

Université des Sciences et Technologies de Lille 1

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LILLE 1

Spécialité : Géosciences

Présentée par

Mohamad HAJJ CHEHADE

Biodétérioration de mortiers armés

par Acidithiobacillus thiooxidans

Soutenue le 9 novembre 2010 devant le jury d'examen :

M. ESCADEILLAS Gilles	UPS Toulouse	Président
M. GROSSEAU Philippe	ENSM Saint-Etienne	Rapporteur
Mme FEUGEAS Françoise	INSA Strasbourg	Rapporteur
Mme DJELAL-DANTEC Chafika	IUT Béthune	Examineur
Mlle LAMBERET Séverine	KERNEOS	Examineur
M. REMOND Sébastien	ENSM Douai	Examineur
Mlle LORS Christine	ENSM Douai	Examineur
M. DAMIDOT Denis	ENSM Douai	Directeur de thèse

Laboratoire d'accueil : Département Génie Civil & Environnemental de l'Ecole des Mines de Douai

Remerciements

Ce travail a été effectué au sein de l'école des Mines de Douai - Département Génie civil et environnemental, dirigé par le Professeur. Denis Damidot que je remercie vivement pour son accueil, son encadrement et ses conseils pour mettre au point cette thèse.

Je présente mes sincères remerciements à Mme Feugeas Françoise (Maître de conférence à l'INSA de Strasbourg et M. Grosseau Philippe (Directeur de recherche à l'Ecole des Mines de Saint Etienne), pour leurs acceptations d'être les rapporteurs de ma thèse.

Je présente également mes remerciements à Mme Djelal-Dantec Chafika (IUT de Béthune), Mme Lamberet Séverine (KERNEOS), Mlle Lors Christine (ENSM Douai), M. Escadeillas Gilles (INSA Toulouse) et M. Rémond Sébastien (ENSM Douai) qui ont bien voulu accepter d'examiner ma thèse.

Je tiens aussi à remercier Mlle Christine Lors pour son encadrement durant ma thèse, ainsi que Mlle Viviane Lepingle, Messieurs Ghislain Louis et Patrick Dégrugilliers pour leurs avis précieux, ce travail n'aurait pu réussir sans leur aide.

Un grand merci à tous les enseignants chercheurs du département et spécialement Prof. Nor Edine Abriak, M. Georges Aouad et M. Lahcen Kouchaf pour leur soutien et leur aide.

Je remercie le personnel du département GCE : Carole Delchambre, Christophe Cappelaere, Michael D'helft, Guillaume Potier ainsi que Dominique Dubois, Johanna Caboche, Damien Bétrancourt pour le temps consacré pour mes analyses.

Je tiens aussi à remercier chaleureusement Jacqueline Woitrain, dit Jaja, avec qui j'ai eu d'excellentes relations, aussi bien sur le plan professionnel qu'humain. Je voudrais passer mes salutations à tous mes amis Nathalie Gineys, Erwan Simon, Thu Hien Tran, Caroline Vansimaey, Abdeljalil Zri, Mohammed Miraoui, Nassim Sébaïbi & Idriss Moundougou, avec qui j'ai passé des

moments inoubliables pendant ma thèse au département GCE et à qui je souhaite bon courage et bonne chance dans leur carrière.

Je remercie aussi Amine HAMOUDI ainsi qu'Eminence Hondjuila Miokono qui continue la recherche dans le domaine de la biodétérioration des bétons.

Je n'oublierai pas d'adresser mes remerciements les plus sincères à ma fiancée Rim dit « Basbous » qui était toujours à mes côtés pendant les années de thèse.

Enfin, je voudrais dédier ce travail à mes parents et mes frères à qui je suis complètement reconnaissant ; sans eux je ne serais jamais arrivé à ce niveau en espérant que j'ai pu réaliser une partie de leur rêve et qu'ils resteront toujours fiers de moi.

RESUME

Les travaux menés dans le cadre de cette thèse abordent la biodétérioration des mortiers armés par les bactéries du genre *Acidithiobacillus* connues pour rapidement altérer les mortiers et bétons dans les égouts. Les objectifs ont visé premièrement, à mettre au point un dispositif expérimental permettant de reproduire la biodétérioration d'un mortier armé par la souche la plus acidophile des bactéries du genre *Acidithiobacillus*, *Acidithiobacillus thiooxidans*, tout en mesurant et contrôlant les principaux paramètres, afin de quantifier et de comprendre les mécanismes bio-physico-chimiques impliqués, et deuxièmement, à estimer si le dispositif expérimental mis au point peut servir de base à un test accéléré permettant de discriminer différentes formulations de mortiers armés, et, notamment, des formulations avec des aluminates de calcium (CAC) par rapport à des ciments Portland (OPC).

Le dispositif expérimental retenu est basé sur un essai de biolixiviation de mortiers armés par une suspension bactérienne de *Acidithiobacillus thiooxidans* en fin de phase exponentielle de croissance ayant un pH inférieur à 2. Une étude approfondie des conditions de croissance de *Acidithiobacillus thiooxidans* et la mise au point d'un milieu spécifique à cette souche bactérienne ont été nécessaires pour disposer d'un essai de biolixiviation reproductible. Après plusieurs mois de biolixiviation, les mortiers armés CAC et OPC sont recouverts d'un biofilm et présentent deux zones altérées à leur surface; une zone endommagée très altérée en contact avec la suspension et une zone intermédiaire moins altérée entre la zone endommagée et le cœur sain du mortier. Comme la minéralogie des pâtes des deux types de mortier est différente, les zones altérées présentent des minéralogies spécifiques et conduisent à des intensités de biodétérioration différentes, pouvant être estimées par un indice d'attaque. Cet indice permet de confirmer de façon quantitative que les mortiers armés à base de ciment CAC résistent mieux que ceux à base de ciment OPC. L'essai de biolixiviation mis en place pourrait donc servir de test pour évaluer la performance de diverses formulations de matériaux cimentaires vis-à-vis de la biodétérioration par *Acidithiobacillus thiooxidans*. Des essais additionnels, basés sur l'utilisation d'une solution sans bactéries obtenue par filtration de la suspension bactérienne, indiquent qu'une quantité d'acide sulfurique identique soit produite par les bactéries, soit contenue initialement dans la solution, conduit à une attaque de même intensité. Cependant la suppression du biofilm formé à la surface des mortiers armés par grattage lors de chaque renouvellement de la suspension bactérienne induit une accélération de la biodétérioration. Cela semble indiquer que la présence d'un biofilm conduirait à une biodétérioration moins sévère.

L'étude de la corrosion de l'armature en acier des mortiers OPC et CAC a permis de mettre en évidence des comportements différents vis-à-vis de la susceptibilité à la corrosion des mortiers armés CAC et OPC malgré que la durée des essais n'ait pas été suffisante pour induire un début corrosion. Des essais additionnels devraient être réalisés pour confirmer ce point.

ABSTRACT

The aim of this PHD is to study the biodeterioration of reinforced mortar by bacteria of the genus *Acidithiobacillus* known for its fast alteration of mortar and concrete in sewer system. The primary objective of this study consisted on the development of a new experimental device in which we attempted to reproduce the same phenomena that occur during biodeterioration of reinforced concrete by the most acidophilic bacteria of the genus *Acidithiobacillus*: *Acidithiobacillus thiooxidans*. The follow up of the different experiments was carried out by measuring and controlling the principal parameters in order to understand and quantify the different biological and physico-chemical mechanisms that were taking place. The second objective was to assess the ability of the experimental device to serve as a basic reactor for an accelerated biodeterioration test allowing the discrimination of mortars made with calcium aluminate cement (CAC) and ordinary Portland cement (OPC).

The experimental device consisted of the bioleaching of reinforced mortar by a mature *Acidithiobacillus thiooxidans* bacterial suspension having a pH lower than 2. An extended study of growth conditions of *Acidithiobacillus thiooxidans* and the optimization of a specific medium for this bacterial strain were necessary to procure a reproducible bioleaching assay.

Several months after the application of the bioleaching test on CAC and OPC mortars, the two samples were covered by a biofilm and presented two damaged superficial zones: one strongly damaged zone in contact with bacterial suspension and another intermediate zone less damaged than the first one preceding the unattacked cement core. The CAC and OPC mortars presented different mineralogy in the deteriorated zones and various biodeterioration intensities depending on the initial mineralogical composition of each mortar. An estimated attack index showed that CAC mortars were much more resistant to biodeterioration than OPC ones. Hence, the performed bioleaching assay may be used to evaluate the performance of various cementitious materials in order to prevent biodeterioration by *Acidithiobacillus thiooxidans*.

Additional leaching assays performed on an aqueous phase corresponding to the filtered bacterial suspensions were performed. These assays showed that similar quantities of H₂SO₄ either directly produced by the bacteria or initially contained in the solution, lead to similar attacks. On the other hand, scratching the biofilm on mortar surface at each bacterial suspension renews accelerated the mortar biodeterioration. This might lead to conclude that the presence of biofilm on mortar surface decreased the rate of biodeterioration.

The study of stainless steel armature corrosion of CAC and OPC mortar predicted different behavior towards biodeterioration although experimental period was not long enough to initialize corrosion. Further research should be undertaken to confirm these data.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
1 – Contexte	1
2 – Objectifs de la thèse	2
CHAPITRE 1 – Analyse de la littérature	5
1 – Biodétérioration des matériaux : généralités	5
2 – Principales attaques chimiques du béton pouvant être retrouvées dans un égout	10
2-1 Lixiviation par des eaux pures ou des eaux minéralisées	11
2-2 Carbonatation	14
2-3 Attaques sulfatiques	15
2-4 Attaques par les acides forts	18
3 – Biodétérioration du béton dans les tuyaux d’égout	20
3-1 Description du mécanisme de biodétérioration induit par les bactéries du genre <i>Acidithiobacillus</i>	20
3-2 Facteurs agissant sur la biodétérioration du béton	23
3-3 Stratégie appliquée pour lutter contre la (bio)détérioration dans les égouts	26
4 – (Bio)corrosion des armatures d’acier dans le béton	28
4-1 Corrosion de l’acier dans le béton à base de ciment Portland	29
4-2 Corrosion de l’acier dans le béton à base de ciment CAC	34
4-3 Comparaison de l’effet d’une carbonatation sur la corrosion des armatures dans les mortiers à base de ciments CAC et OPC	35
4-4 Corrosion biologique de l’acier	36
4-5 Stratégie pour lutter contre la (bio)corrosion des armatures en acier	37
5 – Biodétérioration du béton armé	38
6 – Protocoles expérimentaux spécifiques à l’étude de la biodétérioration de mortiers	38
6-1 Biodétérioration du béton (recherche bibliographique)	39
6-2 Essai de biocorrosion de l’acier	44
7 – Protocoles expérimentaux pour étudier la lixiviation des matériaux cimentaires	46
7-1 Lixiviation par des solutions agressives	46
7-2 Lixiviation par des suspensions bactériennes	47
8 – Synthèse de l’analyse de la littérature vis-à-vis de la mise au point d’un essai de biodétérioration de mortiers armés	49
CHAPITRE 2 – Caractéristiques des matériaux utilisés :	
ciments OPC et CAC et mortiers correspondants	51
1 – Caractéristiques chimiques et minéralogiques des ciments OPC et CAC	51
2 – Caractéristiques des mortiers OPC et CAC	54
2-1 Préparation et cure des mortiers	54
2-2 Caractéristiques minéralogiques des mortiers étudiés	55
2-3 Caractéristiques physiques des mortiers étudiés	58
CHAPITRE 3 – Mise au point de l’essai de biolixiviation de mortiers armés par <i>A. thiooxidans</i>	61
1 – Introduction	61
2 – Mise au point d’un milieu de culture spécifique aux <i>A. thiooxidans</i> et adapté à l’étude de la biodétérioration du béton armé	61
2-1 Croissance bactérienne de <i>A. thiooxidans</i> dans les différents milieux testés	62
2-2 Effet des milieux de culture de <i>A. thiooxidans</i> sur l’altération des mortiers	74
3 – Protocole expérimentale de l’essai de biodétérioration de mortiers armés	78
3-1 Dispositif expérimental	79
3-2 Protocole expérimental	80

CHAPITRE 4 – Compréhension du phénomène de biodétérioration de mortiers armés	
par <i>A. thiooxidans</i>	83
1 – Introduction	83
2 – Première série d’essais sur des mortiers armés OPC et CAC avec le milieu II	83
2-1 Essais de biodétérioration du mortier armé OPC	83
2-2 Essais de biodétérioration du mortier armé à base de ciment alumineux	95
2-3 Synthèse des résultats de la première série d’essais	104
3 – Deuxième série d’essais sur des mortiers armés OPC et CAC avec les milieux I et II	107
3-1 Evolution du pH de milieux réactionnels	107
3-2 Suivi des éléments relargués au cours de l’essai de biodétérioration des mortiers armés OPC et CAC	108
3-3 Observations de la microstructure à la fin des essais de biodétérioration des mortiers armés OPC et CAC	116
3-4 Synthèse des résultats vis-à-vis de l’impact des milieux sur la biodétérioration des mortiers armés	131
4 – Reproductibilité de l’essai de biodétérioration de mortiers armés	134
4-1 Reproductibilité de l’évolution du pH	134
4-2 Evolution des quantités cumulées des éléments lixiviés	135
5 – Conclusion générale	136
CHAPITRE 5 – Essais de biolixivations par des solutions acides (H₂SO₄ et HCl)	139
1 – Introduction	139
2 – Résultats	140
2-1 Suivi du pH pendant l’essai de lixiviation du mortier armé OPC en présence des solutions acides	140
2-2 Suivi des éléments lixiviés pendant l’essai de lixiviation du mortier armé OPC en présence des solutions acides	140
2-3 Suivi du pH pendant l’essai de lixiviation du mortier armé CAC en présence des solutions acides	144
2-4 Suivi des éléments lixiviés pendant l’essai de lixiviation du mortier armé CAC en présence des solutions acides testées	144
2-5 Observations de la microstructure des mortiers armés OPC à la fin de l’essai de lixiviation	148
2-6 Observations de la microstructure du mortier armé CAC à la fin de l’essai de lixiviation	150
2-7 Observations au MEB des mortiers armés OPC et CAC	152
2-8 Synthèse des résultats	161
CHAPITRE 6 – Comparatif entre l’essai de biodétérioration et une attaque acide	165
1 – Introduction	165
2 – Résultats de la troisième série d’essais de la biodétérioration	167
2-1 Suivi du pH lors des essais de biodétérioration	168
2-2 Quantité des éléments lixiviés au cours des essais de biodétérioration	170
2-3 Comparaison de l’intensité des attaques entre perte de masse et indice d’attaque	173
3 – Comparaison entre l’attaque biologique et l’attaque chimique	177
CHAPITRE 7 - Evaluation de la résistance à la corrosion des armatures dans les mortiers armés	181
1 – Cas d’une armature d’acier avec différentes épaisseurs d’enrobage de mortier sain	181
2 – Cas d’une armature dans un mortier biodétérioré	191
2-1 Etat de l’armature des mortiers armés après biodétérioration en présence des milieux I et II : essais de biodétérioration du chapitre 4	191

2-2 Etat de l'armature des mortiers armés après biodétérioration en présence du milieu II : essais de biodétérioration du chapitre 6	194
2-3 Etat de l'armature des mortiers armés ($e_1=2\text{mm}$) après biodétérioration en présence du milieu II	198
3 – Conclusion	199
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	201
1 – Conclusion générale	201
2 – Perspectives	204
Références Bibliographiques	205

GLOSSAIRE

OPC : Ordinary Portland Cement (Ciment Portland Ordinaire)

CAC : Calcium Aluminates Cement (Ciment à base d'Aluminates de Calcium)

A : Ampère

μ A : Microampère

D.O. : Densité Optique

DRX : Diffraction des Rayons X

FluoX : spectrométrie de Fluorescence X

m : mètre

μ m : micromètre

MEB : Microscope Electronique à Balayage

SCE et/ou ESC : Electrode Saturée à Calomel

V : Volt

mV : milli-Volt

INTRODUCTION

1 - Contexte

Depuis le 19^{ème} siècle, de nombreuses recherches ont été menées pour comprendre la physico-chimie des liants hydrauliques aussi bien au niveau de leurs conditions d'obtention que de leur hydratation. Ceci a conduit à la fabrication industrielle du ciment Portland et à l'utilisation massive de béton armé ou non. Toutefois, le béton à base de ciment Portland ne se révèle pas toujours durable dans des environnements agressifs comme des eaux sulfatées. Ainsi, au début des années 1900, d'autres ciments ont été spécifiquement développés : d'une part le ciment Fondu[®] et d'autre part des ciments Portland dans lesquels une partie du clinker est substituée par d'autres constituants comme des laitiers de hauts fourneaux. Ces ciments conduisent en effet à des propriétés différentes, qui peuvent parfois être avantageuses dans certains environnements particulièrement agressifs.

La plupart des pathologies du béton ont une origine physico-chimique (réaction chimique), qui se traduit le plus souvent au niveau de la microstructure par l'apparition de fissures ou une augmentation de la macroporosité réduisant ainsi les performances mécaniques. Il existe de nombreuses pathologies provoquées par la pénétration de matière dans le béton, comme les attaques externes par les chlorures, les sulfates et les carbonates (Glasser, Marchand et al. 2008). Toutefois, la corrosion des armatures est la pathologie la plus répandue bien évidemment si le béton est armé. D'autre part, l'impact des micro-organismes (bactéries, algues, champignons...) sur la durabilité du béton commence seulement à être pris en compte, bien que le plus souvent présent et ainsi parfois confondu avec des attaques purement d'origine chimique. Dans certaines conditions, et notamment dans les égouts, il est reconnu que les micro-organismes ont un impact majeur à cause de l'attaque du béton par les composés chimiques issus de leur métabolisme. Toutefois, il semblerait que les micro-organismes aient un mécanisme d'action plus complexe qu'une simple attaque chimique générée par leur métabolisme, puisqu'en absence de micro-organismes une attaque du béton par les mêmes composés chimiques issus du métabolisme conduirait le plus souvent à une détérioration plus faible. Les expériences sont toutefois difficilement comparables car les dispositifs expérimentaux actuellement utilisés ne permettent pas de contrôler et de mesurer tous les paramètres et notamment l'activité des micro-organismes. L'effet des micro-organismes sur la corrosion des aciers est néanmoins mieux connu, puisque

c'est un enjeu majeur au niveau des coques de bateaux, mais aussi dans des applications particulières, comme les forages pétroliers.

La genèse de ce travail de thèse provient du besoin de mieux connaître les mécanismes de biodétérioration par les bactéries du genre *Acidithiobacillus* de bétons / mortiers armés ou non. Ce besoin s'inscrit dans un objectif industriel visant à mettre au point des formulations de bétons ou mortiers plus résistantes dans les égouts. Ainsi, cette thèse, qui a bénéficié d'un financement par le biais de l'Institut CarnotMines, a également fait l'objet d'un financement complémentaire par la société Kerneos. Cette dernière commercialise des ciments à base d'aluminate de calcium s'avérant particulièrement efficaces dans les formulations utilisées dans les égouts. D'autre part, il nous est apparu intéressant de considérer la biodétérioration de bétons / mortiers armés puisqu'il existe des études sur la biodétérioration du béton seul et de l'acier seul, mais qu'il n'y a aucune étude approfondie sur la biodétérioration du béton armé. De plus, l'étude d'un béton armé peut être transposable au cas des tuyaux en fonte protégés par des mortiers puisque, dans les deux cas, le matériau cimentaire assure un rôle protecteur.

2 - Objectifs de la thèse

Cette thèse, qui s'inscrit dans le cadre de la prise en compte des effets microbiologiques sur les matériaux de construction, engagée au Département Génie Civil & Environnemental de l'Ecole des Mines de Douai, a pour principaux objectifs :

- de mettre au point un dispositif expérimental permettant de biodétériorer un mortier armé par la souche la plus acidophile des bactéries du genre *Acidithiobacillus*, *Acidithiobacillus thiooxidans*, tout en mesurant et contrôlant les principaux paramètres, afin de quantifier et comprendre les mécanismes bio-physico-chimiques impliqués,
- d'estimer si le dispositif expérimental mis au point peut servir de base à un test accéléré, permettant de discriminer différentes formulations de mortiers armés et notamment des formulations avec des aluminates de calcium par rapport à des ciments Portland,
- de déterminer s'il existe des effets additionnels induits par *Acidithiobacillus thiooxidans* comparativement à une attaque chimique produite par la même quantité d' H_2SO_4 dans les mêmes conditions,

- de déterminer si la présence de *Acidithiobacillus thiooxidans* conduit à une corrosion plus rapide de l'armature en acier des mortiers armés étudiés.

L'étude a été réalisée sur des mortiers armés et non sur des bétons armés, afin de diminuer la taille des échantillons et du dispositif. En effet, les mécanismes de (bio) détérioration de la pâte de ciment contenue dans les mortiers ou les bétons sont identiques avec toutefois des cinétiques différentes.

CHAPITRE 1 - Analyse de la littérature

C'est en 1945 que Parker *et al.* ont révélé l'implication des bactéries dans la détérioration du béton utilisé dans les canalisations des eaux usées. Cette biodétérioration, qui attaque les différents types de ciments, est assurée par une succession de phénomènes biologiques et chimiques, amenant à la biosynthèse d'acides corrosifs et notamment H_2SO_4 , induisant des endommagements majeurs du béton et dont le coût de réparation peut atteindre des millions d'Euros.

Ce chapitre a pour but d'analyser la littérature, afin de présenter les principales pathologies, dont la corrosion des armatures d'acier, qui peuvent détériorer les matériaux cimentaires armés ou non dans un égout mais également de définir les principaux critères, afin d'établir le cahier des charges de l'essai de biodétérioration des mortiers armés par *Acidithiobacillus thiooxidans*, dont la mise au point sera présentée dans le troisième chapitre.

1 - Biodétérioration des matériaux : généralités

En général, le terme micro-organisme rassemble les bactéries, algues, champignons et protozoaires. Cette large diversité montre l'omniprésence de leur existence et la large gamme des composés, qui seront directement ou indirectement détériorés par ces micro-organismes.

Une biodétérioration est une corrosion ou une détérioration influencée ou induite par des micro-organismes (MIC : *Microbiologically Influenced/Induced Corrosion*). Dans un milieu aqueux ou suffisamment humide, les bactéries ont tendance à coloniser les surfaces des matériaux en formant un biofilm.

La formation du biofilm s'effectue en plusieurs étapes (figure 1) :

1. Formation du film de conditionnement, à partir des particules minérales ou organiques en suspension, qui facilitent la fixation des bactéries à la surface du matériau,
2. Adhésion et fixation des bactéries sur le film,
3. Maturation du biofilm : un signal intra et inter-cellulaire induit une adaptation bactérienne et une croissance tout en sécrétant à l'extérieur des substances extra-polymériques (EPS), qui assurent une forte adhésion des bactéries sur la surface du matériau,

- Après maturation, la taille du biofilm devient importante. Des petits fragments chargés de bactéries se détachent et partent dans le flux du fluide pour coloniser et altérer d'autres surfaces.

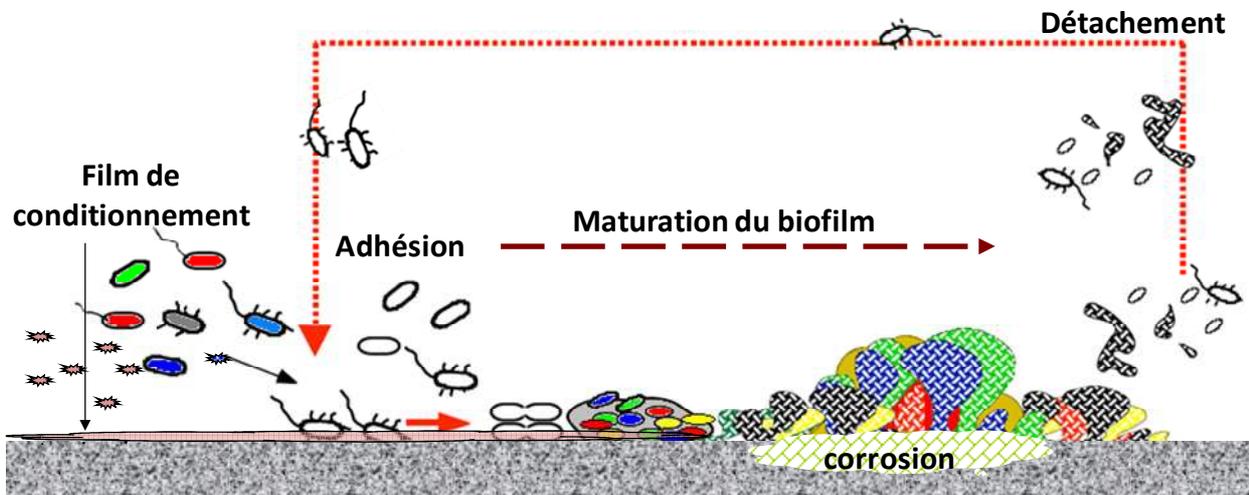


Figure 1 : Cycle de formation des biofilms bactériens

Un biofilm permet aux bactéries une meilleure résistance. Dans ces biofilms, l'hétérogénéité bactérienne assure une coopérativité métabolique et structurale des bactéries vis-à-vis des substances nutritives se trouvant dans le milieu ou sur la surface colonisée. A ces bactéries sont associées des substances extra-polymériques (EPS) sécrétées par les bactéries. Ces substances sont caractérisées par une capacité adhérente, qui permet à d'autres bactéries de se fixer sur le biofilm ou de capter les substances nutritionnelles se trouvant dans l'environnement. Elles contiennent également des groupements hydroxyles, carboxyles et autres qui facilitent les réactions d'oxydo-réduction aboutissant à la solubilisation ou au captage des métaux se trouvant dans l'environnement ou dans le matériau qui sert de support au biofilm. Les EPS ainsi que la forme du biofilm changent selon la physico-chimie du matériau, la nature et la concentration des nutriments ainsi que l'hétérogénéité des bactéries se trouvant dans le biofilm (Fang, Xu et al. 2002).

La présence du biofilm induit souvent une altération du matériau qui est accélérée par les substances sécrétées par les bactéries, ainsi que par les réactions chimiques qui se passent entre le matériau et les EPS. La présence du biofilm peut aussi conduire à des conditions locales spécifiques fortement agressives.

La biodétérioration résulte en majeure partie des interactions entre les métabolites provenant du métabolisme bactérien (acides organiques et acides minéraux) et les constituants se trouvant sur la surface de fixation du biofilm (Tableau 1).

