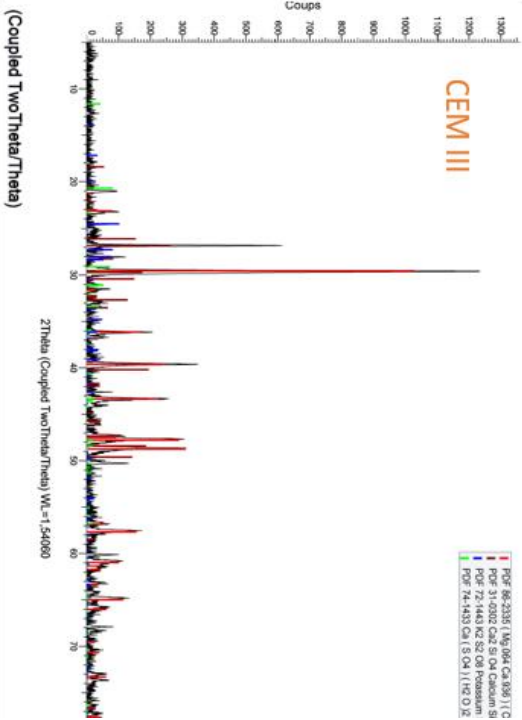


18 mois

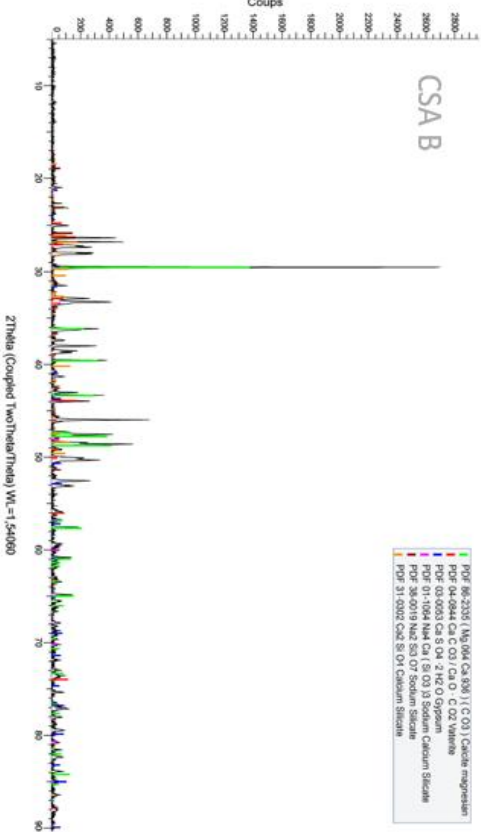
(Coupled TwoTheta/Theta)



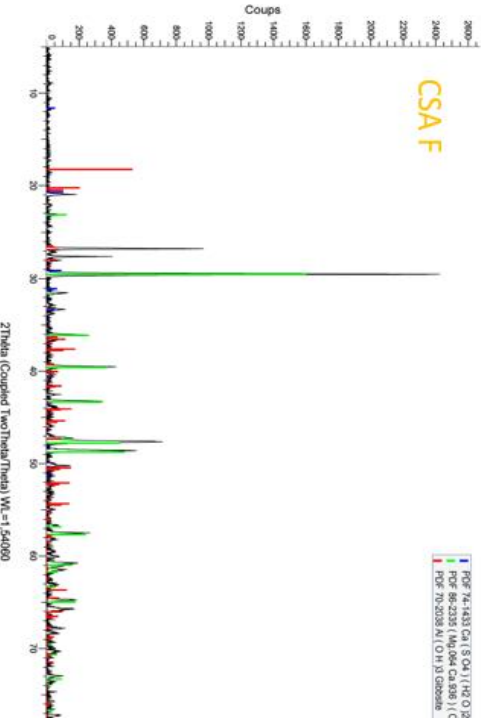
(Coupled TwoTheta/Theta)



CSA B



CSA F



Résumé

Les ciments traditionnels contiennent du clinker Portland qui est à l'origine de fortes émissions de gaz à effet de serre. C'est pourquoi de nouveaux ciments plus éco-respectueux, tels que les ciments sulfo-alumineux, sont actuellement développés. Cette étude s'intéresse au processus de biodégradation de deux de ces ciments (CSA B et CSA F), par comparaison à deux ciments à base de clinker Portland (CEM I et CEM III). Des pâtes de ces quatre nuances cimentaires de même porosité initiale, ainsi que des mortiers, ont été exposés sur quatre différents sites du réseau d'assainissement de l'agglomération nancéienne. Ces échantillons ont été suivis et caractérisés (propriétés physico-chimiques, minéralogie de surface) à fréquence régulière pendant 18 mois. Les conditions environnementales (température, précipitations) de l'agglomération ont également été enregistrées durant cette période.

Un essai d'attaque directe à l'acide sulfurique réalisé sur les 4 nuances cimentaires a permis de détecter en majorité du gypse sur leur surface. Il ressort alors que le gypse est le produit de dégradation majoritaire obtenue autant pour les ciments au clinker Portland que pour les CSA. L'analyse des surfaces des échantillons prélevés sur les sites a mis en évidence les éléments caractéristiques des premières phases de biodétérioration : dépôt de soufre, formation de gypse et d'ettringite. La colonisation bactérienne apparaît ainsi dès les premiers mois d'exposition des échantillons sur tous les sites. Néanmoins, certains sites présentent des densités bien plus élevées, notamment lorsque les conditions environnementales saisonnières sont optimales (humidité et température), et que la présence d'H₂S favorable au développement bactérien est probable. Dans ce contexte, du soufre, puis du gypse notamment, apparaissent en surface des échantillons. Le CSA riche en fer et le moins bioréceptif, en raison apparemment de l'apparition en surface de gibbsite qui agirait comme un tampon pour inhiber la succession bactérienne.

Mots clés : Matériaux cimentaires, Ciments sulfo-alumineux, Bioréceptivité, Biodétérioration, Réseaux d'assainissement.

Abstract

Traditional cements contain Portland clinker, which causes high greenhouse gas emissions. For this reason, new more environmentally friendly cements, such as sulpho-aluminous cements, are being developed. This study investigates the biodegradation process of two of these cements (CSA B and CSA F), in comparison with two Portland clinker-based cements (CEM I and CEM III). Pastes of these four cement grades with the same initial porosity, as well as mortars, were exposed at four different sites in the Nancy agglomeration's sewage network. These samples were monitored and characterised (physico-chemical properties, surface mineralogy) at regular intervals for 18 months. The environmental conditions (temperature, precipitation) of the agglomeration were also recorded during this period.

A direct sulphuric acid attack test carried out on the 4 cement grades enabled the majority of gypsum to be detected on their surface. It was found that gypsum was the main degradation product obtained for both Portland clinker cements and CSA. The analysis of the surfaces of the samples taken from the sites revealed the characteristic elements of the first phases of biodeterioration: deposition of sulphur, formation of gypsum and ettringite. Bacterial colonisation thus appears from the first months of exposure of the samples on all sites. Nevertheless, some sites show much higher densities, especially when seasonal environmental conditions are optimal (humidity and temperature), and the presence of H₂S favourable to bacterial development is likely. In this context, sulphur and then gypsum in particular appear on the surface of the samples. The iron-rich CSA is the least bioreceptive, apparently due to the appearance of gibbsite on the surface, which acts as a buffer to inhibit bacterial succession.

Keywords : Cementitious materials, Sulpho-aluminous cements, Bioreceptivity, Biodeterioration, Sewage networks.