Acides minéraux	- Acide sulfurique - Acide nitrique	- Acide nitreux - Acide carbonique
Acides organiques	- Acide citrique - Acide oxalique	- Acide gluconique - Acide formique
Solvants organiques	- Ethanol, acétone, propanol, butanol	
Sulfure d'hydrogène	H ₂ S → acide sulfurique	
Sel	-NaCl	-MgSO ₄ , Na ₂ SO ₄
Biofilm	-EPS -Protéines, Exo-enzymes, Acides nucléiques	- Lipides
Enzymes, Composés complexant et émulsifiant	- Acides Organiques - Lipoprotéines	- Phospholipides - Lipopolysaccharides

Tableau 1 : Principaux facteurs biologiques affectant les matériaux minéraux (Sand 1997; Kinzler, Gehrke et al. 2003)

Sans vouloir faire une analyse bibliographique exhaustive des mécanismes d'altération des matériaux par les micro-organismes, nous donnerons néanmoins les définitions suivantes pour borner notre étude :

- selon (Feugeas, Magnin et al. 1997), la biocorrosion est un phénomène électrochimique de dissolution d'un métal. Un tel phénomène pourrait être le résultat de réactions chimiques :

- 1- directes, entre matrice et produits synthétisés par des activités biologiques (métabolites, exoenzymes),
- 2- indirectes, entre matrice et les substances extra-polymériques (EPS) du biofilm adhérent sur la matrice.

- Selon (Morton and Surman 1994), le terme biodétérioration est plus large ; il rassemble la biocorrosion des métaux et la biodégradation des autres matériaux (béton, composés organiques), matériaux contenant de la cellulose (bois, cartons) et des matières organiques. Cette biodétérioration est la résultante de quatre processus :

- 1- Effet mécanique causé par un contact direct entre les organismes vivants et le matériau durant son mouvement ou sa croissance,
- 2- Effet assimilateur, où le matériau est dégradé par les organismes vivants à cause de sa valeur nutritive,
- 3- Effet dissimulateur, où le matériau est endommagé ou altéré par les métabolites résultant de l'activité des organismes vivants,

- 4- Effet salissant (*biofouling*) dû à la présence des micro-organismes et/ou des métabolites résultant de leurs activités vitales rendant le matériau inacceptable.

Malgré toutes les recherches effectuées dans ce domaine, la prise en compte de l'impact des micro-organismes sur la durabilité du béton n'est que très récente en dépit de la connaissance de cet effet dans les égouts depuis 1945 (Parker 1945). Ceci est certainement dû à la complexité des mécanismes mis en jeu. De plus, la plupart des études se sont penchées sur la comparaison des formulations de bétons par des essais simples, comme la perte de masse, plus que sur la compréhension des phénomènes.

Généralement, l'agressivité des acides vis-à-vis des matériaux est évaluée par rapport à la solubilité des sels formés et la capacité des acides à solubiliser les phases formées. La solubilité des sels dans l'eau a été rapportée par (Zivica and Bajza 2001). Bien qu'il s'agisse de la solubilité de ces sels dans l'eau, ces valeurs peuvent nous éclairer sur l'agressivité d'une attaque acide.

<u>Sel de Calcium</u>	<u>Solubilité dans l'eau (%)</u>
Sulfate de Calcium	0.2
Chlorure de Calcium	46.08
Nitrate de Calcium	56.00
Fluorure de Calcium	0.02
Formiate de Calcium	35.2
Acétate de Calcium	52.0
Propionate de Calcium	44.0
Oxalate de Calcium	6.7×10^{-4}
Lactate de Calcium	1.05
Citrate de Calcium	0.085
Tartarate de Calcium	0.037
Hydroxide de Calcium	0.19

Tableau 2 : Solubilité dans l'eau (pH = 7) de sels de calcium (Zivica and Bajza 2001)

Le tableau 2 montre que les acides organiques peuvent être très agressifs ; ce qui transparaît au travers de la solubilité élevée des sels formés, comme c'est le cas pour l'acétate de calcium et le formiate de calcium.

L'effet des acides organiques sur la dégradation des pâtes de ciment a fait l'objet de plusieurs études (Bertron, Escadeillas et al. 2004; Bertron, Duchesne et al. 2005; Bertron, Duchesne et al. 2005). Ces études visaient à évaluer la résistance de différents types de ciment : un ciment Portland classique, un ciment Portland avec une faible teneur en C₃A et un ciment Portland

contenant du laitier de hauts-fourneaux. Les pâtes de ciment ont été immergées dans un mélange d'acides organiques (acétique, propionique, butyrique, isobutyrique et valérique) à des pH fixes de 4 et 6 renouvelés ponctuellement. Les résultats ont montré que le ciment contenant du laitier de hauts-fourneaux présentait une meilleure résistance envers ces attaques.

(Bayoux, Letourneux et al. 1990) ont testé la résistance d'un ciment alumineux « ciment Fondu » face à des attaques d'acides organiques et minéraux à 20 et 50°C. Sachant qu'à 50°C, un ciment alumineux subit des phénomènes de conversion où les hydrates métastables hexagonaux CAH_{10} et C_2AH_8 se transforment en hydrates cubiques stables (C_3AH_6) et AH_3 . L'étude à cette température permet d'étudier l'effet de la conversion du ciment alumineux sur la résistance aux attaques chimiques. En effet, ce phénomène conduit à une microstructure plus poreuse mais aussi des phases plus stables et moins solubles. Ainsi, à 20°C, la perte de masse est plus forte que celle mesurée sur des échantillons ayant subi la conversion à 50°C pour tous les acides testés, sauf pour l'acide sulfurique, qui est plus agressif après conversion. Ces résultats montrent que les hydrates formés après conversion sont en général plus stables et résistent mieux aux attaques acides, malgré l'augmentation de la porosité induite par la conversion (Vichot and Ollivier 2008).

D'une façon générale, la résistance des pâtes de ciment à des attaques acides dépendra de :

- la stabilité des hydrates et de leur pouvoir à neutraliser l'acide présent à la surface des matériaux,
- la solubilité des sels formés pendant l'attaque acide, si cette dernière est faible, la précipitation des sels dans la porosité pouvant limiter la diffusion des acides dans la partie saine du béton,
- la porosité du matériau, qui joue un rôle primordial dans la diffusion des ions,
- la nature de l'acide testé (fort ou faible, organique ou minéral) et sa concentration,
- la température, qui modifie les équilibres chimiques et la diffusion.

Souvent dans les attaques biologiques, les biofilms bactériens jouent un rôle dans la solubilisation et la capture des cations divalents, tels que le calcium, le fer et le magnésium, qui sont étroitement liés avec les EPS des biofilms bactériens. Ces cations divalents créent des ponts entre les groupements fonctionnels chargés négativement au sein des EPS du biofilm bactérien. Ceci permet d'agréger et de stabiliser la matrice constituée de biopolymères et les micro-organismes présents sur les surfaces fortement chargées en ions Ca^{2+} . Tout ceci contribue à favoriser la formation des biofilms bactériens, lieu propice au développement de nombreuses espèces bactériennes ayant de fortes capacités réactionnelles.

La biodétérioration des matériaux n'est pas limitée aux environnements humides et riches en apports nutritifs pour les bactéries. Des recherches ont montré l'implication des bactéries, des algues et des champignons dans la détérioration des matériaux même dans le cas des milieux pauvres en nutriments et avec des conditions de température et d'humidité non constantes comme les monuments et les faces des bâtiments (Gorbushina, Heyrman et al. 2004; Edwin and Ashraf 2006; Gaylarde, Englert et al. 2006; Nuhoglu, Oguz et al. 2006).

Les désordres causés par les micro-organismes sont très fréquents dans le domaine de la gestion des eaux usées, ces derniers assurant un apport diversifié de nutriments (organiques, minéraux) ainsi qu'une humidité très élevée et l'existence de zones aérobies et anaérobies avec de large gamme de pH. Dans ces conditions, beaucoup de bactéries peuvent s'adapter et créer, avec d'autres, un écosystème complet. Les mécanismes de détérioration de matériaux, induits par les agents agressifs issus de l'activité biologique ainsi que par le milieu environnant, ne peuvent que s'accélérer avec le temps et les changements climatiques (humidité, température).

Toutefois, les cas les plus sévères de biodétérioration de béton correspondent à l'activité des bactéries sulfo-oxydantes (SOB) du genre *Acidithiobacillus*, qui produisent de l'acide sulfurique à partir du sulfure d'hydrogène dans les canalisations des eaux usées. Ce type de détérioration est différent de l'attaque sulfatique classique des bétons, car, dans ce cas, ce sont à la fois les ions SO_4^{2-} et H^+ qui réagissent sur le béton et la détérioration devient par conséquent plus sévère et accentuée. Les taux de détérioration du béton peuvent atteindre 3 à 4 mm/an selon les conditions environnementales ; ce qui a pour conséquence de favoriser ou de ralentir l'altération (Roberts *et al.*, 2002).

2 - Principales attaques chimiques du béton pouvant être retrouvées dans un égout

Le béton est un matériau durable qui offre une résistance remarquable aux agressions, lorsqu'il est bien mis en œuvre (Vichot and Ollivier 2008). La durabilité du béton est définie par sa capacité à maintenir les fonctions d'usage pour lesquelles il a été conçu ; ce qui n'exclut pas une altération physico-chimique partielle de ce dernier. Ainsi, un béton, qui a un pH alcalin, résiste généralement bien à un environnement plus acide. Dans les environnements acides et en présence d'eau, la cinétique d'altération peut être rapide et peut conduire à un béton complètement détruit en quelques années. Dans les constructions, qui mettent en œuvre le béton

armé, le béton sert également à protéger, contre la corrosion, les armatures d'acier incorporées à l'intérieur de ce dernier en maintenant un pH alcalin supérieur à 12. Le béton étant un matériau poreux, la diffusion de certains ions comme les carbonates ou les ions chlorure, peut conduire à la corrosion des armatures en acier lorsque ces derniers atteignent les armatures.

Dans un égout, la partie émergée du tuyau sera soumise à une atmosphère saturée en vapeur d'eau conduisant à une condensation d'eau sur les parois, qui entraîne une lixiviation du matériau cimentaire dans une atmosphère pouvant également être riche en CO₂. D'autre part, lorsque les bactéries auront colonisé la surface du béton, l'acide sulfurique biogénéré conduira à une attaque sulfatique. Ces pathologies sont décrites dans ce paragraphe principalement dans le cadre bien connu des pâtes de ciment, mortiers ou bétons réalisés à partir de ciment Portland (OPC). Toutefois, lorsque cela est possible, la description sera également étendue aux ciments à base d'aluminate de calcium (CAC) qui seront également utilisés dans ce travail.

2-1 Lixiviation par l'eau pure ou des eaux minéralisées

L'eau pure (eau déminéralisée, pH voisin de 6), est très agressive vis-à-vis d'une pâte de ciment. Le déséquilibre créé lors du contact entre un échantillon de béton (mais également un mortier ou une pâte de ciment) et l'eau pure favorise la lixiviation des ions présents dans la phase aqueuse contenue dans la porosité de la pâte de ciment, qui est en équilibre avec les hydrates : Portlandite (CH en notation cimentière), silicates de calcium hydratés (C-S-H) et des aluminates de calcium hydratés mono ou tri-substitués (notés AFm et AFt), comme l'ettringite et le monosulfoaluminate de calcium hydraté.

De nombreux dispositifs ont été conçus pour simuler la lixiviation généralement de pâte de ciment. Deux sortes de dispositifs existent : d'une part des dispositifs dit «batch» pour lesquels le renouvellement de la solution se fait à certaines échéances et d'autre part des dispositifs conduisant à une lixiviation dynamique avec un renouvellement en continu de la solution lixiviante (figure 2).

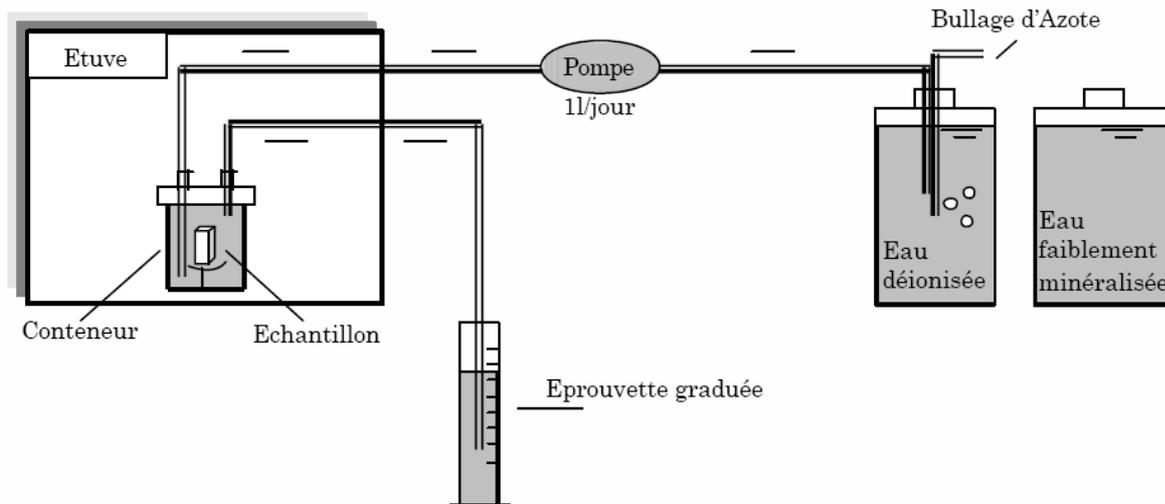


Figure 2 : Dispositif de lixiviation des pâtes de ciment (Kamali 2003)

Quand l'échantillon de béton, mortier ou pâte de ciment est en contact avec un milieu aqueux renouvelé régulièrement, la cinétique de relargage des ions (ex. Calcium) semble être contrôlée par un phénomène de diffusion, puisque la quantité cumulée de ces derniers en fonction de la racine du temps est constamment croissante (figure 2).

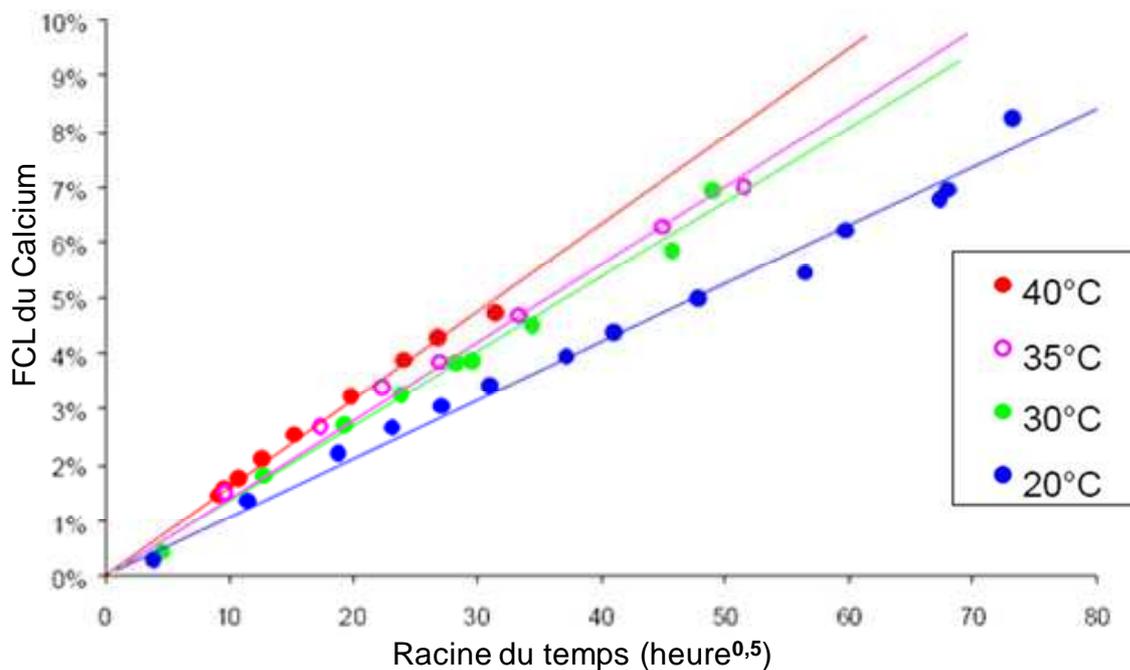


Figure 3 : Fraction cumulée lixiviée du calcium en fonction de la température (Moudilou 2000)

La lixiviation des échantillons induit des changements au niveau de la microstructure des pâtes cimentaires. Une zonation de l'échantillon apparaît et devient de plus en plus prononcée avec le temps (figure 4) et aussi la température et la nature de la solution utilisée.

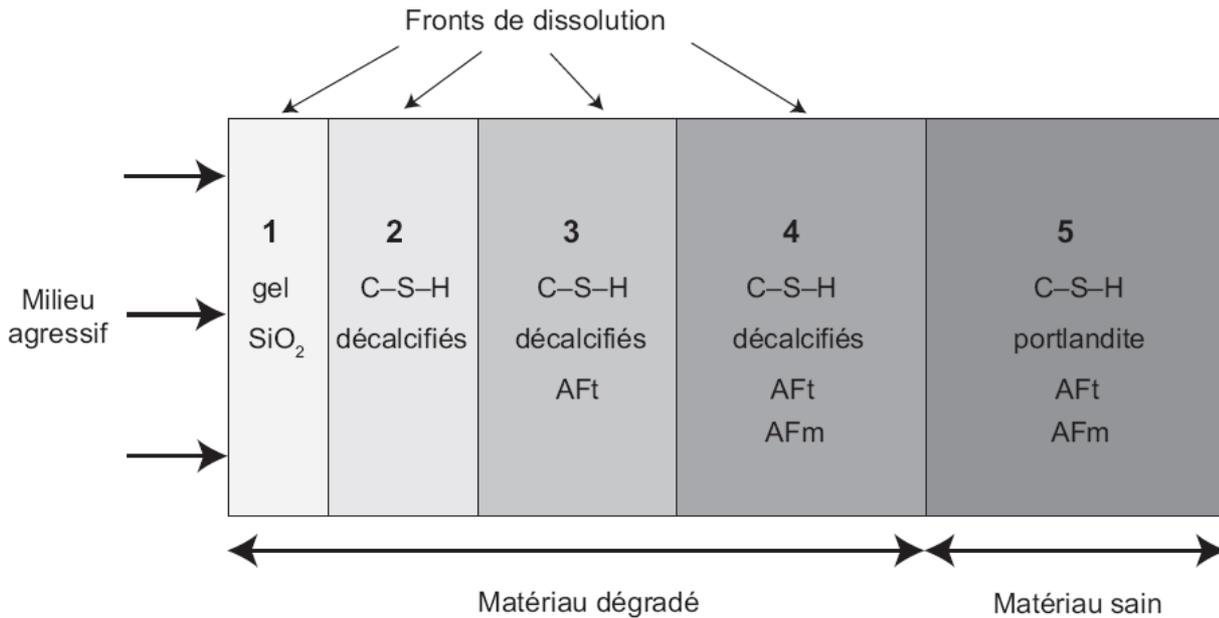


Figure 4 : Représentation schématique de la zonation d'une pâte de ciment OPC soumise à la lixiviation par une eau pure déionisée stabilisée à pH 7, d'après Adenot [Adenot -1992]

Il s'en suit une augmentation du coefficient de diffusion dans les zones altérées de la pâte de ciment, en raison de l'augmentation de la porosité des échantillons (Jain and Neithalath 2009). Ceci accélère la vitesse d'altération et donc l'épaisseur de la zone dégradée. Cette dernière augmente avec les paramètres qui élèvent le coefficient de diffusion (ex. : augmentation de la température ou du rapport E/C) (tableau 3). De façon opposée, l'ajout de fumée de silice, de cendres volantes et/ou de laitiers réduit le coefficient de diffusion en favorisant la formation des C-S-H à la place de CH. Il s'en suit une diminution de l'épaisseur dégradée et ainsi une augmentation de la résistance à la lixiviation.

Pâte de ciment Epaisseur dégradée eau pure au microscope optique $\pm 0,1\text{mm}$ (mm)						
	26°C			85°C		
	E/C=0,5	E/C=0,4	E/C=0,25	E/C=0,5	E/C=0,4	E/C=0,25
CEMI (CPA)	1,8	1,5	0,8	4,1	3,5	2,2
CEMII/A (CPJ)	1	1	0,5	3,9	3,3	1,4
CEMV/A (CLC)	0,9	0,8	0,4	1,7	1,6	1,1
CEMIII/A (CHF)	0,8	0,8	0,5	1,6	1,5	0,9

Tableau 3 : profondeur de la zone endommagée des pâtes de ciment à différentes températures montrant l'effet des ajouts sur l'épaisseur dégradée (Kamali 2003)

La lixiviation des pâtes de ciment par l'eau faiblement déminéralisée semble moins agressive par le fait de la formation d'une couche protectrice de calcite (CaCO_3) à la surface des échantillons,

résultant de la réaction entre les ions calcium et les ions carbonate ; ce qui a pour effet de ralentir la diffusion et donc le mécanisme de lixiviation (Kamali 2003) (Neuville, Lécolier et al. 2009).

L'augmentation de la porosité consécutive à la lixiviation induit une chute de la résistance mécanique locale au niveau de la zone dégradée. Toutefois, ceci conduit également à une perte de la résistance mécanique globale au niveau de l'échantillon, souvent proportionnelle à la profondeur de la zone dégradée (Carde, François et al. 1996; Carde and François 1999).

2-2 Carbonatation

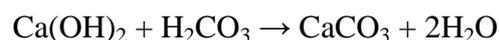
L'attaque par les ions carbonate est très souvent observée au niveau des constructions marines, des canalisations d'égout. Elle résulte de la dissolution du dioxyde de carbone (CO_2g), qui forme dans des environnements humides de l'acide carbonique selon la réaction suivante :



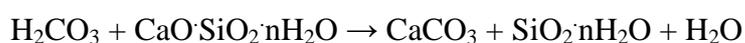
L'humidité relative du milieu environnant, qui détermine la teneur en eau du béton, est également un paramètre fondamental pour la carbonatation. Pour que ce processus soit rapide, l'humidité relative doit être voisine de 65% afin que :

- la diffusion du CO_2 gazeux soit rapide dans la porosité la plus grossière remplie de vapeur d'eau,
- la phase liquide soit suffisante dans la porosité la plus fine pour avoir la réaction de carbonatation proprement dite.

Dans le cas du ciment Portland, les ions H^+ réagissent avec les ions OH^- et induisent une diminution du pH du béton tandis que les ions carbonate (CO_3^{2-}) réagissent avec les ions calcium (Ca^{2+}) provenant de la dissolution des hydrates et notamment de la portlandite pour former la calcite (CaCO_3) :



Dans le cas des C-S-H, ceux-ci peuvent évoluer jusqu'à aboutir à un gel de silice amorphe:



Les autres composés hydratés, comme le monosulfoaluminate de calcium hydraté ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) et l'ettringite ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$), sont aussi sensibles à

l'attaque par le dioxyde de carbone. Une carbonatation poussée conduit à la formation de calcites et de sulfates de calcium et d'un gel d'alumine. Une étape intermédiaire de l'altération produit le monocarboaluminate de calcium hydraté ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 10.5\text{H}_2\text{O}$), qui remplace les monosulfoaluminates de calcium hydratés tout en stabilisant l'ettringite.

Dans le cas d'une carbonatation d'un ciment Portland, la porosité de la zone altérée diminue. Ceci est dû au fait que les volumes molaires des produits de la réaction de carbonatation soient supérieurs à ceux des hydrates à partir desquels ils se forment (Thiery, Villain et al. 2007). Par exemple, le volume molaire de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ est de $33,2 \text{ cm}^3/\text{mol}$ alors que celui de CaCO_3 est de $36,9 \text{ cm}^3/\text{mol}$ soit une augmentation de plus de 11 %.

En revanche, dans le cas d'une carbonatation d'un ciment contenant du laitier de haut-fourneau et/ou de la fumée de silice, le volume molaire passe de 12 à $16 \text{ cm}^3/\text{mol}$ entre un C-S-H sain et un C-S-H carbonaté (plus de 30 % d'augmentation). Ceci induit une diminution de la porosité et inhibe la diffusion des agents agressifs à l'intérieur de la matrice cimentaire.

Pour les mélanges de ciments Portland et d'aluminate de calcium (qui contiennent une grande teneur en $\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3$ (CA), la carbonatation de l'ettringite induit la formation d'une structure poreuse contenant du gypse et de la calcite entourée d'un gel d'alumine (Lamberet 2005). Comme ce gel a un volume nettement plus faible que l'ettringite, il contribue à l'augmentation de la porosité suivie d'une accélération de la carbonatation. Ainsi, la profondeur de la zone carbonatée augmente avec le taux d'aluminate de calcium et de gypse dans les ciments. En revanche, la carbonatation des mortiers a pour effet d'augmenter leur résistance mécanique. Ceci peut s'expliquer par le fait que :

1- les produits de la carbonatation des CAC sont plus denses

$\text{C}_3\text{AH}_3 + 3\text{CO}_2 \rightarrow 3\text{CaCO}_3 + \text{AH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$; le volume augmente de 150 cm^3 (C_3AH_3) à 180 cm^3 ($3\text{CaCO}_3 + \text{AH}_3$)

2- le gel d'alumine (gibbsite ou AH_3) pourrait contribuer à une cohésion entre les hydrates ; ce qui pourrait augmenter leur résistance mécanique.

2-3 Attaques sulfatiques

En général, les attaques sulfatiques sur les bétons peuvent se produire dans différents environnements : les eaux des sols riches en sulfates, les drainages riches en sulfates ou les réseaux d'égout. Il existe donc de nombreux types d'attaque par les ions sulfate (Monteny *et al.* 2000; Monteny *et al.* 2001). Ces réactions entraînent généralement la détérioration complète du

béton. L'attaque et le mécanisme réactionnel des ions sulfate sur les bétons diffèrent entre H_2SO_4 , Na_2SO_4 et MgSO_4 (figure 5), puisque les conditions chimiques et en particulier les variations de pH diffèrent et induisent des stabilités différentes pour les composés susceptibles d'être formés. Comme pour la lixiviation, une zonation formée des phases les plus stables est souvent observée au niveau de la surface du matériau ayant de faibles valeurs de pH.

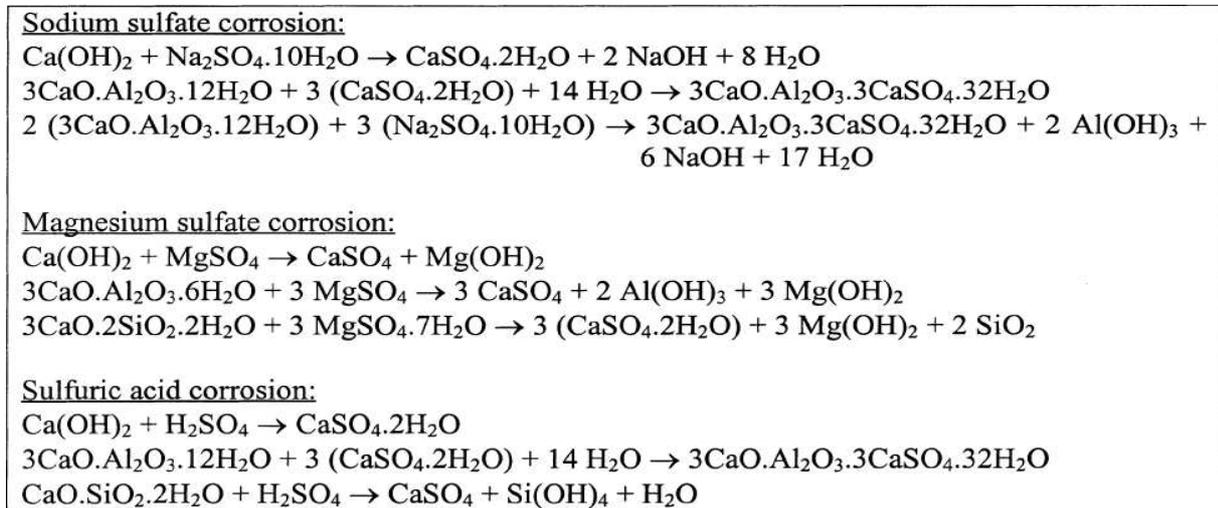


Figure 5 : Action des sulfates sur les hydrates contenus dans la pâte de ciment OPC du béton (Monteny, Vincke et al. 2000)

Il est important aussi de mentionner que dans le cas de l'acide sulfurique, la dégradation du béton est plus prononcée car la quantité d'ions H^+ est plus grande et que certaines phases secondaires ne restent pas stables à des pH acides. Comme ceci est le cas du gypse et l'ettringite.

Généralement la taille des échantillons joue un rôle primordial dans leur durabilité dans les environnements agressifs. (Planel *et al.* 2006) ont réalisé des études sur la lixiviation de pâte de ciment par de l'eau pure ainsi que par des solutions contenant des sulfates de sodium ($C = 15\text{mM}$; $\text{pH} = 7$), en renouvelant périodiquement les solutions lixiviantes. Ils ont montré que la résistance d'un mortier contre une attaque sulfatique ainsi que le temps nécessaire à l'apparition de la première fissure augmente avec l'épaisseur de l'échantillon. Les solutions de sulfate de sodium sont plus agressives que l'eau pure vis-à-vis de la fissuration et de la dégradation de l'échantillon. Toutefois, le taux de relargage du calcium est moins élevé dans le cas d'une solution Na_2SO_4 , en raison de la précipitation de phases secondaires (ettringite et gypse) résultant de la réaction des ions calcium avec les ions sulfate. Cela montre que le suivi des fractions cumulées lixiviées n'est pas toujours la meilleure méthode pour déterminer la résistance des matrices cimentaires. Il est toujours important d'étudier l'aspect physique de l'échantillon à la fin du test pour avoir plus d'informations sur l'agressivité de l'attaque.

La lixiviation par des solutions de sulfate de sodium induit la formation de fissurations parallèles à la surface. Les analyses DRX de ces échantillons ont montré la présence de 3 zones (figure 6) :

- Zone 1- à la surface, une zone caractérisée par l'absence de la portlandite et du gypse et par la présence de forte quantité d'ettringite (AFt),
- Zone 2- une zone de fissuration, où il y a présence à la fois d'ettringite, de gypse et de portlandite,
- Zone 3- une zone saine riche en portlandite en profondeur.

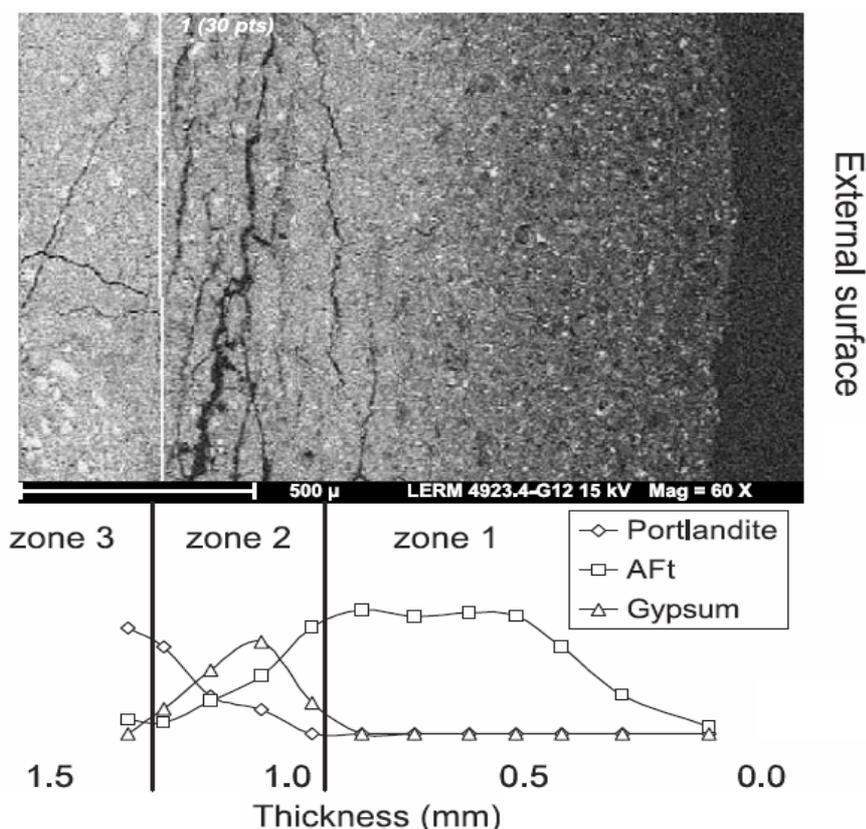


Figure 6 : Degré de dégradation d'une pâte de ciment OPC par une solution de sulfate de sodium (Planel, Sercombe et al. 2006)

Les recherches menées par Albert (2002) sur les attaques sulfatiques ont été effectuées sur deux types de ciment Portland, CPA CEM I 52.5 et CPA CEM I 52.5 PM ES (faible taux en C_3A), connus pour résister aux eaux sulfatées. Les échantillons de mortier (4 x 4 x 16 cm) ont été immergés dans des solutions de sulfates de sodium à 16g/L celles-ci étant renouvelées tous les mois pendant un an. Les mortiers à base du ciment CPA CEM I 52.5 ont montré un gonflement important et une détérioration complète des échantillons au bout de 32 semaines. Des analyses par MEB-EDS des mortiers ont mis en évidence la présence de gypse et d'ettringite. En revanche, les échantillons de mortier à base du ciment CPA CEM I 52.5 PM ES semblent

présenter une meilleure résistance puisqu'après 52 semaines le taux de gonflement est identique à celui du mortier à base de ciment CPA CEM I 52.5 après 24 semaines. La résistance des mortiers aux attaques sulfatiques est davantage liée aux phases existantes dans les ciments et aux mécanismes engendrés. En effet, comme le mortier à base de ciment CPA CEM I 52.5 PM ES contenait un faible taux de C₃A par rapport au ciment CPA CEM I 52.5, l'attaque acide sur ce dernier induit la formation d'ettringite alors que le gypse est le produit majoritaire formé dans le cas du 1^{er} type de ciment. Toutefois, l'AFt est un produit plus volumineux que le gypse ; la probabilité d'apparition des fissures est plus importante dans le cas du ciment riche en C₃A (CPA CEM I 52.5). Il s'en suit une diffusion plus rapide des sulfates et une altération plus rapide du mortier.

2-4 Attaques par les acides forts

Cette attaque peut se produire dans les tuyaux d'égout, les tuyaux des usines et les stations d'épuration où la concentration en acide est élevée. L'agressivité des attaques par des acides forts sur les mortiers ou les bétons est liée à la quantité d'ions H⁺ libérés, aux réactions avec les bases correspondantes et à la solubilité des sels formés.

Les acides forts les plus connus sont : HCl, HNO₃, H₂SO₄, et H₃PO₄. Ces acides, dans une solution aqueuse, se dissocient selon les équations suivantes :



Malgré que l'acide sulfurique et l'acide phosphorique libèrent respectivement 2 à 3 fois plus d'ions H⁺ que HCl et HNO₃, les sels formés avec les constituants du ciment et spécifiquement avec le calcium ne sont pas très solubles. Les phosphates peuvent former des hydroxyapatites (Ca₅(PO₄)₃(OH)) avec le calcium et des phosphates d'aluminium (AlPO₄) dans le cas des ciments alumineux.

Les sulfates sont connus pour former le gypse (CaSO₄.2H₂O) et l'ettringite. En revanche, les chlorures de calcium (CaCl₂) et les nitrates de calcium (CaNO₃) sont des composés très solubles. La différence de solubilité des sels formés joue un rôle primordial dans l'agressivité des attaques acides. Les travaux réalisés par Albert (2002) ont montré que, dans le cas d'une pâte de ciment ayant été lixiviée par de l'eau distillée, la zone dégradée présente une profondeur d'altération plus élevée que celle lixiviée par une solution d'acide sulfurique (pH = 4). Cette différence est due à la

précipitation d'ettringite et du gypse au sein de la pâte de ciment ; ce qui pourrait ralentir la détérioration des échantillons durant la lixiviation par H_2SO_4 .

La formation des sels peu solubles dans la porosité des mortiers peut ralentir la diffusion des ions et par la suite ralentir l'attaque. En revanche, les sels solubles sont lixiviés rapidement laissant la partie saine face aux ions agressifs, tout en induisant une augmentation de la porosité et une diminution de la résistance mécanique des matrices.

En général, la résistance d'un mortier envers une attaque acide réside dans sa capacité à neutraliser l'acidité et la présence des phases moins solubles et résistantes à de faibles pH. Durant une attaque acide d'une pâte de ciment OPC, la portlandite est la première phase à réagir à cause de sa forte basicité et de sa grande solubilité. Pour cela, il est préférable d'ajouter des constituants pouzzolaniques comme la fumée de silice, afin de diminuer la teneur en portlandite au profit des C-S-H.

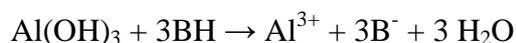
Les C-S-H subissent l'attaque acide selon la réaction suivante :



En revanche, dans le cas d'une pâte de CAC, les aluminates de calcium hydratés réagissent avec l'acide pour former de la gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$) selon la réaction suivante :



La gibbsite se dépose sous forme d'un gel, qui ne se dissout que lorsque le pH chute à une valeur inférieure à 3 ou 4.



Cela montre qu'une pâte de CAC a une capacité plus grande à neutraliser les acides forts car la solubilisation des aluminates de calcium se fait selon deux étapes avec la formation d'un gel d'aluminate plus résistant aux attaques acides (figure 7). Cela augmente la durabilité de ce type de ciment dans les égouts (Hofmann, Hormann et al. 1997).

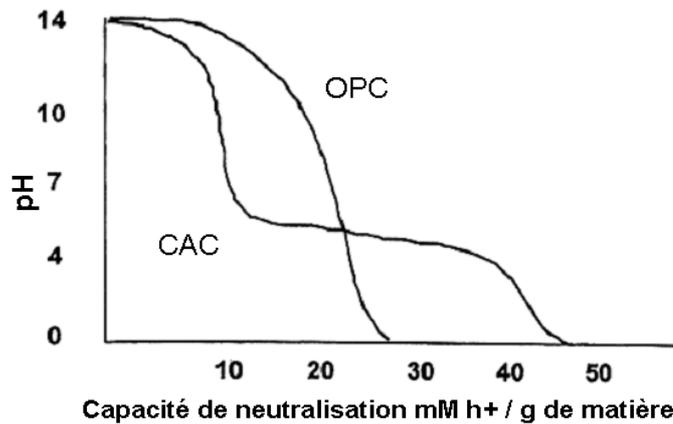


Figure 7 : Capacité de neutralisation des pâtes OPC et CAC (Lamberet 2005)

La résistance à une attaque acide par une solution de H_2SO_4 à $pH=3$ de différents types de ciment a été étudiée par (Lamberet 2005). Le montage a consisté à faire couler par un système de goutte-à-goutte la solution de H_2SO_4 sur les différents échantillons de mortiers. Les résultats ont montré que la perte de poids due à l'attaque acide diminue avec l'augmentation des taux de substitution du CAC dans un mélange avec du ciment OPC. De plus, les mesures de consommation d'acide ont montré que les échantillons confectionnés avec des ciments contenant des aluminates de calcium ont consommé moins d'ions H^+ que les échantillons dont la partie majoritaire était à base de ciment Portland. Ces résultats montrent que les phases formées dans les échantillons à base de ciment alumineux sont moins solubles en présence de milieux acides.

3 - Biodétérioration du béton dans les tuyaux d'égout

3-1 Description du mécanisme de biodétérioration induit par des bactéries du genre *Acidithiobacillus*

Ce processus de biodétérioration résulte d'une activité bactérienne du genre *Acidithiobacillus* qui produit de l'acide sulfurique (BSA : Biogenic Sulfuric Acid) et d'autres acides polythioniques (Roberts, Nica et al. 2002). La biodétérioration des canalisations en béton armé ou en fonte recouvertes d'un béton ou d'un mortier, peut être subdivisée en deux phases :

1^{ère} phase (conditions anaérobies) :

Dans la zone immergée des canalisations d'égout, où les concentrations en oxygène et en nitrates sont faibles, les bactéries sulfato-réductrices (SRB) dans des conditions anaérobies utilisent les ions SO_4^{2-} comme accepteur d'électrons pour former l' H_2S et d'autres produits sulfurés

(Hofmann, Hormann et al. 1997; Delgado, Alvarez et al. 1999; Roberts, Nica et al. 2002). Le gaz H₂S formé est peu soluble dans l'eau sous forme de S²⁻ et HS⁻. L'H₂S généré par la réduction des sulfates est ensuite soumis à un équilibre entre l'état gazeux et l'état soluble selon le pH et la turbulence des eaux usées (pKa (H₂S) = 7,05).

Quand le sulfure d'hydrogène (H₂S) se trouve dans la partie atmosphérique de la zone émergée du tuyau ou sous forme condensée sur les faces internes et humides des canalisations et en présence d'oxygène, le sulfure d'hydrogène réagit avec l'oxygène pour former des thiosulfates, du soufre et des polysulfates. Ces réactions chimiques vont diminuer la quantité d'H₂S gazeux ; d'où un déplacement de l'équilibre H₂S_{aqueux} ↔ H₂S_{gaz}, de façon à augmenter la quantité de H₂S gazeux. Des recherches ont été effectuées pour modéliser la formation d'H₂S dans les égouts, afin de prévoir :

- la quantité de H₂S produite dans un réseau d'égout et les précautions nécessaires pour inhiber ou diminuer ce phénomène,
- un moyen de lutte contre les altérations causées par ce gaz.

2^{ème} phase :

Sur la paroi de la partie émergée du tuyau (conditions aérobies), les produits soufrés sont utilisés comme substrat par différentes espèces du genre *Acidithiobacillus* pour former différents types d'acide, dont l'acide sulfurique, conduisant à une diminution du pH du béton (tableau 4). D'autres micro-organismes peuvent être impliqués dans ce processus comme les algues et les champignons (Gu, Ford T. E. et al. 1998; Nica, Davis et al. 2000).

La diminution du pH en surface du béton conduit à la présence d'une succession de différentes bactéries au cours du temps. Ce fait a été mis en évidence par l'identification des bactéries présentes à différents pH et par le type d'acides détectés à la surface du béton. Toutefois, l'initiation de la colonisation bactérienne et la succession des événements qui aboutissent à la baisse du pH et à la détérioration du béton ne sont pas bien élucidées.

Species	pH range of growth	Lifestyle	Sulfur substrates	Products
<i>T. thioparus</i>	4.5-10	Autotrophic aerobe	Thiosulfate, H ₂ S, thiocyanate	Sulfur, polythionic acids
<i>T. novellus</i>	5-9.2	Mixotroph	Thiosulfate	Sulfur
<i>T. neapolitanus</i>	4-9	Autotroph	H ₂ S, S, thiosulfate	Polythionic acids, sulfuric acid
<i>T. intermidus</i>	1.7-9	Mixotroph	Thiosulfate	Polythionic acids, sulfuric acid
<i>T. thiooxidans</i>	0.5-4	Autotroph	Thiosulfate, sulfur	Sulfur, sulfuric acid

Tableau 4 : Différentes espèces du genre *Thiobacillus* (nommée *Acidithiobacillus* selon la nouvelle nomenclature) et leurs conditions de survie (Roberts et al. 2002)

Une étude a été effectuée par (Okabe *et al.* 2007) sur des échantillons de béton mis dans les canalisations d'égout, en se basant sur la méthode FISH (Fluorescence In Situ Hybridation), afin d'identifier les bactéries présentes à la surface du béton. Les résultats ont révélé qu'au moins six genres de bactéries sulfo-oxydantes sont impliqués dans la biodétérioration du béton avec la succession suivante : *Thiothrix*, *Thiobacillus plumbophilus*, *Thiomonas intermedia*, *Halothiobacillus neapolitanus*, *Acidiphilium acidophilum* et *Acidithiobacillus thiooxidans*. Cette succession d'espèces bactériennes est dépendante du pH à la surface du béton, des propriétés trophiques (autotrophe ou mixotrophe) et de la capacité des espèces à utiliser les différents composés soufrés (H_2S , S, $S_2O_3^{2-}$). Cela confirme que la diminution du pH du béton induit une succession des bactéries neutrophiles vers des bactéries acidophiles.

L'activité biologique des *Acidithiobacillus*, champignons et algues dans les égouts, induit la synthèse d'acides organiques et minéraux, qui attaquent la couronne des faces internes des canalisations. Cette attaque acide est principalement induite par H_2SO_4 (figure 8). Ainsi, comme lors d'une attaque acide par H_2SO_4 , de l'ettringite et du gypse sont formés. Ceci aboutit à la destruction du béton ou du mortier ou même des tuyaux en fonte qui seront donc attaqués à leur tour par un mécanisme de biodétérioration lorsque le matériau cimentaire n'assurera plus sa fonction protectrice.

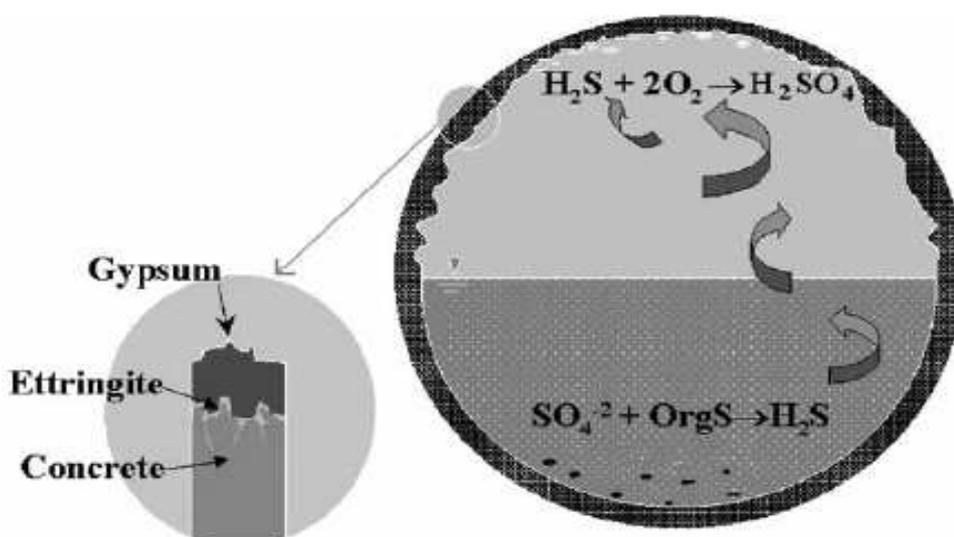


Figure 8 : Schéma simplifiant l'altération d'un tuyau d'égout (Roberts, Nica *et al.* 2002)

Ainsi, les bactéries, qui ont colonisé ces surfaces, conduisent à une détérioration biologique qui accélère les détériorations chimiques et physiques (Huek 1965).

3-2 Facteurs agissant sur la biodétérioration du béton

3-2-1 Influence du pH à la surface du béton

Une pâte de ciment non altérée a un pH supérieur à 12. A ce pH, les bactéries sulfuroxydantes ne peuvent pas croître. Cependant, dans les égouts, le pH de la surface du béton diminue vers 9 avec le temps par lixiviation et carbonatation. Cette diminution du pH va permettre aux champignons comme *Fusarium* (Gu, Ford T. E. et al. 1998) et aux bactéries sulfuroxydantes neutrophiles du genre *Acidithiobacillus* (NSOM : Neutrophilic Sulfo-Oxidans Micro-organisms, comme *A. novellus* et *A. intermedius*), de croître en oxydant l' H_2S et les thiosulfates en acides ; ce qui induit une baisse du pH jusqu'à 5. Dans ces conditions, les bactéries sulfuroxydantes acidophiles (ASOM : Acidophilic Sulfo-Oxidans Micro-organisms), comme *Acidithiobacillus thiooxidans*, sont capables de se développer. Il s'agit d'une bactérie chimiolithotrophe aérobie, qui représente le dernier maillon de la chaîne bactérienne et qui tire son énergie de l'oxydation des composés soufrés comme les sulfures, les thiosulfates, le soufre élémentaire, et les sulfites (Okabe, Odagiri et al. 2007). En oxydant ces composés soufrés, cette bactérie acidophile peut supporter des pH très faibles ($0,5 < pH < 5$) et donc conduire à de très fortes concentrations en H_2SO_4 .

Une fois que l'acide sulfurique est synthétisé, la réaction est purement chimique, les sulfates et les ions H^+ dégradent le ciment. La production biologique d'acide sulfurique plus ou moins continue et l'augmentation des contraintes à l'intérieur de la pâte de ciment (due à la pression de cristallisation induite par la formation du gypse et d'ettringite) ainsi que la lixiviation de la pâte de ciment, aggravent et accentuent la biodétérioration du béton (figure 9).

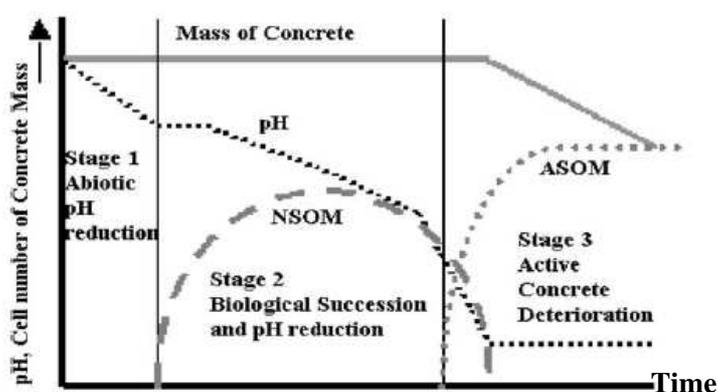


Figure 9 : Différentes étapes de biodétérioration sur la face interne du béton (Islander, Devinney et al. 1991)

3-2-2 Influence de l'humidité

Selon les recherches réalisées, l'humidité des égouts joue un rôle primordial dans l'altération du béton par les *Acidithiobacillus*. L'eau est en effet nécessaire aux activités des bactéries, à la condensation des gaz (CO₂ et H₂S) sur les parois internes des tuyaux, ainsi qu'aux réactions de dissolution-précipitation qui sont mises en jeu.

3-2-3 Concentration en sulfure d'hydrogène (H₂S)

Le sulfure d'hydrogène est un gaz qui provient de la dégradation de la matière organique, spécialement les protéines (odeur d'œuf pourri). Ce gaz est connu pour ces effets respiratoires toxiques. A des concentrations supérieures de 1000 ppm, l'inhalation de ce gaz provoque des hémorragies nasales et buccales, une paralysie et aboutit à la mort en quelques heures. A des concentrations de 500 ppm, il provoque une rapide perte de connaissance suivie de troubles respiratoires très graves accompagnés d'un œdème pulmonaire et d'un trouble du rythme cardiaque (INRS ; fiche toxicologique N° 32).

La génération de ce gaz (H₂S) dans les canalisations d'eaux usées est la cause majeure de la (bio) détérioration du béton utilisé dans la construction des canalisations d'égout. De plus, H₂S peut accélérer aussi l'altération des armatures dans le cas des bétons armés (Idriss, Negi et al. 2001; Idriss, Negi et al. 2001). Des recherches ont été menées pour étudier et modéliser cette production de H₂S dans les égouts selon différentes conditions de température de pH, de teneur en oxygène et en nitrates dans les eaux usées. Pour cette raison, plusieurs modèles empiriques ont été élaborés pour évaluer la génération de H₂S dans les canalisations d'eaux usées :

Modèle de (Boon 1995) :

$$r = 1.52 \times 10^{-3} \times COD \frac{1 + 0.004 \frac{D}{D}}{D}$$

Modèle de (Nielsen *et al.* 2006) :

$$r^* = K_{S(-H).P} (S_F + S_A + X_{SI})^{0.5} \frac{K_o}{S_o + K_o} \frac{A}{V} 1.03^{(T - 20^\circ C)}$$

Avec : r^* : ratio de la génération des sulfures;

r : ratio de la génération des sulfures en $g S^{-2} m^{-3} min^{-1}$;

COD : demande chimique en oxygène ;

D : diamètre en cm ;

T : température en $^\circ C$;

$K_{S(-H).P}$: constante de génération des sulfures $g S (g COD)^{0.5} m^{-2} h^{-1}$;

S_A : produits de fermentation, S_F : substrats de fermentation, et X_{SI} : substrats hydrolysés en $g COD m^{-3}$;

A/V : ratio de la surface du biofilm sur le volume des eaux usées en m^{-1} ;

K_o : constante de saturation de la demande en oxygène en $g O_2 m^{-3}$,

S_o : demande en oxygène en $g O_2 m^{-3}$.

La modélisation de la formation des sulfures dans les eaux usées tient compte de : (i) l'oxydation biologique des sulfures ; (ii), la précipitation des sulfures après réaction avec les métaux bivalents ($HS^- + Me^{2+} \rightarrow MeS + H^+$) ; (iii), l'oxydation chimique des sulfures dans la phase aqueuse ; (iv), l'émission des sulfures dans l'atmosphère ; (v), et enfin, de l'adsorption et de l'oxydation des sulfures sur les faces internes et humides, siège de détérioration du béton.

Les facteurs agissant sur la génération d' H_2S gazeux sont les suivants :

- Le pH :

L' H_2S est un gaz acide qui, en phase aqueuse, est sous forme $H^+ + HS^- \leftrightarrow H_2S$.

Les problèmes liés au dégagement de ce gaz sont plus graves dans les eaux usées acides que dans des eaux usées basiques. Ceci peut s'expliquer par le fait que dans les milieux acides, l'équilibre tend vers la formation du gaz. Celui-ci s'échappe dans l'atmosphère et participe alors au processus de détérioration du béton (ex : à un pH = 5, 1% des sulfures sont sous forme HS^-).

- Les métaux :

Les eaux usées contiennent de faibles quantités de métaux qui, néanmoins, jouent un rôle très important en fixant les sulfures. Les métaux les plus importants sont le fer, le cuivre et le zinc. Ils réagissent avec l' H_2S pour former un sulfure métallique très peu soluble selon la réaction ci-dessous : $Me^{2+} + H_2S \rightarrow MeS + 2H^+$

Me : Métal considéré

- L'oxygène et les nitrates :

Les égouts contiennent des bactéries sulfato-réductrices, des sulfates et des matières organiques. Ces éléments sont indispensables pour la production des sulfures d'hydrogène à partir des sulfates si les conditions sont anaérobies (absence d'oxygène). Au sein des biofilms immergés sous eau et en présence de très faible concentration en oxygène, les nitrates (NO_3^-) peuvent servir d'accepteur d'électrons pour l'oxydation de H_2S en S ; ce qui aboutit à une diminution de la production du sulfure d'hydrogène (Banks 1976). Quand la concentration en nitrates devient faible, les bactéries sulfato-réductrices actives en conditions anaérobies strictes réduisent les sulfates et produisent H_2S . Ce dernier est ensuite utilisé comme source de soufre pour les bactéries sulfo-oxydantes.

3-3 Stratégies appliquées pour lutter contre la (bio)détérioration du béton dans les égouts

Deux possibilités sont envisagées pour lutter contre la biodétérioration dans les égouts. La première consiste à travailler sur le réseau d'égout, afin de réduire la quantité de H_2S produite. Cette solution ne fait pas partie de cette étude contrairement à la seconde qui vise à utiliser des matériaux plus résistants. Néanmoins, nous donnerons quelques informations sur la première solution qui peut changer les conditions du milieu et donc également avoir une implication sur la durabilité des matériaux utilisés dans les réseaux d'égout.

3-3-1 Limitation de la concentration en H_2S

Dans le cas de canalisations du réseau d'égout, le flux de H_2S peut varier avec le diamètre et la pente des canaux, le débit d'eaux usées, et la façon dont les eaux usées sont traitées.

Afin de diminuer l'impact de ce gaz sur les tuyaux, les industriels essaient de limiter l'émission de H_2S par une oxygénation des eaux usées dans les égouts, qui est un moyen très répandu à travers les techniques suivantes :

- l'injection d'air dans les canalisations d'égout dont la pente est ascendante de 1%, permettant de créer une turbulence suffisante pour oxygéner les eaux usées,
- l'injection d'oxygène à la place de l'air dans les canalisations, où le débit des eaux usées est très élevé et la pression hydrostatique est maximale,
- l'addition d'eau oxygénée ou de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), qui réagit directement avec l' H_2S et se décompose en eau et en oxygène. Ce type de traitement est coûteux mais recommandé dans le cas où le flux d' H_2S est élevé et la quantité d'additif appliquée n'est pas très grande.

- L'ajout de nitrates : Au sein du biofilm, en conditions anaérobies, les nitrates sont consommés par des bactéries nitrate-réductrices sulfo-oxydantes (NR-SOB : Nitrate-Reducing, Sulfide-Oxidising Bacteria) du genre *Thiomicrospira denitrificans*, *Arcobacter* et *Thiobacillus denitrificans*. Ces bactéries vont réduire les nitrates et oxyder les sulfures produits par l'activité anaérobie des bactéries sulfato-réductrices. De nouvelles recherches basées sur l'utilisation des nitrates ont montré que l'ajout des $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (Nutriox) augmente l'apport en nitrates au niveau du sédiment. Cela entraîne un changement de la communauté microbienne avec une augmentation de l'activité métabolique des bactéries du genre « *Thiomicrospira denitrificans*, *Arcobacter*, et *Thiobacillus denitrificans* » qui contribuent à réduire les nitrates et à oxyder l' H_2S en milieu anaérobie (Garcia-de-Lomas, Corzo et al. 2007), ceci réduit de façon significative la production d' H_2S dans les canalisations d'égout.

La soude caustique (NaOH) peut être utilisée pour augmenter le pH à 12 des eaux usées et pour inhiber ou arrêter la croissance des bactéries sulfato-réductrices (SRB). Le chlore sous forme de NaOCl (eau de javel) peut réagir avec l' H_2S et inhiber sa génération. Il est également connu pour son effet biocide vis-à-vis des bactéries. Signalons que les bactéries se trouvant dans un biofilm sont plus résistantes, en raison de la structure du biofilm et de la présence des EPS, qui jouent un rôle de barrière protectrice vis-à-vis des agressions extérieures.

Toutefois, l'effet de ces additifs n'est que temporaire, dans la mesure où et ils ne réagissent qu'avec une partie de l' H_2S générée par les bactéries sulfato-réductrices (SRB). La production continue de ce gaz, nécessite des traitements à des pas de temps réguliers, afin de minimiser la génération de H_2S .

3-3-2 Propriétés des matériaux utilisés

L'utilisation de matériaux résistants à l'altération est devenue une priorité actuellement, pour réduire le coût de la réparation et du remplacement des matériaux altérés. Selon le cas, il peut être envisagé différentes stratégies :

- Le choix du ciment joue un rôle important dans le mécanisme de détérioration biologique. L'utilisation du ciment alumineux riche en aluminates de calcium est recommandée car il s'est avéré que les tuyaux de ce type résistent plus longtemps que ceux fabriqués avec du ciment Portland classique. Ce type de ciment conduit à la formation d'une couche protectrice certainement constituée d'un gel d'alumine mal

crystallisé à des $\text{pH} > 3$. Dans des cas plus sévères où le pH chute à moins de 3, ce précipité se solubiliserait aboutissant à la perte de la protection et à la détérioration de la partie non protégée (Hofmann, Hormann et al. 1997).

- La diminution du rapport E/C ralentit la diffusion des ions dans la pâte de ciment.
- L'utilisation de constituants ayant une activité pouzzolanique (fumée de silice, cendres volantes, laitiers de hauts fourneaux, etc.) dans les constructions en béton ont révélé une meilleure résistance aux attaques acides (Al-Dulaijan, Maslehuddin et al. 2003; Bakharev 2005).
- Le traitement initial du béton par immersion dans l'eau pour une période bien définie a un effet sur la résistance du béton face à la diffusion des ions et sur la protection des armatures d'acier à l'intérieur des constructions en béton armé. Selon (Güneyisi, Özturan T. et al. 2007), l'augmentation de la durée d'immersion dans l'eau augmente l'avancement de la réaction d'hydratation du ciment et améliore ainsi la microstructure rendant le béton moins poreux et donc ralentissant la diffusion des ions.
- Dans le cas d'une altération par les chlorures, le ciment contenant des fumées de silice est conseillé pour sa résistance face à la diffusion des chlorures dans la pâte de ciment suite à leur adsorption par les C-S-H produits en plus grande quantité par effet pouzzolanique.
- D'autres chercheurs conseillent d'utiliser des agents biocides dans les constructions en béton armé, afin d'inhiber la croissance des bactéries sulfo-oxydantes et de protéger les constructions en béton armé d'une biodétérioration (Yamanaka, Aso et al. 2002).

Pour l'instant, les différentes hypothèses sont davantage abordées d'un point de vue marketing que scientifique. Il convient donc d'avoir une meilleure compréhension des mécanismes mis en jeu, afin de comprendre l'impact réel de ces différentes stratégies.

4 - (Bio)corrosion des armatures d'acier dans le béton

La biocorrosion de l'acier dans le béton armé est la résultante de deux types consécutifs de corrosion :

- une corrosion chimique qui résulte de la diffusion des ions corrosifs (carbonates, chlorures, ...), conduisant à la corrosion des armatures puis à la formation des fissures dans le béton.

- une corrosion biologique en présence d'oxygène et sous l'action des bactéries et des acides qu'elles ont métabolisés (comme l'acide sulfurique). Les EPS du bio film peuvent également réagir avec les armatures d'acier par l'intermédiaire des groupements hydroxyles et carboxyles. Dans certains cas, le bio film crée des piles électrochimiques en formant des zones aérobies et anaérobies.

La corrosion de l'acier est un phénomène électrochimique, au cours duquel une réaction d'oxydo-réduction se produit entre les couples redox $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$ et O_2 / OH^- et conduit à l'oxydation du fer par l'oxygène.

Dans une structure de béton armé où l'acier se trouve recouvert par le béton, la corrosion nécessite la formation de piles à la surface de l'acier, dans lesquelles une des électrodes, l'anode, se consomme au bénéfice de l'autre, la cathode, qui reste intacte.

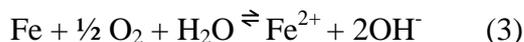
- à l'anode : oxydation du fer et dissolution du métal



- à la cathode : réduction de l'oxygène en milieu neutre ou alcalin



La réaction globale est donc :



Quand une réaction électrochimique se produit entre l'anode et la cathode suite à un transfert d'électrons, le potentiel de la cathode devient plus négatif (gain d'électrons) et le potentiel de l'anode devient plus positif (perte d'électrons). Pour une certaine valeur de courant de corrosion, le potentiel de l'anode et celui de la cathode tendent vers une même valeur appelée potentiel de corrosion.

4-1 Corrosion de l'acier dans le béton à base de ciment Portland

Dans un béton ou un mortier sain à base de ciment Portland pour lequel le pH est supérieur à 12, les armatures d'acier sont dans un état électrochimique qui inhibe la corrosion généralisée ; le fer pourrait exister sous forme d'oxyde de fer (hématite - Fe_2O_3), qui forme un film passif protégeant l'acier de la corrosion (domaine de passivation). L'hématite est elle-même protégée par la haute alcalinité de la pâte de ciment. La durabilité du béton armé est en effet fortement liée à la capacité du béton à protéger les armatures de la corrosion (Güneyisi et *al.*, 2007).

Quand l'enrobage de béton est chimiquement modifié suite à des attaques chimiques par Cl^- , CO_2 , H_2S , H_2SO_4 , l'acier se recouvre de produits qui sont moins protecteurs que l'hématite, comme la goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$ ou $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), la magnétite (Fe_3O_4), le lépidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$) et l'akaganeite ($\beta\text{-FeOOH}$) (Koleva et al., 2007).

La détérioration du béton armé peut se diviser en 3 étapes successives (figure 10) :

- Etape 1 : phase d'initiation

Après la construction, la fiabilité du béton est maximale malgré les conditions environnementales agressives. Les attaques chimiques physiques et biologiques se produisent jusqu'à la dépassivation de la couche protectrice des armatures d'acier. Cette couche se forme sur la surface des armatures d'acier en présence d'un milieu très basique induit par la pâte de ciment. Une fois que le pH a diminué, la corrosion débute en présence de certains ions (Cl^- , CO_2 , SO_4^{2-}) dans un environnement suffisamment humide et oxygéné. Ce temps est défini par t_{ini} (time to corrosion initiation).

- Etape 2 : phase de propagation

Dès que la corrosion débute, il y a formation d'oxydes et d'hydroxydes ayant des volumes supérieurs à celui de l'acier sain. Ceci crée une pression à l'intérieur du béton et entraîne l'apparition de fissures au niveau du béton. Deux phénomènes produisent l'initiation des fissures et la propagation de ces dernières. Le temps nécessaire pour l'apparition des fissures est défini par t_{cr} (time to crack initiation). Les fissures augmentent de taille avec le temps, afin d'atteindre le seuil limite de corrosion. Le temps nécessaire pour arriver à ce niveau de détérioration est défini par t_{sp} (time of severe cracking). Une fois ce stade atteint, la fiabilité et la sûreté de la construction sont dangereusement réduites.

- Etape 3 : après que le seuil de fissuration soit atteint, les armatures d'acier sont une cible facile pour l'attaque chimique à cause du contact direct avec les ions ; la détérioration chimique devient de plus en plus agressive.

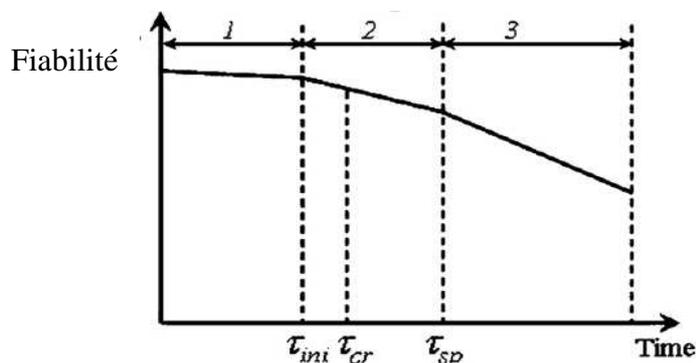


Figure 10 : Profil de la fiabilité d'une construction de béton armé dans un environnement agressif (Batisdas-Arteaga, Sanchez-Silvia M. et al. 2006)

La figure 11 décrit de façon détaillée les trois étapes de corrosion du béton armé, en indiquant à chaque étape la profondeur de la diffusion des ions corrosifs (chlorures et autres) à l'intérieur de la pâte de ciment.

Suite à la formation d'oxydes en milieu aqueux, les réactions aux électrodes font intervenir des ions hydroxyles et par conséquent influent sur le pH. Les différents équilibres en fonction du pH peuvent être représentés sur un diagramme potentiel-pH, appelé diagramme de Pourbaix.

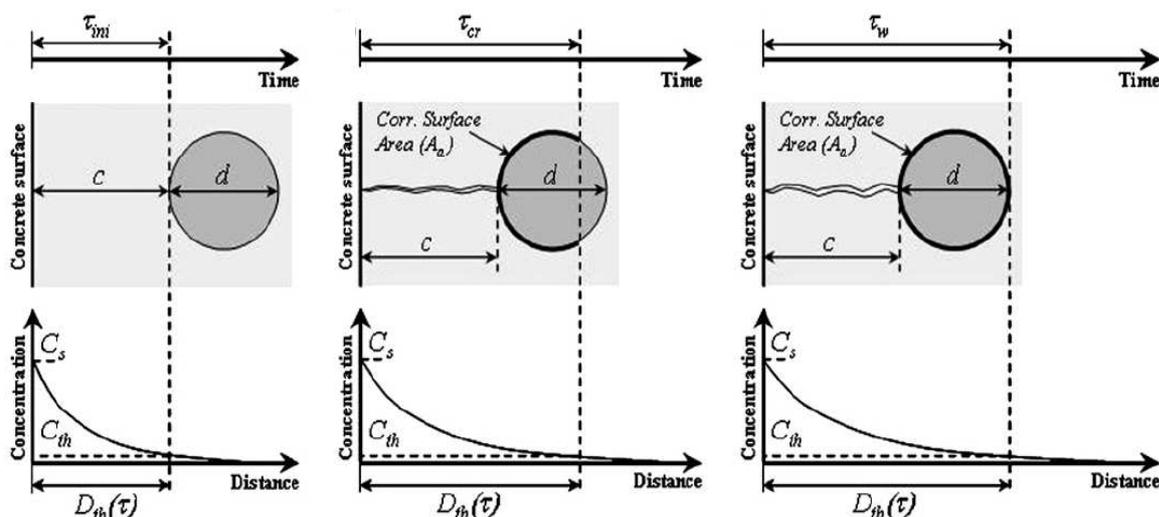


Figure 11: Etapes conduisant à l'altération du béton armé

(Batisdas-Arteaga, Sanchez-Silvia M. et al. 2006)

Ce diagramme diffère si d'autres composés chimiques sont en présence, comme les carbonates, les chlorures ou les sulfates (figure 12). Ces diagrammes montrent les changements au niveau des zones de passivation et de corrosion quand le milieu contient des carbonates, des chlorures ou des sulfates. Le diagramme ainsi que les phases existantes sont donc fortement dépendants du milieu dans lequel les mesures sont réalisées.

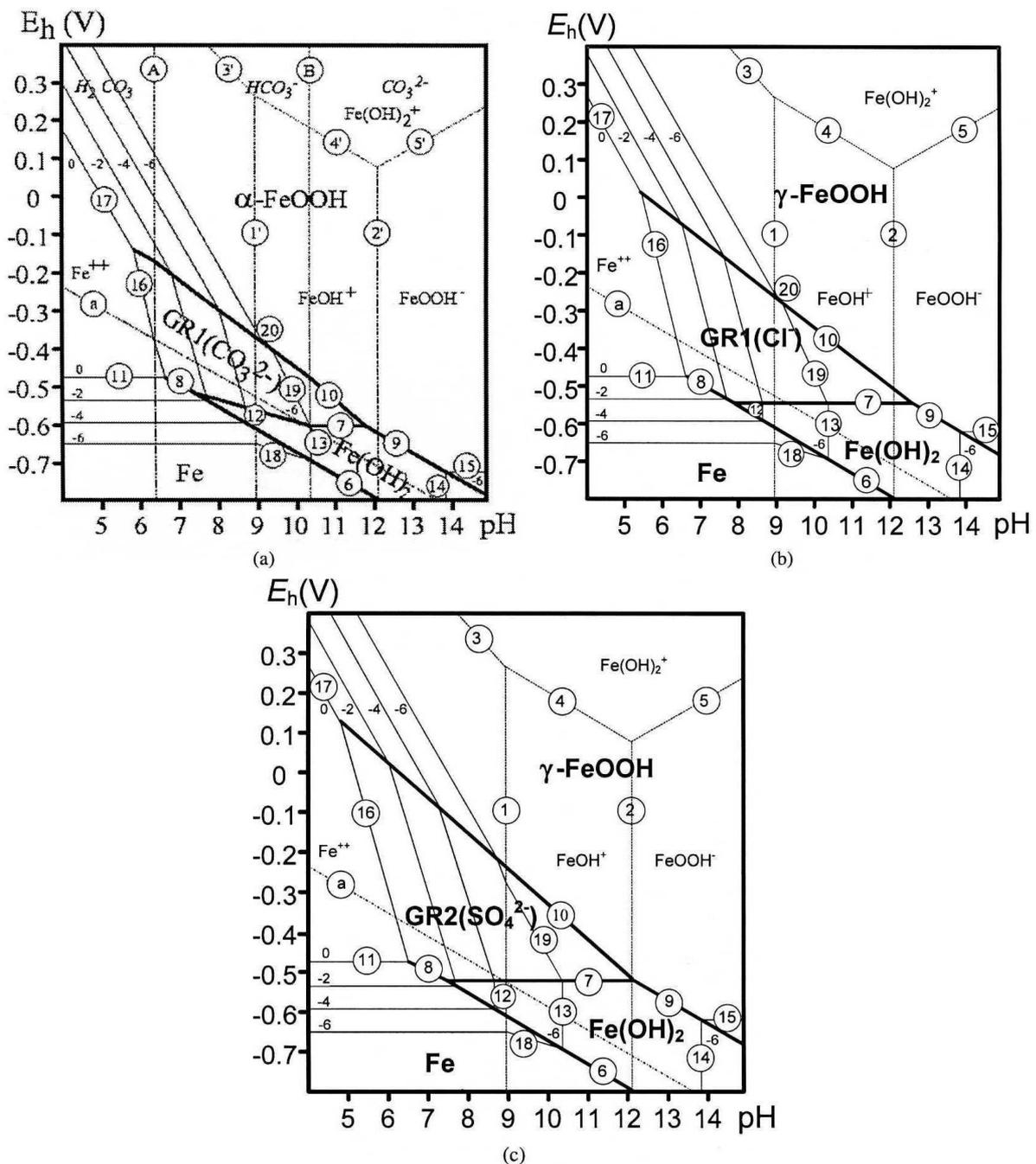


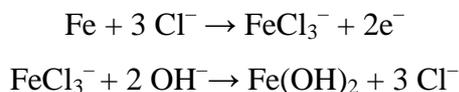
Figure 12 : Diagrammes de Pourbaix Eh–pH pour les milieux contenant (a) des carbonates, (b) des chlorures et (c) des sulfates (Génin *et al.* 2006)

GR1(CO₃²⁻), GR1(Cl⁻) et GR2(SO₄²⁻) correspondent respectivement à Fe₆(OH)₁₂CO₃, Fe₄(OH)₈Cl et Fe₆(OH)₁₂SO₄.

Les concentrations en espèces anioniques sont désignées par (-n), signifiant 10⁻ⁿ M.

La corrosion de l'acier induite par les ions chlorure est une des principales causes de la détérioration du béton armé des structures (Maslehuddin *et al.* 2007). L'initiation de la corrosion débute par une diffusion des ions chlorure à l'intérieur du béton pour atteindre les armatures et ensuite y induire une corrosion, en provoquant une dissolution du film protecteur à la surface de l'acier. Ils jouent un rôle de catalyseur en accélérant le processus de corrosion du fer. Selon

(Sagoe-Crentsil and Glasser 1993), de très faibles concentrations en chlorures (>0,01%) modifieraient la morphologie de la couche passive en formant le composé FeOOH, puis des ions complexes instables FeCl_3^- , qui consommeraient les ions hydroxyles présents selon les réactions suivantes :



L'hydroxyde ferreux formé réagit ensuite avec l'oxygène pour former la rouille, qui semble avoir une composition et une microstructure différentes par la présence de chlorures. Selon (Koleva *et al.* 2006; Koleva *et al.* 2007), les chlorures réagissent avec les armatures d'acier dans les états précoces de corrosion pour former $3\text{Fe(OH)}_2 \cdot \text{FeCl}_2$, qui pourrait se décomposer en akaganeite [$\text{Fe}^{2+}(\text{O},\text{OH},\text{Cl})$ ou $\beta\text{-FeOOH}$].

La probabilité d'apparition d'une corrosion augmente avec la concentration en chlorures. De nombreuses études se sont concentrées sur la détermination du seuil de chlorures induisant une initiation de la corrosion des armatures à l'intérieur du béton. Ce seuil de chlorures était exprimé soit en % de masse de ciment soit en mol/L. Une autre façon d'évaluer le risque d'initiation d'une corrosion est d'utiliser le rapport $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$, qui prend en considération les concentrations en chlorures libres et en ions hydroxyles présents dans le béton entourant les armatures. Le seuil critique à partir duquel s'amorce la corrosion correspond à un ratio Cl^-/OH^- de 0,6 (Hausmann, 1967). Ce seuil peut varier avec la présence ou l'absence d'autres agents agressifs et avec le ratio E/C. La vitesse de corrosion est d'autant plus rapide que le ratio Cl^-/OH^- est élevé.

La diffusion des chlorures dans le béton exige la présence d'une teneur élevée en humidité. La seconde loi de Fick permet d'estimer la concentration des ions chlorure en fonction de l'épaisseur du béton et du temps selon la relation suivante en considérant un phénomène diffusif :

$$X = X_0 + K \sqrt{t}$$

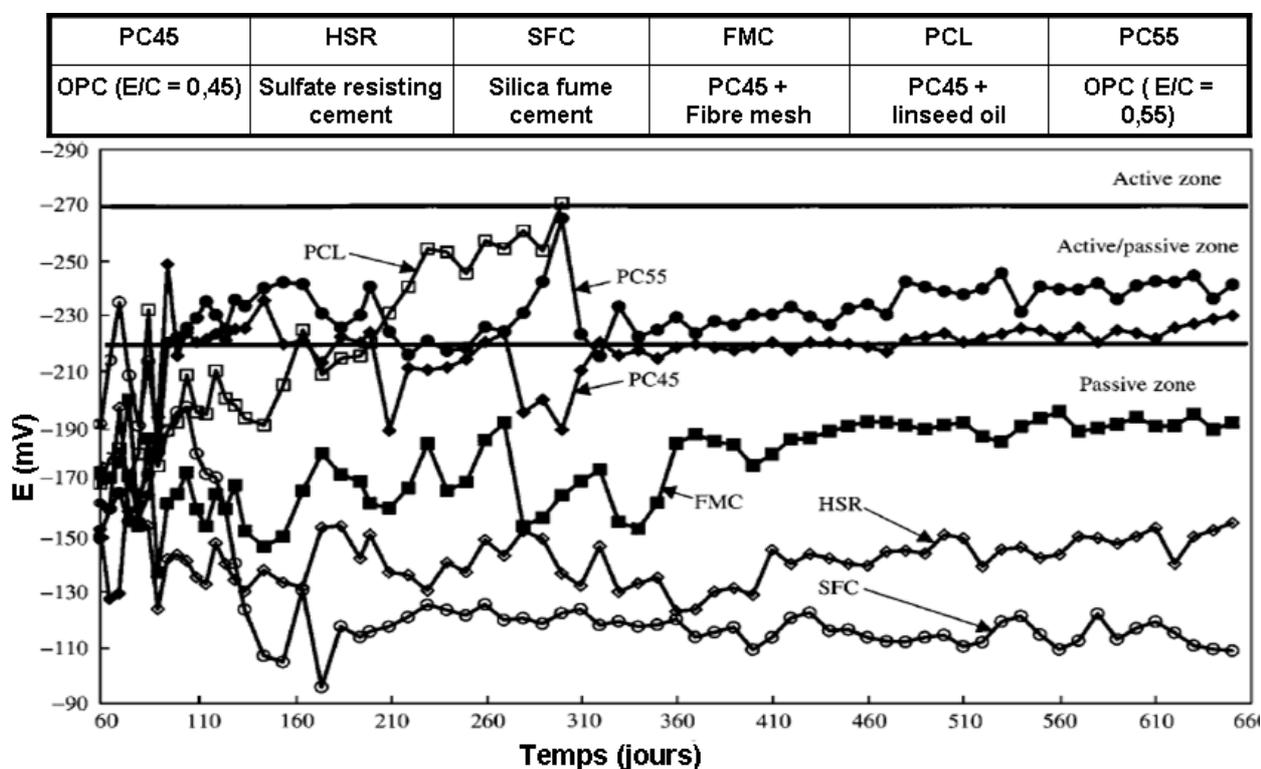
X_0 : épaisseur carbonatée initiale

K : constante prenant en compte à la fois la composition du béton (rapport E/C, dosage et nature du liant...) et les conditions environnementales (humidité relative, température, pression...)

L'épaisseur du béton susceptible de renfermer des ions chlorure peut être estimée par le test au nitrate d'argent en pulvérisant l'échantillon à tester d'une solution d' AgNO_3 ($c = 0.1 \text{ N}$). La solution d' AgNO_3 réagit avec les ions chlorure pour former un précipité blanc de chlorure

d'argent (AgCl), tandis qu'en profondeur l'argent réagit avec les ions OH⁻ pour former un précipité brun d'oxyde d'argent (Ag₂O).

Les gaz, comme le CO₂ et l'H₂S présents dans les tuyaux d'assainissement, peuvent accélérer la corrosion des armatures d'acier incorporées dans des constructions en béton/mortier armé. En effet, ces gaz peuvent diminuer le pH des matrices cimentaires qui protègent les armatures. Une fois que le pH à l'interface acier/béton a diminué, le film de protection créé par la présence des alcalins à la surface de l'acier sera dissous induisant ainsi la corrosion des armatures. L'effet de H₂S sur la corrosion des armatures a été étudié par (Idriss *et al.* 2001a; Idriss *et al.* 2001b) où l'état de l'armature a été évalué en mesurant le potentiel de corrosion au cours du test (figure 13).



4-2 Corrosion de l'acier dans un béton à base de ciment CAC

La corrosion des armatures dans des constructions de béton armé à base de ciment CAC par les chlorures a fait l'objet de quelques recherches. Ces recherches ont été menées à différentes températures, afin d'évaluer l'effet des phénomènes de conversion des aluminates de calcium sur la vitesse de diffusion des chlorures au sein de la matrice de béton. Rappelons que ces

phénomènes induisent une augmentation de la porosité en transformant les aluminates de calcium métastables volumineux en hydrates stables, plus denses et de plus petites tailles.

La température joue en effet un rôle primordial sur le pouvoir protecteur des ciments alumineux. Selon (Sanjuán 1998), l'augmentation de la température induit une augmentation de la porosité et par conséquent une augmentation de la vitesse de corrosion des mortiers armés immergés dans des solution salines.

L'ajout de NaCl lors de la confection des mortiers n'a pas généré de corrosion de l'armature d'acier, en raison du piégeage des chlorures durant le gâchage des mortiers armés dans les phases AFm, chloroaluminates de calcium hydraté encore appelé sel de Friedel (noté $C_4ACl_2H_{10}$).

La corrosion des armatures dans les mortiers CAC a été étudiée par (Andión *et al.* 2001) en variant plusieurs paramètres (température de cure, augmentation du rapport E/C, épaisseur de l'enrobage, concentration en chlorures et ajout de nitrates de sodium en tant qu'inhibiteur de corrosion). Les résultats ont montré que l'augmentation de la température de cure de 5 à 60°C ainsi que l'augmentation de la concentration des chlorures dans l'eau de gâchage augmente significativement les vitesses de corrosion des armatures. D'autre part, le courant de corrosion diminue avec l'augmentation de l'épaisseur du mortier et l'ajout de nitrate de sodium ($NaNO_3$), qui induit une diminution de l'intensité du courant de corrosion.

4-3 Comparaison de l'effet d'une carbonatation sur la corrosion des armatures dans les mortiers à base des ciments CAC et OPC

Peu de recherches ont été menées pour comparer la corrosion des armatures dans des bétons/mortiers à base des deux ciments (CAC et OPC) durant une attaque par du gaz carbonique. Les recherches effectuées par (Mammoliti *et al.* 2008) ont étudié la corrosion des armatures dans des solutions simulant celles des pores de différentes pâtes de ciment : OPC, CAC-non converti et CAC-converti à différents rapports E/C. Des solutions de NaCl à différentes concentrations ont également été utilisées. Le test consistait à immerger des armatures dans ces solutions et à mesurer l'intensité du courant de corrosion au cours du temps. La vitesse de corrosion des armatures a été évaluée par la mesure du courant de corrosion.

D'un point de vue minéralogique, le phénomène dit de conversion représente la transformation des hydrates métastables CAH_{10} et C_2AH_8 des pâtes de ciment CAC en hydrates stables [$C_3AH_6 + AH_3$] de plus petites tailles. Cette conversion induit une augmentation de la porosité des matériaux cimentaires à base de ciment CAC.

Les résultats ont montré que la corrosion des armatures immergées dans la solution «CAC-converti» est plus importante que celle de la solution «CAC-non converti». Les armatures immergées dans les solutions interstitielles du mortier CAC présentent une vitesse de corrosion ainsi qu'un courant de corrosion plus important que celles immergées dans les solutions interstitielles du mortier OPC pour les mêmes concentrations en NaCl ajoutées (figure 14).

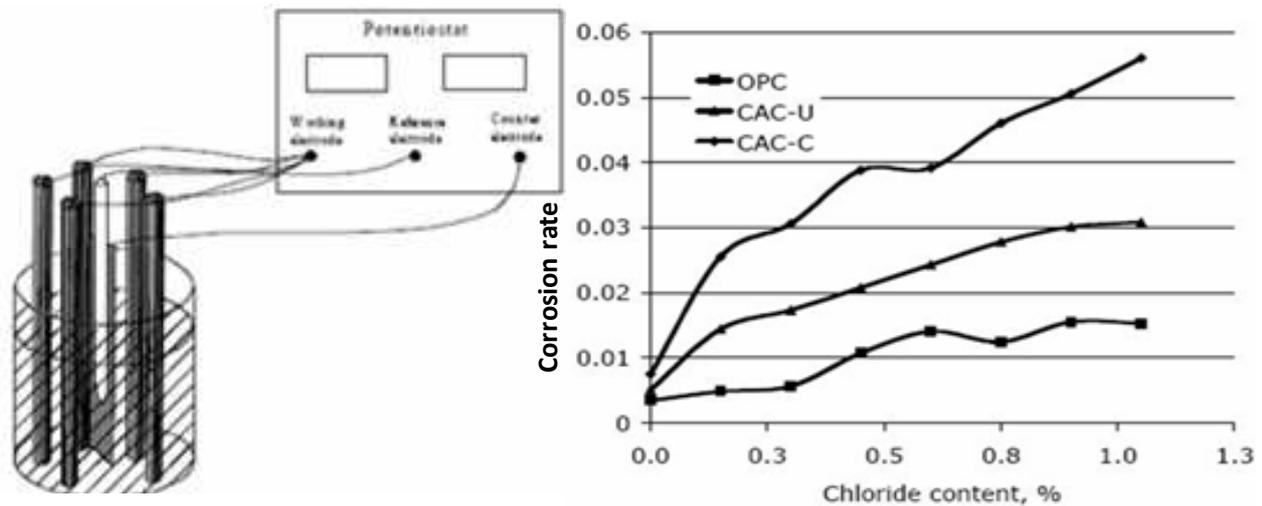


Figure 14 : Evaluation de la vitesse de corrosion des armatures dans les solutions imitant les ciments (Mammoliti *et al.* 2008). C = converti ; U = non converti

4-4 Corrosion biologique de l'acier

La biocorrosion des métaux (acier, fer, cuivre, ...) résulte de phénomènes électrochimiques entre les substances extra-polymériques (EPS), les lipopolysaccharides (LPS) ou les autres métabolites bactériens et la matrice ou les éléments du support colonisés par les bactéries (Beech 2004).

La majorité des recherches menées sur la corrosion de l'acier par l'activité bactérienne est basée sur l'effet des bactéries sulfato-réductrices (SRB), qui génèrent de l' H_2S dans les conditions anaérobies, accélérant ainsi la corrosion des métaux (Duan *et al.*; Antony *et al.* 2007; Kuang, et al. 2007).

La corrosion de l'acier peut également avoir lieu en conditions aérobies sous l'action de bactéries ferro-oxydantes, comme *A. ferrooxidans*, qui oxydent à la fois les sulfures et les ions ferreux. Il se forme alors à la surface de l'acier des produits de corrosion, tels que des oxydes ferriques. Le fer et d'autres ions peuvent rentrer dans le cycle de la respiration bactérienne (*A. ferrooxidans*). Le fer se trouvant au niveau de l'interface biofilm/matériau, sera utilisé pour

compléter le cycle respiratoire des bactéries. Avec le temps, les produits de corrosion s'accumulent en favorisant la croissance bactérienne et la formation d'un biofilm épais et mature contenant une large communauté bactérienne, et dont l'activité biologique ne tarde pas à accélérer les phénomènes de biocorrosion (Feugeas *et al.* 1997).

Les effets combinés des bactéries sulfato-réductrices (SRB) et des bactéries ferro-oxydantes (IOB) ont été étudiés par (Xu *et al.* 2008). Ils ont montré une synergie entre ces deux types de bactéries se traduisant par une forte diminution du potentiel de corrosion par rapport à celui mesuré en présence d'une seule espèce bactérienne. De plus, l'ajout du NaCl ne fait qu'amplifier la diminution du potentiel de corrosion.

Dans le cas d'une corrosion du métal, le potentiel de corrosion diminue. Toutefois, on peut observer une diminution du potentiel de corrosion en présence d'un agent corrosif (comme les chlorures), lorsqu'il y a présence d'un film de passivation protégeant le métal. Toutefois, l'effet observé dépend de la concentration en chlorures de la solution en contact avec le métal. Si cette dernière, est au-dessous du seuil limite de corrosion, le film de passivation devient de plus en plus important. En revanche, si la concentration en chlorures dépasse le seuil limite, une dissolution du film de passivation se produit, induisant une corrosion de métal.

L'effet des bactéries n'est pas toujours néfaste vis-à-vis des métaux, d'autres recherches ont montré que l'activité bactérienne de *Pseudomonas putida* induit la formation d'une couche protectrice de vivianite $[\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ à la surface des métaux. Il s'agit d'un composé cristallin insoluble, qui ralentit la corrosion des matériaux (Breur *et al.* 2002).

4-5 Stratégie pour lutter contre la (bio)corrosion des armatures en acier

La protection des armatures d'acier contre la corrosion est primordiale dans le domaine du génie civil, afin de maintenir la fiabilité des constructions en béton armé. Pour cela, les industriels ont recours à différentes stratégies :

- protéger les armatures des éléments corrosifs, comme les chlorures, par une plus grande épaisseur de béton. Cela augmente le temps nécessaire pour que les chlorures gagnent les armatures mais élève le poids et le coût des structures.
- diminuer la vitesse de diffusion des espèces corrosives des armatures par l'utilisation de pâtes de ciment moins poreuses en diminuant le rapport E/C, et par l'addition d'additifs, tels que les cendres volantes, les fumées de silice etc....

- appliquer une cure appropriée du béton pour améliorer les propriétés de surface (Güneyisi *et al.* 2007).
- appliquer un courant électrique de protection (courant cathodique) pour porter le potentiel du métal dans la zone d'immunité (Koleva *et al.*, 2006). Ce traitement est complexe et très coûteux et des recherches se poursuivent, afin d'optimiser ce type de protection.

5 - Biodétérioration du béton armé

Très peu de recherches ont concerné l'implication des micro-organismes dans le processus de biodétérioration du béton armé. Pour expliquer ce phénomène complexe, les chercheurs ont recours à des procédures simplifiées déjà exposées précédemment :

- 1- identifier les bactéries présentes sur les surfaces altérées du béton armé et déterminer la succession bactérienne au cours du temps (Okabe *et al.* 2007),
- 2- étudier la biodétérioration de la pâte de ciment par les micro-organismes (bactéries, champignons et algues),
- 3- étudier la corrosion des armatures d'acier par les micro-organismes ou par les attaques chimiques dues aux ions agressifs (chlorures et autres) (Ignatiadis and Amalhay 2001).

Une modélisation de la biodétérioration du béton armé a été réalisée par (Batisdas-Arteaga, Sanchez-Silvia M. *et al.* 2006), afin de prévoir l'effet d'un environnement agressif sur la fiabilité d'une construction en béton armé. Toutefois, cette approche reste purement empirique et ne repose pas sur la compréhension des mécanismes mis en jeu.

6 - Protocoles expérimentaux spécifiques à l'étude de la biodétérioration de mortiers

Rappelons que pour atteindre notre objectif initial de compréhension des mécanismes de biodétérioration, il convient d'être capable de reproduire expérimentalement en laboratoire des conditions simplifiées tout en étant représentatives de la biodétérioration. L'ajout d'organismes vivants complique singulièrement les dispositifs expérimentaux. Ainsi, avant de définir le cahier des charges de notre montage expérimental, qui n'a jamais été réalisé sur un mortier armé, une étude détaillée de la littérature a été réalisée.

6-1 Biodétérioration du béton (recherche bibliographique)

Pour concevoir notre test de biodétérioration, nous avons tiré profit des nombreuses recherches menées sur l'étude la biodétérioration du béton par les bactéries du genre *Acidithiobacillus*. Différentes sources de soufre ont été utilisées, telles que $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6$ et H_2S . Lors de ces dernières, différentes enceintes ont été construites pour simuler la biodétérioration du béton. D'autres études plus simplistes ont utilisé H_2SO_4 pour simuler l'activité des bactéries du genre *Acidithiobacillus*. La mesure de la perte de masse des mortiers au cours du temps est le critère de base pour mesurer la résistance des pâtes de ciment, mortiers ou bétons aux attaques biologiques dans les quatre dispositifs de la figure 15.

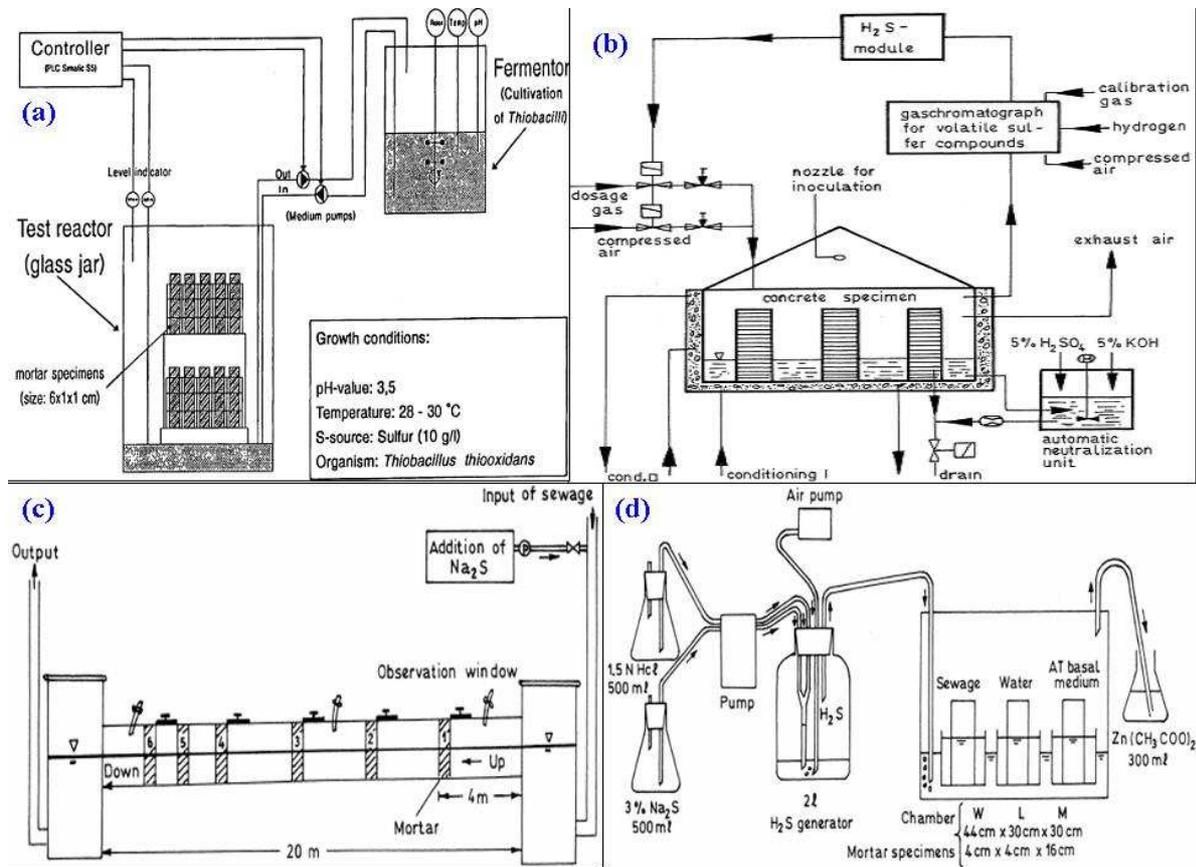


Figure 15 : Dispositifs expérimentaux de biodétérioration
(a : Horman et al. 1997 ; b : Sand 1987 ; c : Mori et al. 1992 ; d : Mori et al 1992)

Le dispositif (15.a) (Hormann et al. 1997) :

Ce dispositif comprend un fermenteur dans lequel est réalisée la culture bactérienne de *A. thiooxidans* en présence d'un milieu de culture contenant du soufre élémentaire comme source de soufre. La suspension bactérienne en fin de phase exponentielle est vidée dans le réacteur unique contenant les échantillons de mortier (1 x 1 x 6 cm) pendant 150 jours. Différents types de ciments ont été testés : 2 ciments Portland (OPC) et 3 ciments à base d'aluminates (CAC).

En fin d'expérience, les résultats obtenus ont montré une perte de 18 à 30 % pour les mortiers OPC contre 3 à 4 % pour les mortiers CAC.

Le dispositif (15.b) (Sand 1987) :

Ce dispositif a consisté à pulvériser les suspensions bactériennes à la surface des mortiers disposés dans une enceinte tout en utilisant l' H_2S comme source de soufre.

Deux types de ciment Portland ont été testés, dont un connu pour sa résistance à des attaques acides générées par l'activité de *Acidithiobacillus*. Les auteurs ne mentionnent pas la composition chimique de chaque ciment. Les échantillons de mortiers en forme de cube (1,8 x 1,8 x 2cm) placés dans l'enceinte ont été aspergés par une suspension bactérienne constituée de plusieurs bactéries (*A. novellus*, *A. neapolitanus*, et *A. thiooxidans*).

Les résultats ont montré que les mortiers moins résistants aux attaques acides présentaient un pH de surface plus acide. De plus, la source de soufre semble jouer un rôle primordial sur l'activité de *Acidithiobacillus* se trouvant à la surface des mortiers. En effet, la biodétérioration est plus forte en utilisant comme source de soufre l' $\text{H}_2\text{S}_{\text{gaz}}$ que les thiosulfates de sodium et le méthylmercaptan (CH_3SH).

Le dispositif (15.c) (Mori et al. 1992) :

Ce dispositif est sous forme d'un tuyau d'assainissement en béton de longueur de 20m et de diamètre interne de 15cm. Des échantillons de mortiers sont placés verticalement à différents endroits tout le long du tuyau. Un ajout de sulfure de sodium (Na_2S) apporté par le biais d'un circuit d'eau usée permet d'apporter une source de soufre aux bactéries sulfo-oxydantes. La durée du test est de 12 ans pour le tuyau d'égout et 10 mois pour les mortiers placés à l'intérieur de celui-ci. Les résultats ont montré que le mortier placé au milieu du tuyau présente une plus forte dégradation par rapport aux autres échantillons. En plus, la dégradation des échantillons et du tuyau est plus marquée au niveau de la zone de marnage, où l'apport des nutriments par l'eau usée pour les bactéries et l'érosion causée par le flux d'eau, sont plus importants.

Le dispositif (14.d) (Mori, Nonaka et al. 1992) :

Dans cette enceinte, une simulation de la biodétérioration des mortiers a été effectuée en plaçant un échantillon de mortier de dimensions 4 x 4 x 16cm dans trois solutions différentes (eau usée, milieu AT pour *A. thiooxidans* et de l'eau distillée). Une partie de l'échantillon (6cm) a été immergée dans les solutions testées. Les échantillons ont été inoculés par une solution de *A. thiooxidans* tous les 15 jours pendant deux mois. La concentration en H_2S a été maintenue à

400 ppm pendant toute la durée du test. Les résultats ont montré que l'échantillon en contact avec l'eau usée présente la plus forte dégradation et que ce phénomène est amplifié au niveau de la zone de marnage (figure 16).

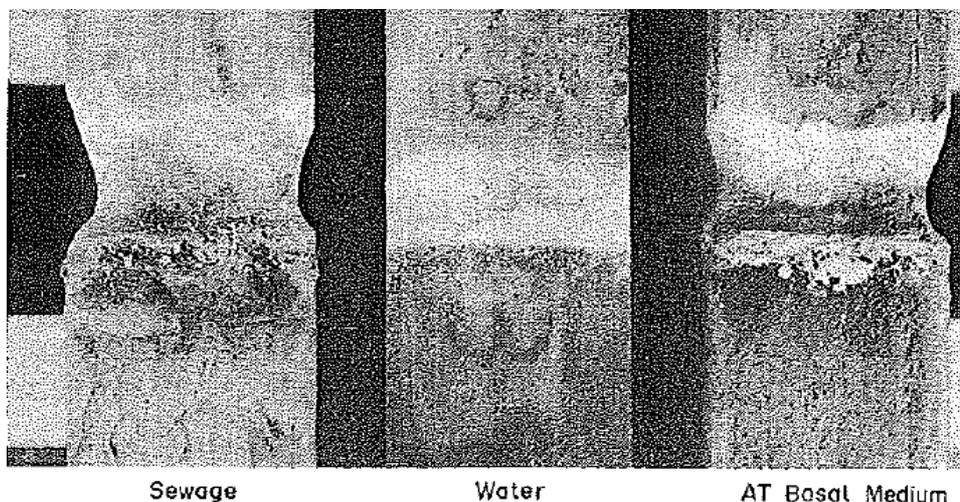


Figure 16 : Biodétérioration des mortiers par *A. thiooxidans* (Mori et al. 1992)

Au vu des différents dispositifs présentés, voici une analyse critique de ces derniers.

Les dispositifs (15.a, c, et b) ne séparent pas les échantillons. La solution aqueuse contient donc tous les ions relargués par tous les échantillons. Ceci rend donc impossible l'étude du relargage des ions issus d'un échantillon spécifique, afin de faire un bilan massique. Le dispositif (15.d) est basé sur des échantillons séparés mais leur taille est très grande ; ce qui augmente la durée de l'expérience. Vu que dans le réacteur, les échantillons ne sont pas complètement individualisés, cela rend aussi difficile l'analyse sur un échantillon sans risquer de contaminer les autres. De plus, le dispositif (15.c) ne protège pas les échantillons de béton d'une attaque chimique causée par les composants agressifs des eaux usées.

Les dispositifs (15.b) (Sand 1987) et (15.d) (Mori *et al.* 1992) utilisent l' H_2S comme source de soufre pour les bactéries. Signalons que l' H_2S est un gaz toxique et dangereux et que l'homogénéisation d'un gaz dans une enceinte fermée est difficile.

Peu d'analyses ont été effectuées sur des échantillons individualisés.

La taille des échantillons varie selon les tests. En effet, les tests effectués par (De Belie *et al.* 2004) étaient basés sur l'utilisation d'échantillons cylindriques en béton soit de grande taille (20cm de diamètre et 6 à 8cm de hauteur) pour les attaques par de l'acide sulfurique, soit de petite taille (8cm de diamètre et 1,5cm de hauteur) pour les tests concernant les attaques biologiques. Ce type de test n'a pas été effectué sur des échantillons de béton armé. De plus aucune étude concernant les phases formées au sein de l'échantillon n'a été réalisée durant le test. Les résultats se limitent à évaluer l'altération en mesurant les diamètres des échantillons au cours

du temps ainsi que leur perte de masse. Seule, l'étude réalisée par (Rogers *et al.* 2003) a permis de différencier l'attaque microbiologique résultant de l'activité bactérienne par rapport à l'attaque chimique induite par le même milieu de culture stérile à pH de 1,9 .

Durant ce test, les concentrations du calcium relargué par les mortiers ont été dosées après chaque renouvellement et les résultats ont montré qu'à partir de 28 jours l'attaque acide induisait une plus forte lixiviation des mortiers que l'attaque par *A. thiooxidans* (figure 17). Toutefois, comme la présence du biofilm sur l'échantillon n'a pas été mentionnée et que l'activité bactérienne n'a pas été mesurée, il est difficile de conclure quant au comportement différent après 28 jours. Si une activité bactérienne existe, une quantité supplémentaire d' H_2SO_4 doit être produite conduisant à une plus forte attaque. La mesure de la perte de masse a été remplacée par une coupe transversale de l'échantillon, afin de déterminer la profondeur de la partie dégradée à l'aide d'un MEB-EDS (figure 18). Cette méthode a pour avantage de fournir une meilleure compréhension des mécanismes mis en jeu durant l'attaque bactérienne acide.

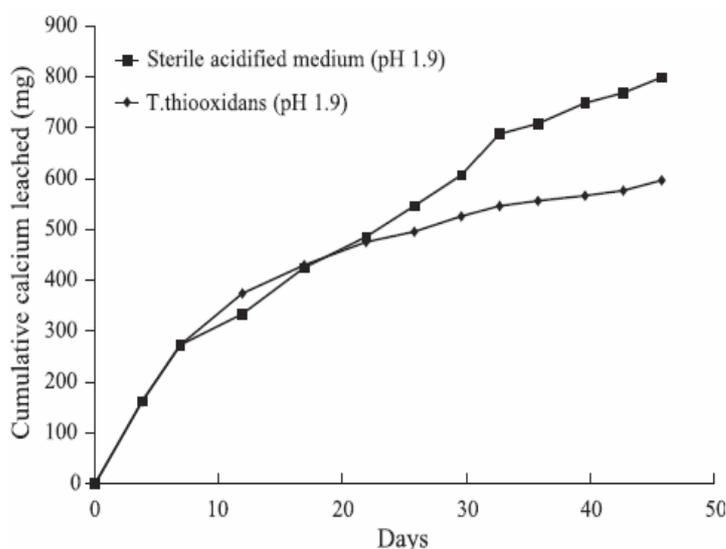


Figure 17 : Lixiviation du calcium d'une pâte de ciment Portland par une culture bactérienne et par le même milieu stérile à pH = 1,9 (Rogers *et al.* 2003)

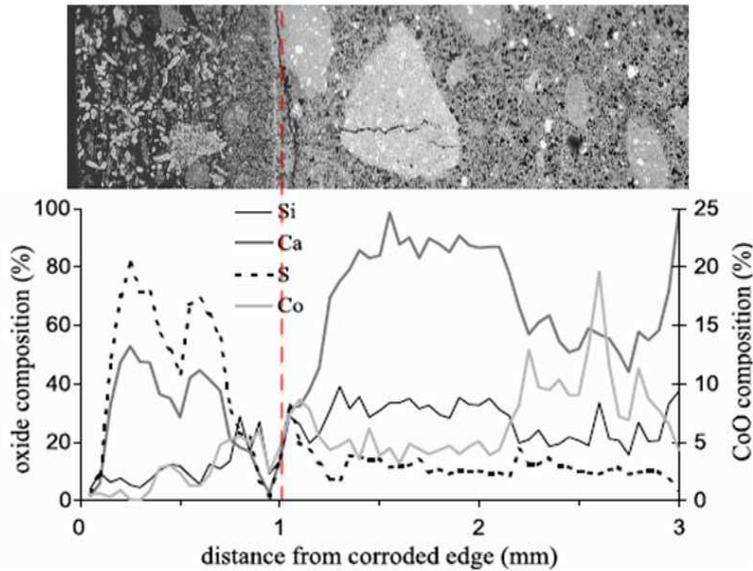


Figure 18 : Analyse au MEB-EDS d'un mortier soumis à une attaque par *A. thiooxidans* pendant 4 mois (Rogers et al. 2003)

La durée d'une expérience de biodétérioration d'un mortier dépend de la taille de l'échantillon, de l'activité des bactéries du genre *Acidithiobacillus* ainsi que de la source de soufre utilisée (S , $S_2O_3^{2-}$ ou H_2S) et de sa concentration. Les études expérimentales de biodétérioration réalisées par (Ehrich *et al.* 1999) et (Sand 1987) ont duré pendant 1 an jusqu'à obtention d'une détérioration complète des échantillons de mortiers de petites tailles (cubes de $2 \times 2 \times 2$ cm), tandis que d'autres essais (Monteny *et al.* 2001; Knight *et al.* 2002; De Belie *et al.* 2004) étaient réalisés sur une période plus faible (quelques mois). Durant ces derniers, les échantillons étaient de plus grande taille. L'objectif recherché n'était pas de dégrader complètement les échantillons, mais d'étudier l'effet de l'attaque biologique sur les mortiers.

D'autres paramètres peuvent entrer en jeu comme le fait de brosser les échantillons plusieurs fois durant un même test, afin d'éliminer la partie endommagée engluée dans le biofilm et ainsi d'exposer la partie saine à un environnement agressif.

Le renouvellement de la culture bactérienne de *A. thiooxidans* dans le réacteur contenant les échantillons par une autre dans le même état de croissance permet d'être certain de l'activité bactérienne mais présente quelques inconvénients :

- L'effet des ions relargués par la pâte de ciment sur la croissance bactérienne est réduit puisque la même suspension bactérienne n'est pas continuellement en présence de l'échantillon. En effet, le fait d'éliminer la suspension bactérienne à chaque renouvellement ne permet pas d'évaluer les interactions bactéries/échantillon, et, notamment, les effets biocides que pourraient provoquer les

éléments relargués par la pâte de ciment, comme cela semble être le cas dans l'étude de (Geoffroy *et al.* 2008).

Il convient aussi de noter que, le plus souvent, le milieu spécifique aux *A. thiooxidans* contient des phosphates et des sulfates et que ces deux ions réagissent avec les ions relargués par l'échantillon pour former, en fonction des conditions, l'hydroxyapatite, le gypse et l'ettringite.

La présence des sulfates dans le milieu rend plus difficile l'établissement d'un bilan de masse dans la mesure où, il n'est pas possible de différencier, ceux produits par l'activité bactérienne de ceux, présents uniquement dans le milieu. De plus, les sulfates peuvent être utilisés pour former du gypse et de l'ettringite ; ce qui rend encore plus difficile la connaissance exacte de l'activité bactérienne à travers la concentration en sulfates de la solution.

6-2 Essais de biocorrosion de l'acier

Les recherches menées sur la biocorrosion de l'acier ont consisté à incuber l'échantillon directement dans une suspension bactérienne et à suivre au cours du temps l'évolution du potentiel et/ou du courant de corrosion des armatures d'acier. Dans le cas d'une construction en béton armé, cette procédure n'est pas représentative de l'effet de l'activité bactérienne sur la corrosion des armatures d'acier, vu que le contact acier-bactérie n'est pas direct à cause de l'existence d'une couche de mortier ou de béton, qui les sépare et qui est le siège de transferts d'ions et de réactions chimiques induisant ou inhibant la corrosion des armatures. Souvent, ce genre d'expériences est basé sur l'étude des bactéries anaérobies produisant l'H₂S qui induit la corrosion des métaux (Duan *et al.*; Antony *et al.* 2007; Kuang *et al.* 2007). Toutefois, en conditions aérobies, des bactéries sulfo-oxydantes, comme *A. thiooxidans* et *A. ferrooxidans*, peuvent être impliquées dans les phénomènes de corrosion (Chen and Lin 2001; Chen and Lin 2004).

(Ignatiadis and Amalhay 2001) ont étudié la biocorrosion de l'acier en utilisant un bioréacteur contenant un échantillon d'acier immergé dans une suspension de trois bactéries (*A. ferrooxidans*, *A. thiooxidans* et *Leptospirillum ferrooxidans*). La corrosion de l'acier a été évaluée par la perte de masse et la mesure du courant de corrosion en présence des suspensions bactériennes à l'aide d'un potentiostat (figure 19).

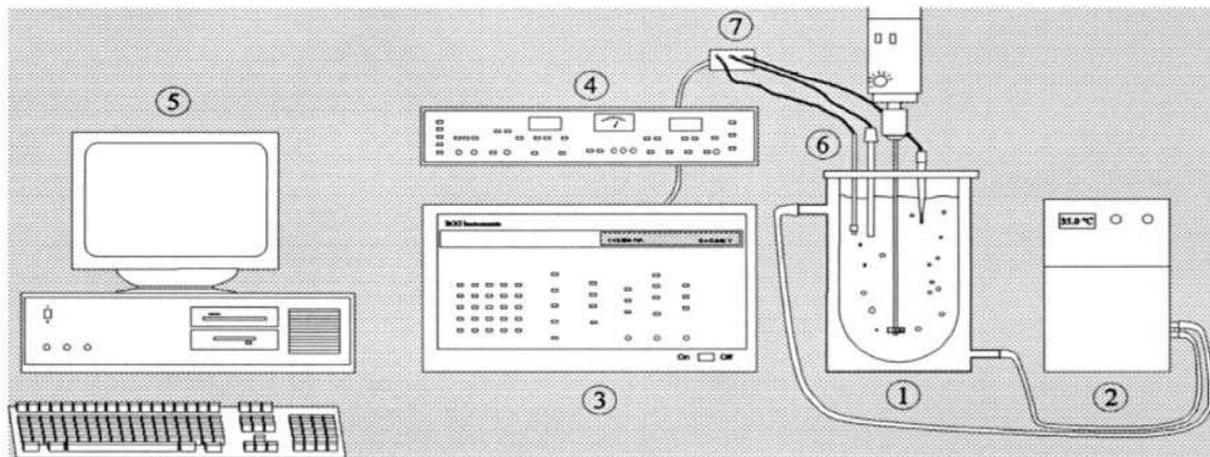


Figure 19 : Dispositif de biocorrosion de l'acier en conditions aérobies (Ignatiadis and Amalhay 2001) 1. Réacteur biologique ; 2. Thermostat ; 3. Potentiostat ; 4. Analyseur ; 5. PC avec un système d'acquisition

Miranda *et al.*, (2006) ont quantifié l'attaque de l'acier par la mesure de la perte de masse et ont ensuite analysé les produits de corrosion par MEBE et DRX. La croissance bactérienne a été réalisée dans un bioréacteur, dans lequel la biocorrosion a été suivie au cours de temps à l'aide du dispositif à trois électrodes décrit sur la figure 20. La mesure du potentiel de corrosion a été automatisée à l'aide d'un logiciel informatique.

D'autres chercheurs ont étudié par Microscopie à Force Atomique (AFM) et par MEB les effets de la biocorrosion sur les échantillons d'acier (Antony *et al.* 2007). Un changement de la surface de l'acier (formation de fissurations et de crevasses) a été observé suite à l'activité bactérienne.

La majorité des expériences étudiant la (bio) corrosion des aciers sont menées à l'aide de dispositifs pour lesquels les échantillons d'acier sont reliés à un potentiostat (Maslehuddin *et al.*, 2007) (figure 20).

Le dispositif expérimental comprend un montage à trois électrodes (figure 20) :

- CE : contre électrode en acier inoxydable (Counter Electrode)
- WE : électrode de travail qui est l'armature d'acier (Working Electrode)
- RE : électrode de référence (Reference Electrode)

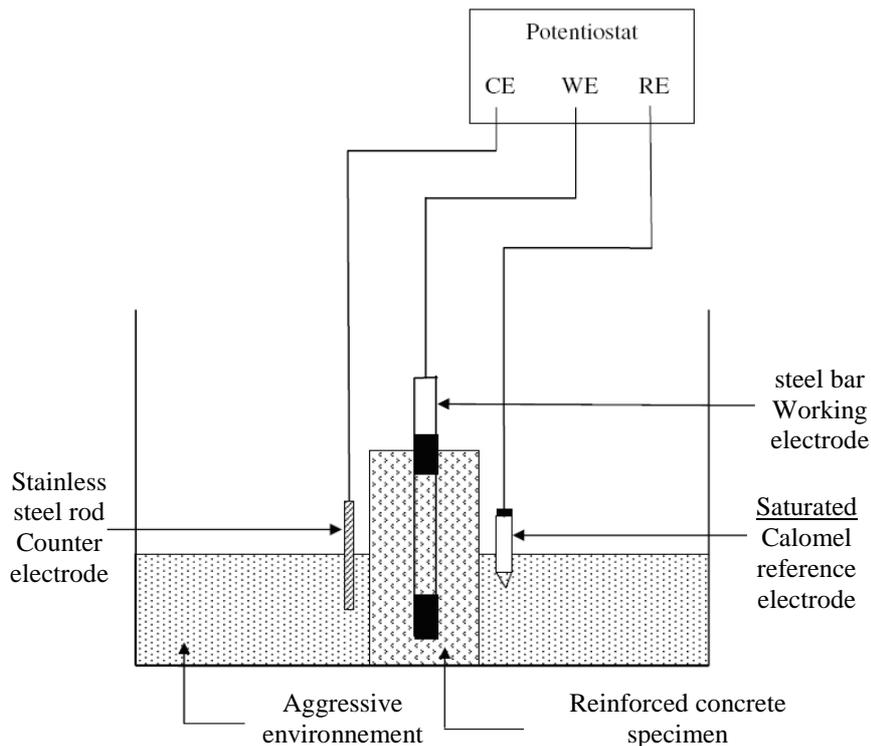


Figure 20 : Dispositif expérimental de mesure du potentiel de corrosion d'une armature d'acier au sein d'un béton/mortier armé (Maslehuddin *et al.* 2007)

Celui-ci a pour fonction d'appliquer un potentiel et de mesurer le courant électrique généré.

Il permet d'étudier plusieurs paramètres au cours du temps :

- l'impédance,
- la résistance de polarisation,
- le courant de corrosion.

7 - Protocoles expérimentaux pour étudier la lixiviation des matériaux cimentaires

Un certain nombre de tests de lixiviation ont été mis en place, afin de tester la résistance de matériaux (bétons, mortiers ou pâtes de ciment) vis-à-vis de solutions agressives. Différentes solutions agressives ont été utilisées : eau pure, eau carbonatée, eau acidifiée et eau contenant des nitrates d'ammonium. L'agressivité de la solution dépend du pH et de la solubilité des sels formés durant la lixiviation.

7-1 Lixiviation par des solutions agressives

Des lixiviations dynamiques réalisées par (Kamali 2003; Neuville *et al.* 2009) à l'eau pure ou à l'eau déminéralisée ont été réalisées le plus souvent en utilisant des dispositifs assurant un renouvellement continu de l'eau à différentes températures. D'autres tests reposant sur une lixiviation statique ont consisté à incuber les échantillons dans des réservoirs contenant la

solution agressive, puis à la renouveler périodiquement au cours du temps. Dans les deux cas, la quantité d'éléments relargués a pu ainsi être déterminée, afin d'évaluer la cinétique du relargage des éléments dans ces conditions.

Un système de lixiviation par goutte à goutte (figure 21) a été réalisé par (Lamberet 2005) pour évaluer la résistance des mortiers contre une attaque acide par H_2SO_4 . Seules les modifications au niveau de la microstructure ont été évaluées par l'analyse par MEB-EDS. Ce système n'assure pas forcément une attaque homogène d'un échantillon à l'autre.



Figure 21 : Dispositif expérimental de lixiviation par H_2SO_4 (Lamberet 2005)

7-2 Lixiviation par des suspensions bactériennes

Au cours de tests de biolixiviation de mortiers ou de bétons par des suspensions bactériennes ayant un pH acide, le dosage des éléments lixiviés représente une étape très importante pouvant renseigner sur les mécanismes mis en jeu et notamment sur les vitesses d'attaques et de lixiviation. Le dosage de ces éléments lixiviés a été souvent utilisé pour comparer l'agressivité des attaques acides sur les différents types de ciment (Monteny *et al.* 2001; Rogers *et al.* 2003), où les variations des taux cumulés des éléments lixiviés, et spécifiquement le calcium, sont présentés au cours du temps. D'autres chercheurs ont présenté le taux cumulé en fonction de la racine du temps (jour^{1/2} ou heure^{1/2}), afin d'estimer si le relargage est contrôlé par la diffusion de ces éléments dans la matrice de l'échantillon (Kamali 2003). Différents modèles étudiant l'altération des matrices cimentaires ont été développés pour prédire le comportement de ces matrices dans des environnements agressifs et pour estimer les vitesses et les coefficients de

relargage des différents éléments, qui pourraient se présenter dans les ciments. Le relargage des éléments dépend de la solubilité des phases par rapport à la vitesse de transport de la matière. Ainsi, d'une façon générale, le taux cumulé des éléments lixiviés ou la fraction cumulée lixiviée (FCL) peut être présenté selon la forme suivante (Moudilou 2000):

$$FCL = \frac{M_i(t)}{M_0} = 2 \cdot \frac{S}{V} \sqrt{\frac{D_{a,i}}{\pi}} \cdot \sqrt{t}$$

$M_i(t)$: masse totale relarguée à l'instant t ; M_0 : masse totale
 S : est la surface de l'échantillon ; V : volume de l'échantillon
 $D_{a,i}$: coefficient de diffusion apparent

Cette formule a permis de calculer les coefficients apparents de relargage d'un élément durant un test de lixiviation et de comparer les coefficients de différents éléments pour un même test ou de comparer les coefficients de relargage d'un élément dans différents tests de lixiviation.

Pour cela, une autre formule a été présentée par (Moudilou 2000), qui lie la fraction cumulée lixiviée (FCL) à la durée du test.

$$FCL = \frac{M_i(t)}{M_0} = \underbrace{k_1 \cdot (1 - e^{-k_2 \cdot t})}_{\text{rouge}} + \underbrace{k_3 \cdot \sqrt{t}}_{\text{bleu}} + \underbrace{k_4 \cdot t}_{\text{vert}}$$

k_1 et k_2 : composante du relargage de la surface ; k_3 : composante diffusionnelle
 k_4 : composante réactionnelle

Ainsi la lixiviation des éléments au cours du temps est liée à trois mécanismes spécifiques définis par trois termes dans l'équation. Le mécanisme dominant peut varier au cours de l'essai mais aussi en fonction de l'élément chimique considéré. Cela montre aussi la complexité d'évaluer la résistance des matrices cimentaires à des lixiviations par des solutions agressives en se basant uniquement sur la FCL d'un seul élément, comme c'est généralement fait pour le calcium. Ceci est d'autant plus vrai quand on souhaite comparer des ciments ayant de grandes différences de compositions chimiques.

Afin de tirer le maximum d'informations d'un essai de lixiviation, il est important d'analyser le matériau en déterminant sa perte de masse et les modifications observées au niveau de la microstructure, mais aussi de suivre au cours du temps les éléments relargués dans la solution, afin d'avoir la possibilité d'établir des bilans de matière et de déterminer la cinétique de relargage de différents éléments. Il est important de souligner que la lixiviation est la seule méthodologie,

qui permette de fournir cette double information. Elle permet aussi de renseigner indirectement sur l'activité bactérienne si la solution lixiviante est une suspension bactérienne.

8 - Synthèse de l'analyse de la littérature vis-à-vis de la mise au point d'un essai de biodétérioration de mortiers armés

La biodétérioration de matériaux cimentaires dans les égouts résulte de mécanismes complexes certainement difficiles à reproduire totalement dans des conditions de laboratoire. Toutefois, une approche simplifiée à travers la biodétérioration engendrée par la plus acidophile des bactéries du genre *Acidithiobacillus*, *Acidithiobacillus thiooxidans*, doit conduire à une attaque aboutissant à un classement des matériaux cimentaires, comparable à leur performance dans un égout. Nous utiliserons donc cette souche bactérienne dans notre essai. Toutefois dans la plupart des tests, le milieu utilisé pour la croissance bactérienne était certainement chimiquement agressif vis-à-vis du matériau cimentaire à la vue de la quantité de sulfates qui s'y trouvaient. Il convient donc de développer de nouveaux milieux de culture plus adaptés (chapitre 3).

En se basant sur les différentes études menées sur la détérioration chimique et/ou biologique du béton/mortier ainsi que sur la corrosion chimique et biologique des aciers, il est important de remarquer qu'aucun test ne combine altération du béton et altération de l'acier dans le cas d'un béton armé. Toutefois, si l'on souhaite mesurer à la fois l'altération du matériau cimentaire et le potentiel de corrosion, il semble que le dispositif le plus adapté soit basé sur un bioréacteur, dans lequel la suspension bactérienne est renouvelée à intervalles réguliers, afin de générer une biolixiviation. Les échantillons doivent également être individualisés dans chaque bioréacteur, afin d'éliminer toutes interactions entre échantillons pour rendre possible l'établissement de bilans de masse des différents éléments relargués. Il semble également important d'étudier la microstructure des matériaux après le test, afin d'identifier les différentes zones qui seront dégradées. De façon similaire, il conviendra d'étudier à la fin de l'essai l'état de l'armature (présence ou absence de corrosion) par le biais de mesures électrochimiques.

La mise au point de ce dispositif a été améliorée tout au long de la thèse grâce à la meilleure compréhension des mécanismes mis en jeu lors de la biodétérioration. Ainsi, le protocole expérimental présenté à la fin du chapitre 3 sera amélioré dans les chapitres suivants pour conduire à un essai rapide (durée inférieure à 6 mois), reproductible et discriminant entre différentes formulations de mortiers. A ce niveau, on constate que les critères de performance des

diverses formulations restent très simples, car souvent basées sur la perte de masse, comme cela est également le cas pour la (bio) corrosion des aciers. Nous essayerons donc de rechercher d'autres indicateurs de performance, qui pourraient s'avérer être plus précis. Ces derniers seront testés sur des mortiers armés à base de ciment Portland (OPC) ou d'aluminate de calcium (CAC) pour lesquels on connaît les performances *in situ* ; le mortier CAC conduisant généralement à de meilleures performances qu'un mortier OPC réalisé avec un ciment Portland de type CEM I. Le chapitre suivant présente les caractéristiques des ciments utilisés ainsi que les mortiers réalisés à partir de ces derniers.

CHAPITRE 2 - Caractéristiques des matériaux utilisés : ciments OPC et CAC et mortiers correspondants

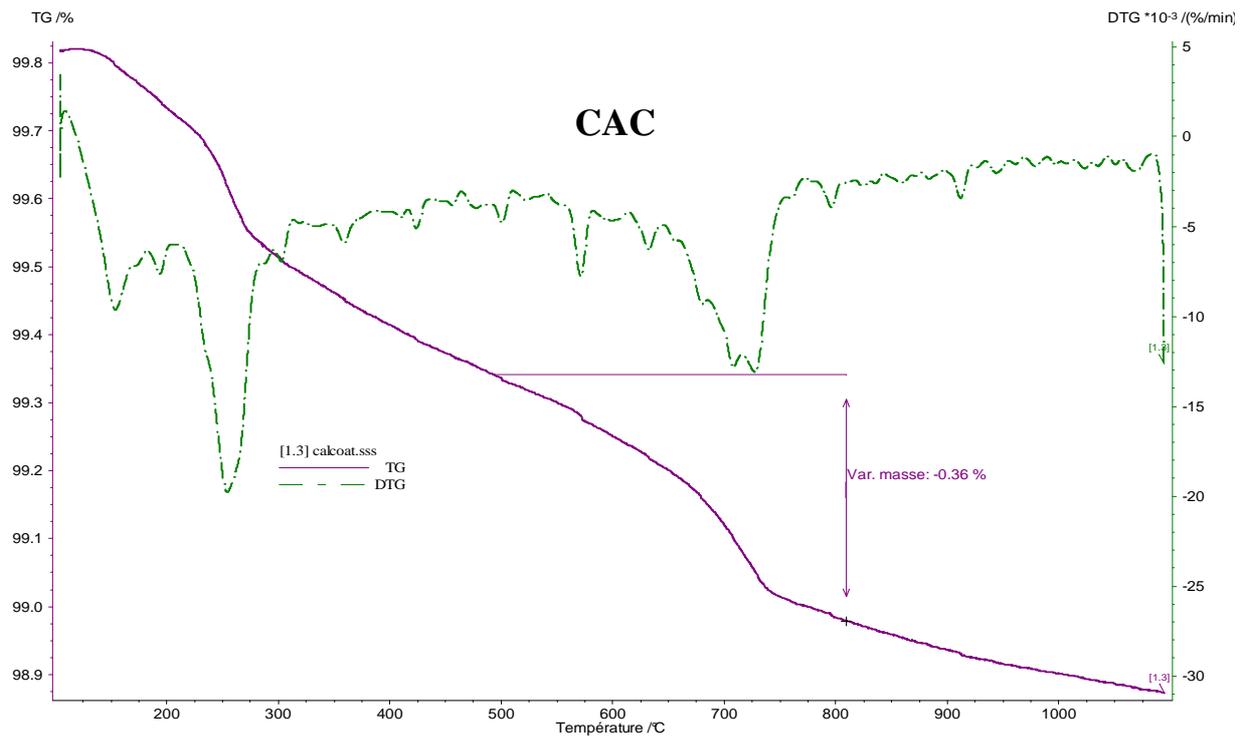
Ce chapitre présente les caractéristiques des matériaux cimentaires qui seront utilisés lors des essais de biodétérioration.

1 - Caractéristiques chimiques et minéralogiques des ciments OPC et CAC

Comme cela est déjà mentionné, deux types de ciment ont été utilisés : un ciment Portland (OPC) de type CEM I 52,5 et un ciment à base d'aluminate de calcium (CAC) produit par la société Kerneos.

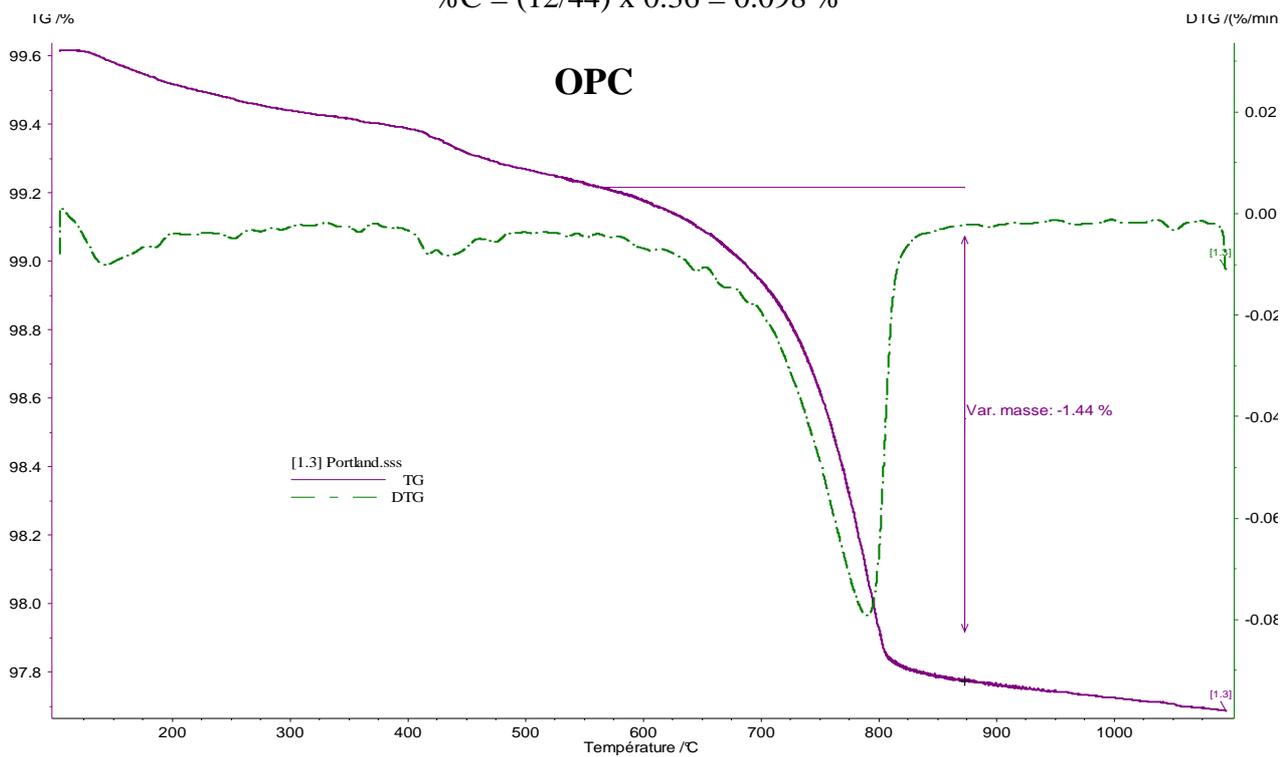
Vis-à-vis de l'essai de biolixiviation, la composition chimique des ciments est l'une des données importantes. En effet, ceci permet de faire un bilan de matière lorsque les concentrations de la suspension recueillie lors de l'essai sont connues. La composition chimique a été déterminée par spectrométrie par fluorescence X. Comme le carbone n'est pas dosé de façon précise par cette technique analytique et que les ciments peuvent contenir des carbonates, une analyse des ciments a été réalisée par analyse thermogravimétrique (ATG) (figure 22). Ceci permet de corriger les données de fluorescence X. Les mesures réalisées par ATG ont montré que le ciment Portland contient 0,39% de carbone. Cette quantité, bien que faible, est supérieure par rapport à celle du ciment alumineux, qui renferme très peu de carbone (0.098%).

L'analyse chimique par spectrométrie par fluorescence X des ciments OPC et CAC est présentée dans le tableau 5, dans lequel est indiqué le pourcentage des oxydes qui pourraient être présents dans chaque ciment.



$$\%C = (\text{masse molaire de C} / \text{masse molaire de CO}_2) \times \% \text{ perte (500 et 900)}$$

$$\%C = (12/44) \times 0.36 = 0.098 \%$$



$$\%C = (\text{masse molaire de C} / \text{masse molaire de CO}_2) \times \% \text{ perte (500 et 900)}$$

$$\%C = (12/44) \times 1.44 = 0.393 \%$$

Figure 22 : Courbe thermogravimétrique des deux ciments utilisés avec les quantités de carbone de chaque type de ciment

L'analyse chimique montre que le ciment Portland contient une forte quantité de calcium et de silice tandis que le ciment alumineux est moins riche en calcium et renferme une forte quantité d'aluminium. Ainsi, la chimie des deux types de ciment est bien différente ; ce qui conduit à des phases minéralogiques différentes aussi bien pour le ciment anhydre que la pâte de ciment. En conséquence, les mécanismes mis en jeu lors de l'essai de biolixiviation ne seront probablement pas les mêmes, face aux attaques acides.

OPC			
Elément	% massique	Oxydes	% massique d'oxyde
C	0,393	CO ₂	0,16
O	40,4		0
Mg	0,4	MgO	0,72
Al	1,7	Al ₂ O ₃	3,48
Si	9,1	SiO ₂	21,13
S	1,2	SO ₃	3,26
K	0,2	K ₂ O	0,26
Ca	44,9	CaO	68,22
Fe	1,7	Fe ₂ O ₃	2,638
Sr	0,1	SrO	0,128
Total (%)	99,7393	Total (%)	100

CAC			
Elément	% massique	Oxydes	% massique d'oxyde
C	0,098	CO ₂	0,37
O	42,3		0
Mg	0,3	MgO	0,523
Al	25,5	Al ₂ O ₃	50,63
Si	2,3	SiO ₂	5,17
K	0,3	K ₂ O	0,378
Ca	26,1	CaO	38,39
Ti	1,3	TiO ₂	2,28
Fe	1,5	Fe ₂ O ₃	2,25
Total (%)	99,698	Total (%)	100

Tableau 5 : Analyses par spectrométrie de fluorescence X des ciments OPC et CAC utilisés

Le ciment OPC est constitué majoritairement de silicates de calcium (C₃S et C₂S). Les aluminates de calcium (C₃A, C₄AF) et des sulfates de calcium (gypse et anhydrite) sont les phases secondaires. Pour le ciment alumineux (CAC), le diagramme de diffraction (figure 23) indique que l'aluminate monocalcique (CA) et, de façon moindre, la gehlénite (C₂AS), sont les phases principales. Les phases secondaires sont C₁₂A₇, C₂S et des phases de la famille des merwinites.

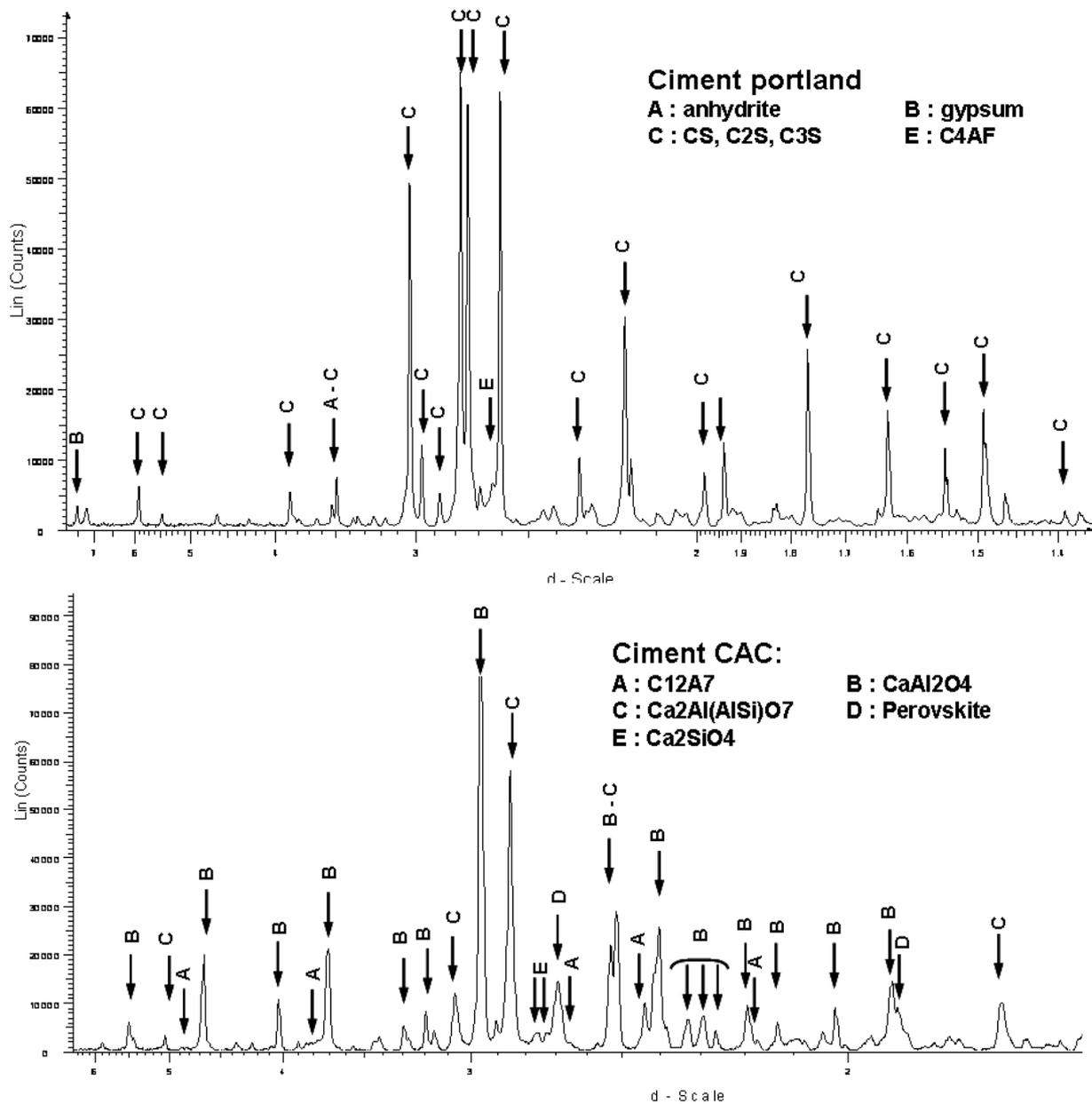


Figure 23 : Analyses par DRX des ciments OPC et CAC utilisés

2 - Caractéristiques des mortiers OPC et CAC

2-1 Préparation et cure des mortiers

Les mortiers ont été réalisés selon la norme NF EN 196-1: 1350g de sable siliceux normalisé, 450g de ciment. Par rapport à la norme, la quantité d'eau distillée a été ajustée pour obtenir un rapport E/C de 0,5, 0,6 ou 0,7 au lieu uniquement d'un rapport E/C de 0,5.

Les mortiers ont été réalisés dans des moules 4 x 4 x 16cm pour analyser ces derniers après une cure de 28 jours sous eau (démoulage après 1 jour) puis, curés à 20°C dans de l'eau distillée ; les mortiers OPC et CAC étant curés dans des bacs séparés et fermés hermétiquement. Ces mortiers ont été analysés par des mesures de résistance mécanique à la compression, de porosité totale et de distribution poreuse par intrusion de mercure ainsi que par des analyses de la minéralogie par DRX et ATD.

2-2 Caractéristiques minéralogiques des mortiers étudiés

La connaissance de la minéralogie de la pâte de ciment après 28 jours de cure est importante puisque cette dernière servira de référence vis-à-vis des modifications induites lors de la biodétérioration.

Bien que le mortier OPC contient toujours un peu de phases non hydratées (C_2S), les hydrates identifiés par DRX (figure 24) sont la portlandite ($Ca(OH)_2$) et l'ettringite. Des pics moins intenses représentatifs de C-S-H sont aussi observés. Il n'y a pas de différence de minéralogie entre un mortier OPC réalisé avec un E/C de 0,5 ou de 0,6.

Le mortier CAC est quant à lui composé d'hydrates différents et notamment de CAH_{10} , C_2ASH_8 et des hydrogènes ($C_3AS_xH_{6-2x}$). Il reste encore un peu de CA non complètement hydraté.

Il est à noter que la présence du sable siliceux conduit à l'apparition de pics intenses induits par le quartz (SiO_2) et d'autres minéraux en plus faible quantité, comme KAl_3SiO_8 .

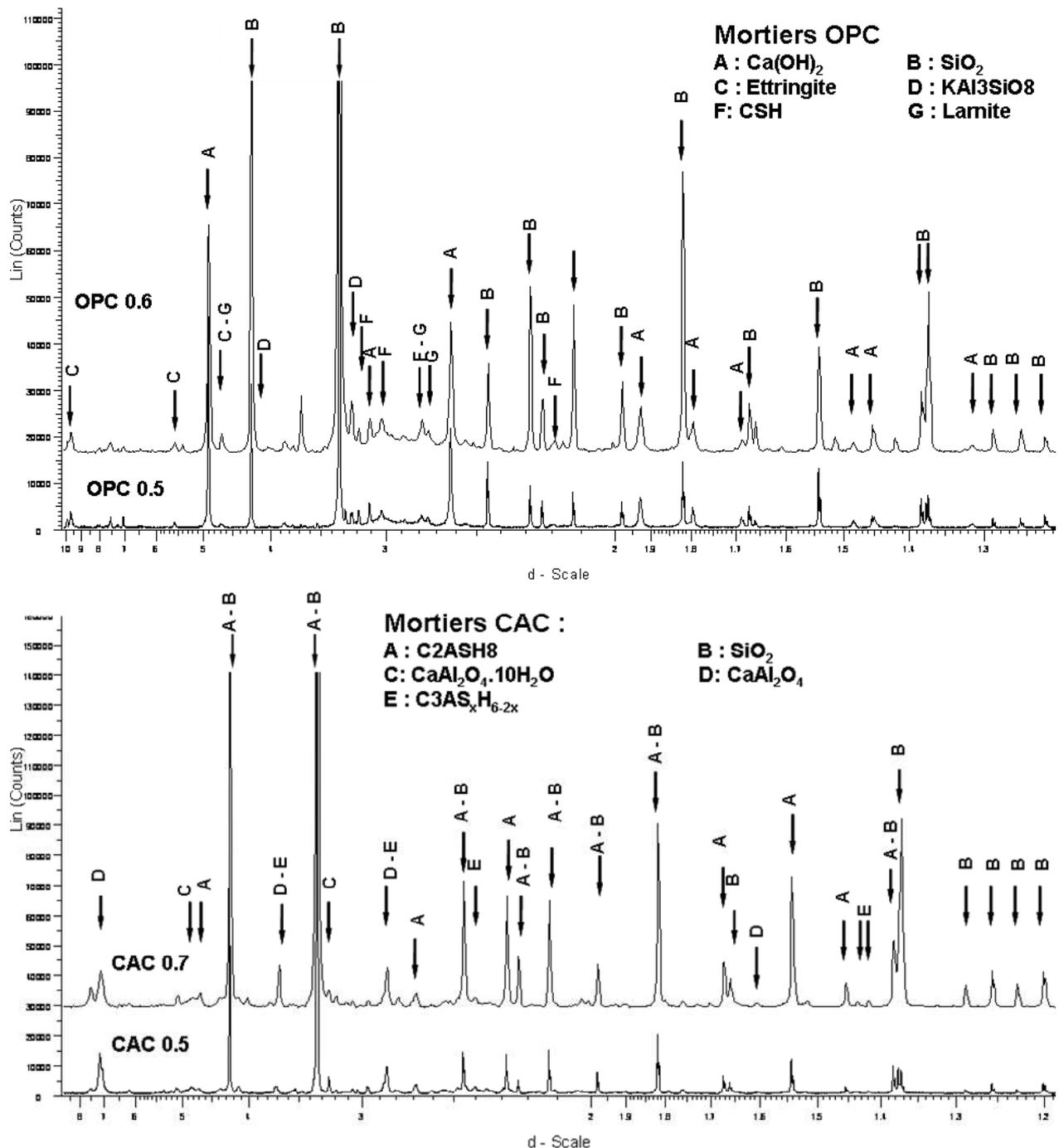


Figure 24 : Analyse DRX des mortiers OPC et CAC à différents rapports E/C. OPC (0,5 et 0,6) CAC (0,5 et 0,7)

Les analyses thermogravimétriques des mortiers permettent de compléter la DRX (figure 25). Le mortier à base du ciment Portland (OPC) montre trois pertes de masse : la première (105 à 360°C) représente la déshydratation des C-S-H et de l'ettringite, la deuxième (460 à 610°C) représente la déshydratation de la portlandite et la troisième (650 à 800°C) correspond à la décarbonatation de la calcite (CaCO_3) (Alarcon-Ruiz, Platret et al. 2005).

En revanche, le mortier à base de ciment CAC montre une perte de masse importante dans deux intervalles de température : de 110 à 200°C et de 205 à 475°C. La première perte de masse correspond à la déshydratation principalement de C_2ASH_8 selon (Ukrainczyk, *et al.* 2007). La deuxième perte de masse, qui se produit entre 250 et 475°C, pourrait aussi être expliquée par la déshydratation successive de plusieurs phases C_3AH_6 (de façon identique aux hydrogrenats trouvés par DRX) et AH_3 (figure 26). A ceci, il devrait y avoir une contribution de CAH_{10} trouvé en DRX dont la déshydratation s'effectue selon quatre étapes qui se chevauchent à des températures allant 300 à 550°C (Guirado *et al.* 1998).

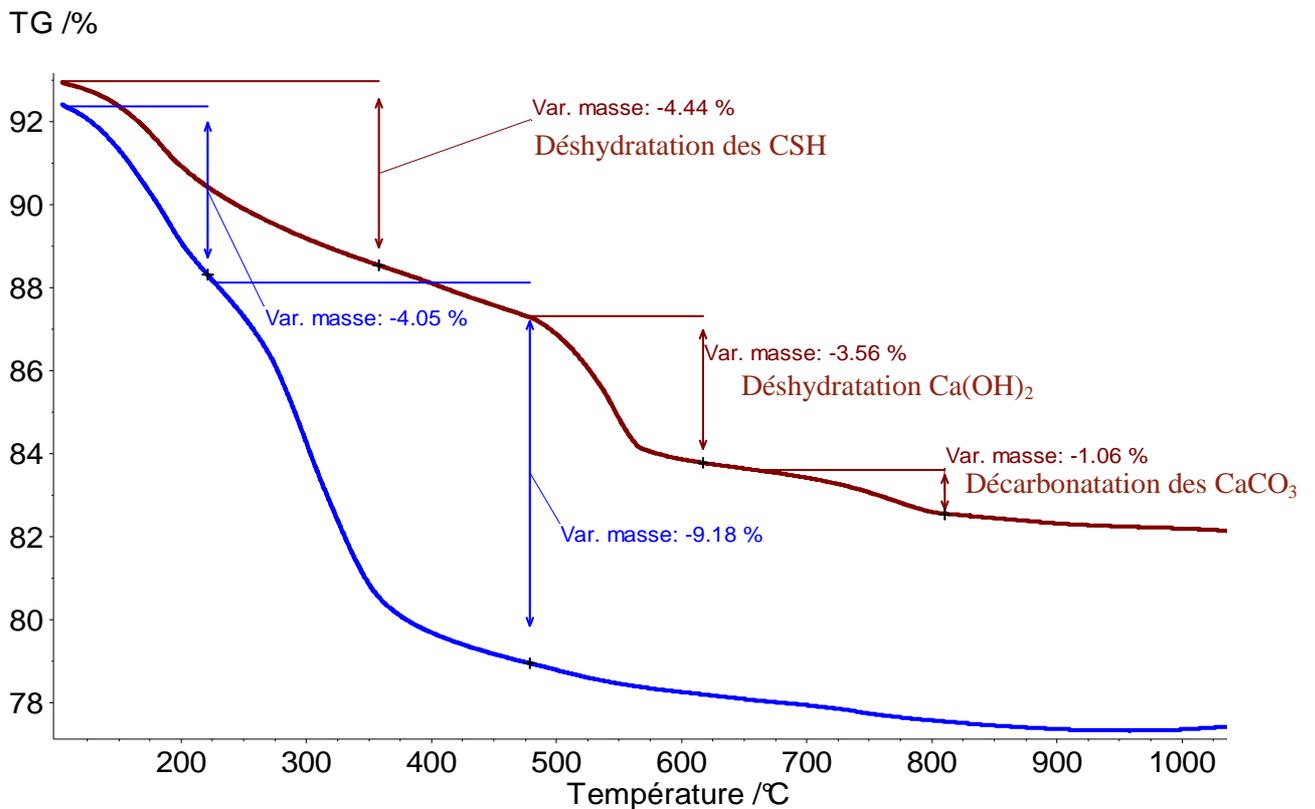


Figure 25 : Analyse des mortiers (OPC en rouge et CAC en bleu) par thermogravimétrie

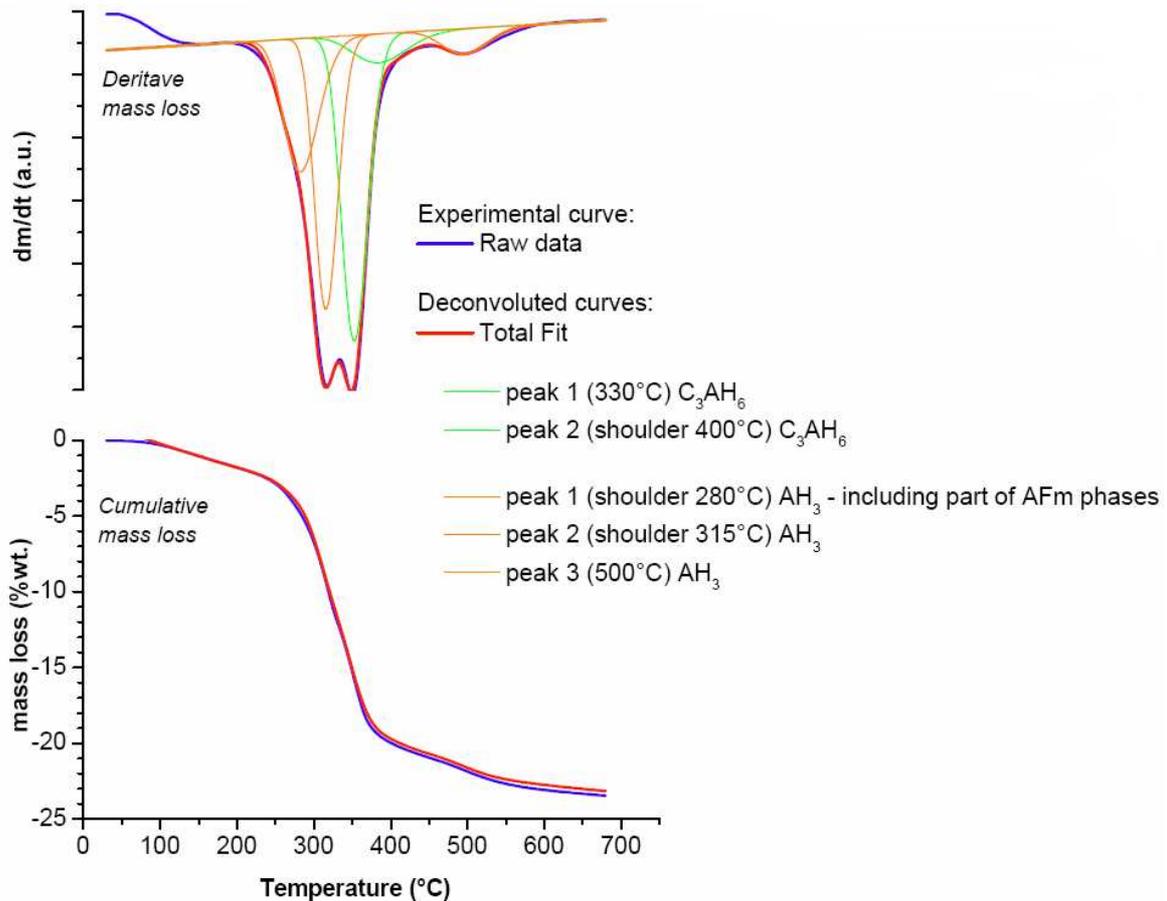


Figure 26 : Analyses par TG et ATD d'une pâte de CAC convertie (Gosselin 2009)

Ainsi, les principaux hydrates contenus dans une pâte de ciment de mortiers non altérés sont les suivants après 28 jours de cure à 20°C :

- Mortier OPC : C-S-H, portlandite et ettringite
- Mortier CAC : CAH_{10} , C_2ASH_8 , $C_3AS_xH_{6-2x}$ et AH_3 .

Il n'y a pas de différences de minéralogie entre les mortiers OPC et CAC réalisés avec des E/C compris entre 0,5 et 0,7.

2-3 Caractéristiques physiques des mortiers étudiés

Les résultats de porosité par intrusion au mercure pour les mortiers réalisés avec un E/C de 0,5 sont présentés sur la figure 27. Les mesures de porosité totale montrent que le mortier CAC a une porosité légèrement plus faible que celle du mortier Portland. Toutefois, la distribution poreuse montre que le mortier CAC présente des pores généralement plus gros que le mortier OPC. Le mortier CAC présente une double distribution de pores : la première à

0,55 μm est également observée et la seconde à 0,15 μm . En revanche, pour le mortier OPC une double distribution à 0,55 μm mais aussi entre 0,09 μm et 0,04 μm , cette dernière concernant la majorité des pores de ce mortier.

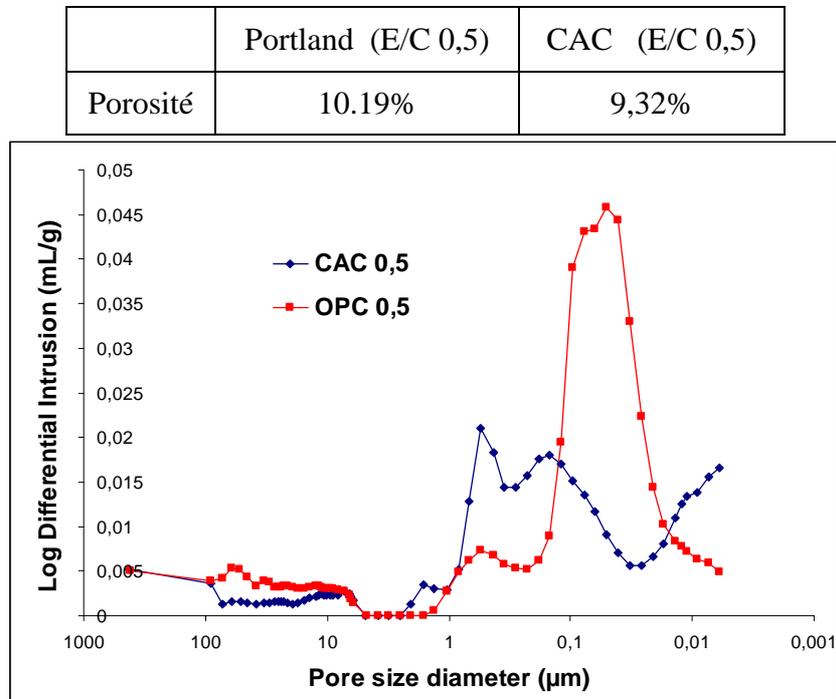


Figure 27 : Porosité et distribution poreuse des mortiers (OPC et CAC) à E/C=0,5

Afin d'avoir une porosité totale équivalente entre mortiers OPC et CAC, mais aussi dans le but d'augmenter la macroporosité, des mortiers ont été réalisés avec un E/C de 0,6 pour le mortier OPC et de 0,7 pour le mortier CAC. Les résultats de porosimétrie indiquent une porosité comparable pour les deux types de mortiers : 14% pour le mortier OPC et 14,23% pour le mortier CAC.

La résistance à la compression des mortiers OPC (E/C = 0,5 et 0,6) et CAC (E/C = 0,5 et 0,7), les mortiers CAC présentent une résistance à la compression plus élevée que les mortiers armés OPC quelque soit le E/C (figure 28). Si nous comparons les mortiers ayant le même E/C de 0,5, la résistance à la compression du mortier CAC est supérieure à celle du mortier OPC. Toutefois, quel que soit le type de ciment, l'augmentation de la porosité entraîne une diminution de la résistance mécanique des mortiers.

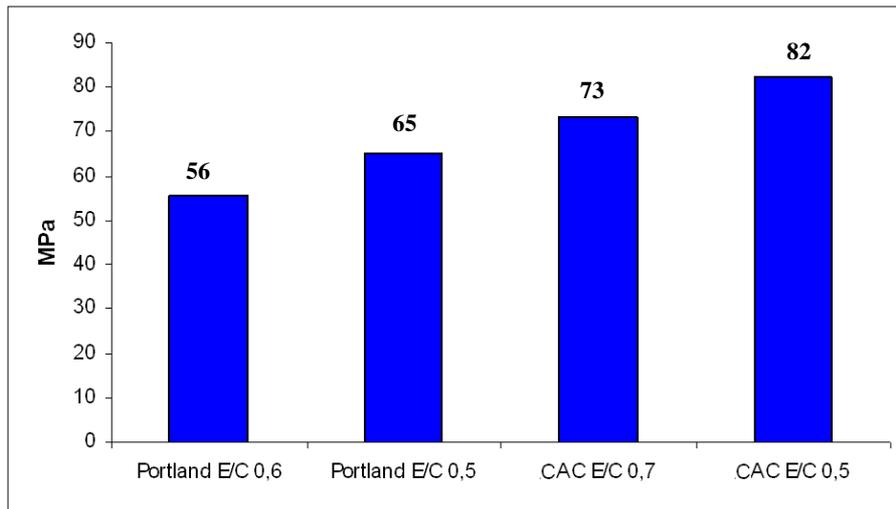


Figure 28 : Résistance à la compression des mortiers à base des deux types de ciment (Portland et CAC) à différents rapports E/C

CHAPITRE 3 – Mise au point de l’essai de biolixiviation de mortiers armés par *A. thiooxidans*

1 - Introduction

Ce chapitre présente les différentes étapes suivies, afin de mettre au point l’essai de biolixiviation sur mortier armé. Ce dernier doit être reproductible et représentatif de la réalité vis-à-vis du comportement de différents mortiers. Toutefois, l’objectif principal est de pouvoir établir un bilan de matière, afin de pouvoir quantifier la vitesse d’altération.

Comme indiqué, suite à l’analyse de la littérature, cet essai est basé sur la biolixiviation de mortiers armés suite à leur immersion dans une suspension bactérienne de *A. thiooxidans*. Le fait d’immerger l’échantillon rend l’attaque homogène et permet de faire un bilan de matière en analysant la phase aqueuse et le solide. Ainsi, l’essai est réalisé dans un réacteur qui contient un seul échantillon pour éviter les interactions entre échantillons. Le dispositif permet également de mesurer le potentiel de corrosion facilement via la phase aqueuse, afin d’estimer l’évolution de l’état de l’armature incorporée dans le mortier.

Pour réaliser l’essai dans des conditions reproductibles, un milieu de culture spécifique aux *A. thiooxidans* a été mis au point pour permettre une croissance optimale de cette bactérie, tout en minimisant son altération chimique sur les mortiers. Différentes expérimentations ont été ensuite menées pour optimiser l’essai de biolixiviation notamment vis-à-vis de sa durée dans la logique de l’utiliser ensuite comme un test. Deux paramètres ont ainsi été particulièrement étudiés : le rapport volumique entre l’échantillon et la suspension bactérienne et la source de phosphore dans le milieu de culture.

2 - Mise au point d’un milieu de culture spécifique aux *Acidithiobacillus thiooxidans* et adapté à l’étude de la biodétérioration du béton armé

Nous nous sommes focalisés dans un premier temps sur la mise au point d’un milieu de culture spécifique aux *A. thiooxidans* (bactéries acidophiles), afin de minimiser l’effet du milieu sur la détérioration du mortier, mais aussi pour maîtriser les conditions de croissance,

afin d'obtenir des suspensions bactériennes identiques lors des renouvellements effectués pendant l'essai de biodétérioration.

2-1 Croissance bactérienne de *A. thiooxidans* dans les milieux testés

2-1-1 Protocole expérimental

La souche de *A. thiooxidans* utilisée est une souche de collection achetée au DMSZ. Le milieu préconisé par DMSZ pour la croissance des *A. thiooxidans* (tableau 6) contient de fortes concentrations en sulfate. Or, les sulfates réagissent avec les hydrates de la pâte de ciment pour former du gypse et de l'ettringite, qui peuvent altérer les mortiers. Comme il n'est pas possible de différencier les ions sulfates apportés par le milieu de culture de ceux générés par l'activité métabolique de *A. thiooxidans*, il est par conséquent difficile de réaliser un bilan de masse correct pour cet élément chimique. Ainsi, il convient de supprimer les sulfates du milieu de culture.

Composé chimique	g / L
KH_2PO_4	3
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.5
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	3
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.25
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	5
pH ajusté à 4,5 à l'aide d'une solution d'HCl (3 N)	

Tableau 6 : Composition chimique du milieu préconisé par DMSZ (milieu Initial)

Le milieu contient également des chlorures, qui peuvent activer la corrosion de l'armature. Ceci peut être bénéfique dans notre essai, dans la mesure où la corrosion de l'armature peut être accélérée. Ainsi, les sulfates ont été remplacés par des chlorures.

Le calcium étant un indicateur de la lixiviation des mortiers, celui-ci a été supprimé et des milieux sans $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ont été utilisés.

Vis-à-vis de la source de soufre à ajouter au milieu de culture pour la croissance des *A. thiooxidans*. Plusieurs sources de soufre peuvent être envisagées : le sulfure d'hydrogène, le soufre élémentaire ou les ions thiosulfate. Dans notre cas, la source de soufre doit satisfaire trois exigences :

- 1 - elle doit être apportée de façon homogène dans la suspension bactérienne, de façon à ce que l'attaque soit homogène,
- 2 - elle doit être dosable, afin de pouvoir suivre l'activité bactérienne dans le réacteur durant le test,
- 3 - elle ne doit pas réagir chimiquement avec le mortier.

D'après le tableau 7, seuls les thiosulfates satisfont aux trois critères exigés. Ils sont facilement dosables par chromatographie ionique contrairement au soufre. De plus, le soufre n'étant pas soluble dans l'eau, il est difficile d'assurer sa répartition homogène dans le réacteur. Les thiosulfates et le soufre ne réagissent pas avec les constituants du ciment contrairement au sulfure d'hydrogène, qui, en plus, requière des mesures de sécurité spécifiques. Le thiosulfate a donc été choisi comme source de soufre dans notre étude.

	Homogénéité	Dosable	Réactions chimiques avec le ciment
S	-	-	-
H ₂ S	+	+	+
S ₂ O ₃ ²⁻	+	+	-

Tableau 7 : critères de sélection de la source de soufre

Nous avons décidé de tester, dans nos essais de biodétérioration, l'influence de l'effet de la forme du phosphore. En effet les phosphates contenus dans le milieu préconisé pourraient conduire à la précipitation de phosphate de calcium, qui réduirait la disponibilité du phosphore pour la croissance bactérienne.

Ainsi, deux milieux ont été testés sachant que les quantités de sels utilisées ont été modifiées pour maintenir constantes les concentrations molaires des différents composés chimiques présents dans le milieu préconisé par le DMSZ (Tableau 8):

- Milieu I contenant du phosphore tricyclique
- Milieu II contenant des phosphates

Chaque milieu a été testé à différents pH (7 ; 4,5 et 1), afin de vérifier qu'il ne se forme pas de précipités suite soit à la diminution du pH résultant de l'activité bactérienne, soit à l'augmentation de pH induite par la lixiviation du mortier.

Composé chimique	Milieu I (phosphore tricyclique) (g / L)	Milieu II (phosphates) (g / L)
(NaPO ₃) ₃	2.24	
KH ₂ PO ₄		3
MgCl ₂ .6H ₂ O	0.41	0.41
NH ₄ Cl	2.43	2.43
Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O	5	5
<i>pH ajusté à 4,5 à l'aide d'une solution d'HCl (3N)</i>		

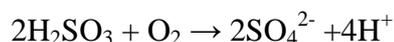
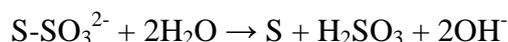
Tableau 8 : Composition chimique des milieux I et II

Différents paramètres additionnels au type de phosphore ont été testés, afin de déterminer les conditions optimales de croissance de *A. thiooxidans* :

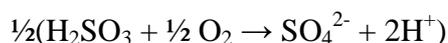
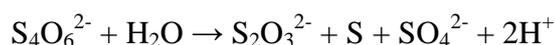
1 - La concentration en thiosulfate

Les études menées par (Masau *et al.* 2001) sur l'oxydation des thiosulfates par *A. thiooxidans* ont montré que cette bactérie oxyde les thiosulfates et le soufre à des pH compris entre 1.5 et 5. L'oxydation des composés soufrés est réalisée par des mécanismes différents :

1 - Mécanisme A :



2 - Mécanisme B :



L'oxydation des thiosulfates passe par plusieurs étapes, qui débutent par une consommation d'ions H⁺ ou une production d'ions OH⁻. Il est par conséquent indispensable d'évaluer l'effet de la concentration en thiosulfate sur le pH et sur la croissance bactérienne.

Comme *A. thiooxidans* est une bactérie chimiolithotrophe, qui se développe grâce à la source de soufre apportée par le milieu, dans notre cas les thiosulfates, leur quantité doit être suffisante pour maintenir les bactéries en état stationnaire avec un nombre de bactéries viables

de l'ordre de 10^9 bactéries / mL pendant au moins une semaine, durée maximale de renouvellement de la suspension bactérienne pendant le test de biodétérioration.

Pour les deux milieux I et II, différentes concentrations en thiosulfate ont été testées, égales à 2,01 et 60,44 mmole /L soit 0,5 et 15 g/L en $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$.

2 - L'état de l'inoculum

L'état de l'inoculum a été testé en réalisant l'ensemencement :

- soit à partir d'une culture fraîche en fin de phase exponentielle de croissance,
- soit à partir d'un inoculum congelé à -85°C issu d'une culture bactérienne en fin de phase exponentielle de croissance.

3 - Le pH initial

Comme le relargage des ions par le mortier entraîne une augmentation du pH pouvant atteindre des valeurs non optimales pour la croissance bactérienne, il est nécessaire d'étudier la cinétique de croissance de *A. thiooxidans* en fonction du pH initial du milieu. L'objectif est de déterminer un pH seuil maximal à ne pas dépasser lors des expériences de biolixiviation. D'autre part, il est utile de connaître l'activité bactérienne pour des pH plus bas que celui du milieu de croissance. Ainsi, plusieurs pH initiaux ont été testés : 3,5 ; 4,5 ; 5 ; 5,5 ; 6,5 ; 7,5 et 8,5.

La croissance bactérienne de *A. thiooxidans* a été réalisée dans des erlenmeyers de 250 mL contenant 100 mL du milieu de culture. Après inoculation avec 100 μL d'une culture de *A. thiooxidans*, les essais, réalisés en triplicat, ont été menés à 30°C dans l'obscurité sous agitation à 150 rpm. La croissance bactérienne a été suivie périodiquement en mesurant la densité optique ($\lambda = 605 \text{ nm}$) et le pH du milieu inoculé. Un comptage par épifluorescence a également été réalisé, afin de déterminer la taille de la population viable. L'acridine orange constitue le fluorochrome utilisé qui, après excitation par un faisceau d'une longueur d'onde de 490 nm, se fixe sur l'ADN en fluoresçant en vert ($\lambda \sim 525 \text{ nm}$) dans le cas des bactéries mortes et sur l'ARN en fluoresçant en rouge ($\lambda > 630 \text{ nm}$) dans le cas des bactéries vivantes. En parallèle, les sulfates, les thiosulfates et les phosphates ont été mesurés dans le milieu au cours du temps.

2-1-2 Résultats

2-1-2-1 Effet de la source de phosphore sur la croissance bactérienne

La croissance de *A. thiooxidans* a été comparée dans les milieux I (P cyclique) et II (P phosphates) inoculés par une suspension bactérienne en fin de phase exponentielle de croissance. Le suivi de la croissance de *A. thiooxidans* par densité optique montre une cinétique «atypique», différente d'une sigmoïde comme cela est habituellement observé dans le cas d'une croissance bactérienne (figure 29). On note en effet la présence d'un pic de densité optique en même temps que la formation d'un dépôt et d'un trouble jaune dans le milieu inoculé. Ce pic de densité optique serait donc dû à l'addition de deux phénomènes : d'une part, le début de la croissance bactérienne, et, d'autre part, la formation temporaire d'un précipité. En effet, la densité optique est une mesure globale, qui tient compte de la turbidité résultant non seulement de la densité bactérienne mais aussi des précipités susceptibles d'être formés dans la solution.

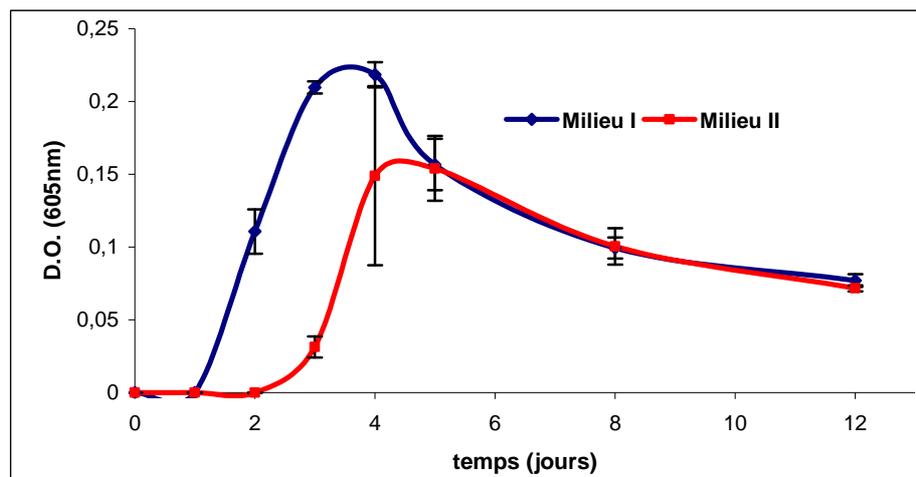


Figure 29 : Croissance bactérienne de *A. thiooxidans* dans les deux milieux testés (milieu I (NaPO_3)₃) et milieu II (KH_2PO_4)

L'analyse DRX du précipité montre la présence de soufre élémentaire qui pourrait provenir de l'oxydation des thiosulfates par l'oxygène dissous et/ou de l'activité de *A. thiooxidans* (figure 30). Ce résultat corrobore celui de Rohwerder et al. (2003), qui ont montré une production de soufre élémentaire à partir des thiosulfates à pH acide. Le précipité est essentiellement formé au début de la croissance bactérienne. *A. thiooxidans* consomme ensuite le soufre élémentaire et la densité optique diminue après 4 jours (figure 29).

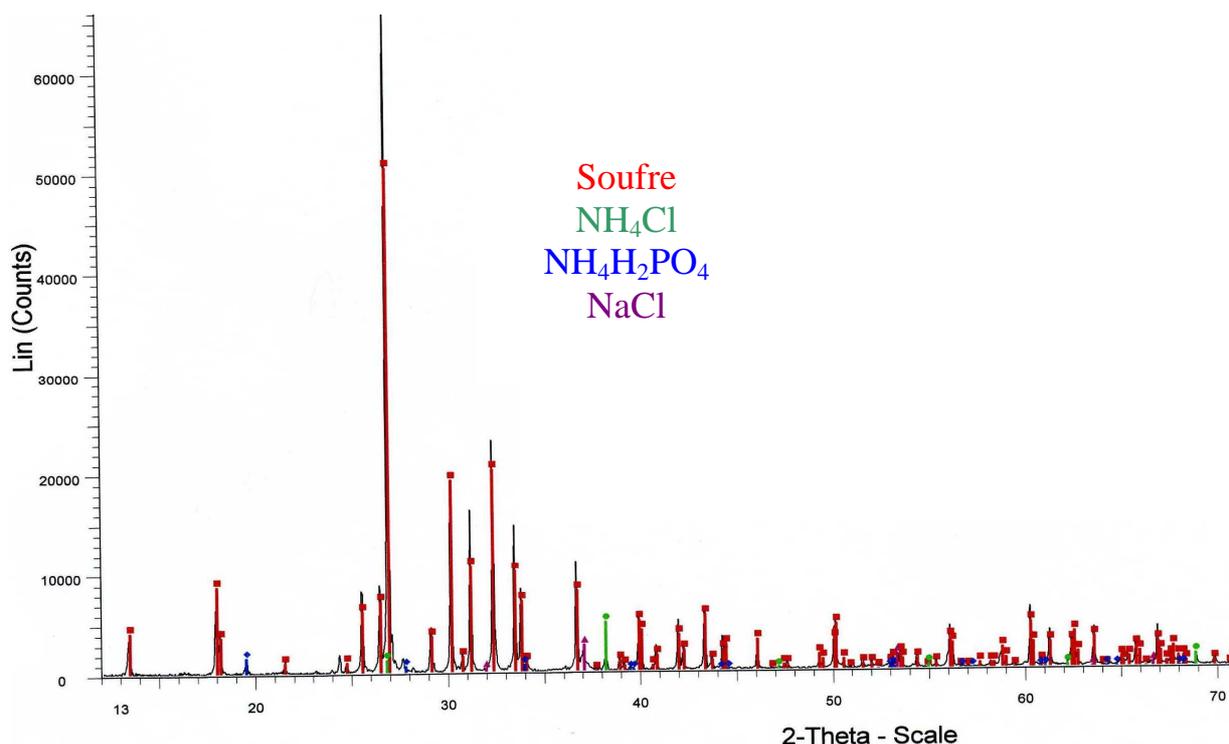


Figure 30 : Analyse DRX du précipité formé dans le milieu durant la croissance de *Acidithiobacillus thiooxidans*

Sur la base de la densité optique comme indicateur d'une activité bactérienne, *A. thiooxidans* montre une croissance relativement comparable dans les milieux ayant différentes sources de phosphore. Il en est de même lorsque le suivi de la croissance est réalisé par un comptage par microscopie à épifluorescence (figure 31). Cette technique permet en plus de mieux mettre en évidence une courbe de croissance classique en forme de sigmoïde, avec une phase de latence (1 jour), une phase exponentielle (5 jours) et une phase stationnaire. Après 5 jours d'incubation, ce qui correspond à la fin de la phase exponentielle de croissance, 10^8 bactéries viables / mL sont présentes quel que soit le milieu utilisé.

Avec nos milieux de culture, la technique de comptage bactérien par microscopie à épifluorescence semble être plus adaptée aux *Acidithiobacillus* que les mesures de densité optique. Elle permet de suivre la croissance bactérienne en s'affranchissant des phénomènes de précipitation ayant lieu durant la croissance bactérienne. Néanmoins, cette technique est longue à réaliser.

Lorsque les bactéries se développent, les thiosulfates diminuent résultant de leur oxydation biologique. Il s'en suit la formation de sulfates ; d'où leur augmentation observée quel que soit le milieu utilisé (Figure 31). Après 8 jours d'incubation, la totalité des thiosulfates est

consommée pour les deux milieux testés. La cinétique de consommation des thiosulfates semble plus rapide que celle de la formation des sulfates. Ceci est probablement dû à l'oxydation biologique des thiosulfates en S^0 avant qu'ils soient oxydés en sulfates.

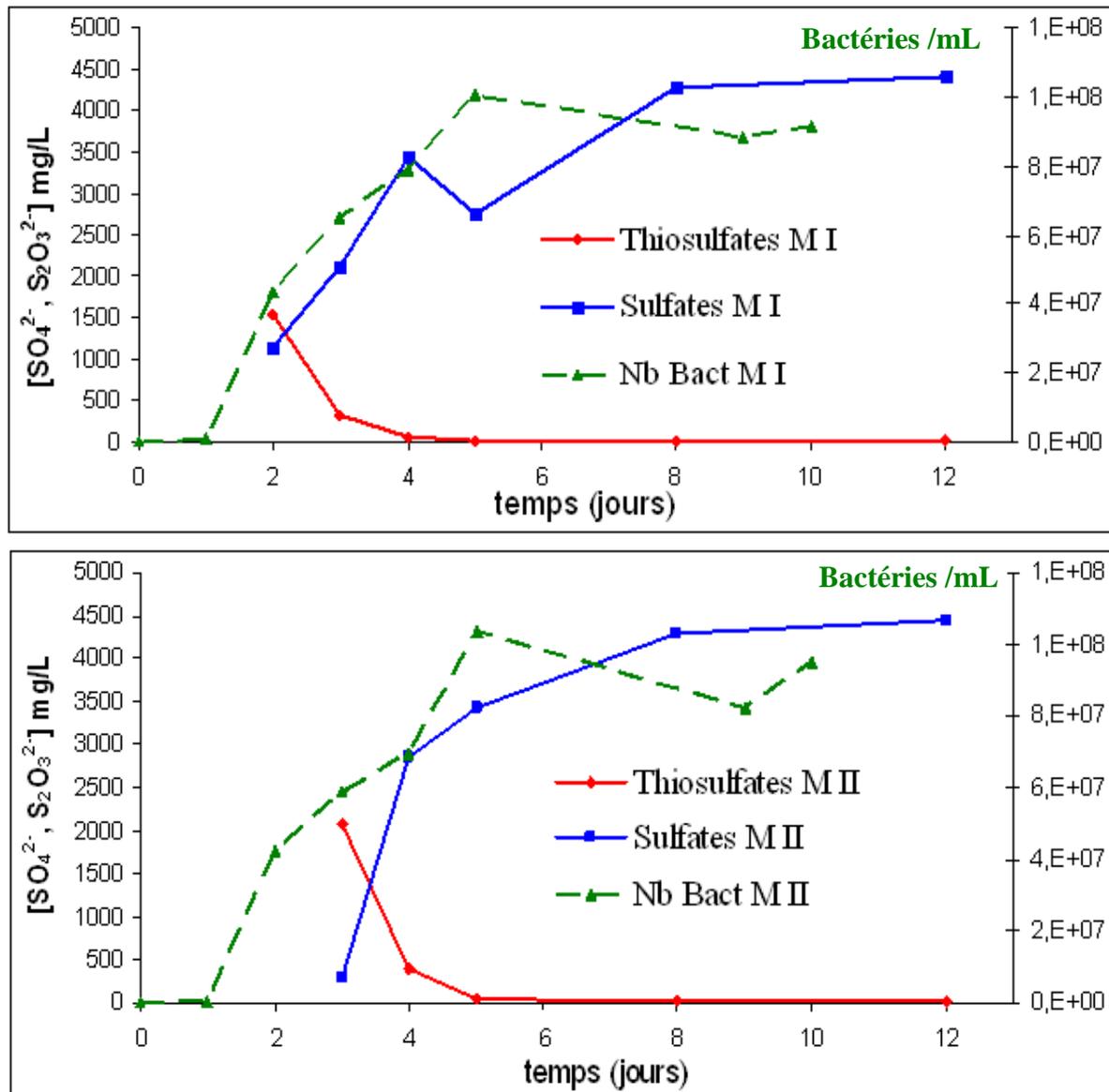


Figure 31 : Suivi des concentrations en SO_4^{2-} et $S_2O_3^{2-}$ dans les milieux I et II et du nombre des bactéries viables

L'augmentation du nombre de bactéries viables est corrélée à la diminution du pH résultant de la production d'ions H^+ lors des oxydations biologique et chimique des thiosulfates. Ces résultats corroborent ceux de Geoffroy et al. (2008), qui ont mis en évidence le même phénomène. Toutefois, la diminution du pH est plus rapide pour le milieu I que pour le milieu II (figure 32). En effet, pendant les deux premiers jours de croissance de *A. thiooxidans* dans le milieu II, le pH reste relativement constant au voisinage de 4,5 et ce n'est qu'à partir de deux jours d'incubation que le pH diminue. En revanche, pour le milieu I, la

diminution du pH se produit dès le début de la croissance bactérienne. Après 6 jours, le pH est comparable pour les deux milieux, de l'ordre de 1,8 ; ce qui est cohérent avec le fait que la même quantité de sulfates soit générée. Toutefois, quel que soit le milieu utilisé, cette valeur est plus élevée que celle obtenue par Geoffroy et al. (2008) à partir d'une culture de *A. thiooxidans* dans du milieu minéral [0,1g $\text{Na}(\text{PO}_4)_3$; 0,1g MgSO_4 ; 0,5g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 0,1g CaSO_4 ; 0,1g K_2SO_4 ; pH = 4,5] additionné de 4% (m/v) de soufre élémentaire. Avec ce milieu, le pH en début de phase stationnaire était égal à 1. Cette différence de pH pourrait s'expliquer par une différence de concentration en soufre ; nos milieux contenant effectivement moins de soufre (5 g/L de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ soit 0,13% en soufre élémentaire) que celui de Geoffroy et al. (2008).

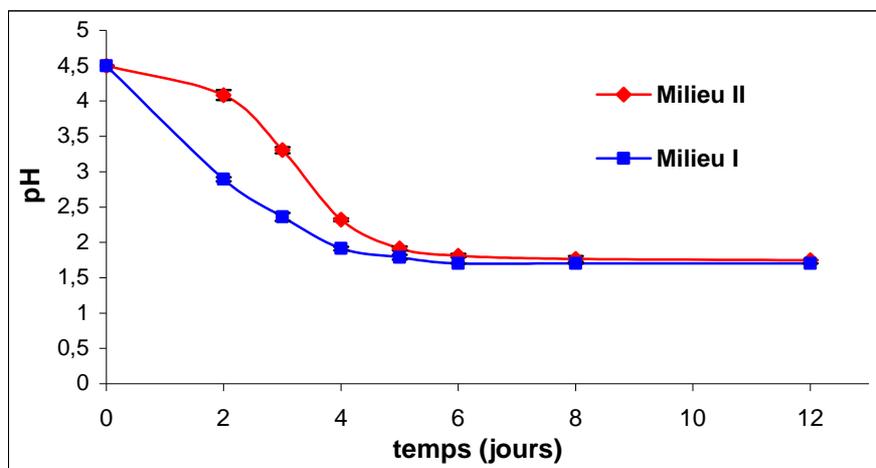


Figure 32 : Evolution du pH dans les deux milieux testés (milieu I (NaPO_3)₃ et milieu II (KH_2PO_4) pendant la croissance de *A. thiooxidans* (pH initial = 4,5)

A la vue des résultats obtenus, le suivi du pH semble être le paramètre le plus approprié pour suivre la croissance bactérienne car ce dernier est plus facile à mettre en œuvre que le comptage bactérien.

2-1-2-2 Effet de la concentration des thiosulfates sur la croissance bactérienne

Comme observé précédemment avec les milieux I et II, les bactéries ne peuvent faire baisser le pH au delà de 1,8 quand la concentration en thiosulfate de sodium est égale à 5 g/L (Figure 33). Pour vérifier l'hypothèse selon laquelle la source de soufre devient limitante dans les milieux utilisés, des croissances bactériennes ont été effectuées à une concentration trois fois plus élevée en thiosulfates de sodium, égale à 15 g/L, correspondant à 3,9 g/L en S. La croissance bactérienne a été suivie uniquement par une mesure de pH.

Les résultats ont montré que, pendant les 12 premiers jours, le pH évolue peu et se maintient à des valeurs proches de 3,5. Ce n'est qu'à partir du 12^{ème} jour, que le pH diminue fortement pour atteindre à partir de 15 jours un pH de 1,4 (figure 33). Des tendances similaires ont été observées avec les deux milieux testés.

Une augmentation de la concentration en thiosulfate a permis de diminuer le pH final passant de 1,8 à 1,4, avec toutefois une augmentation de sa durée d'obtention passant de 6 à 15 jours. Ceci peut être pénalisant si l'essai de biodétérioration nécessite une fréquence de renouvellement élevée de la suspension bactérienne. Par conséquent, l'utilisation d'une concentration en thiosulfate plus élevée n'a pas été retenue pour notre essai.

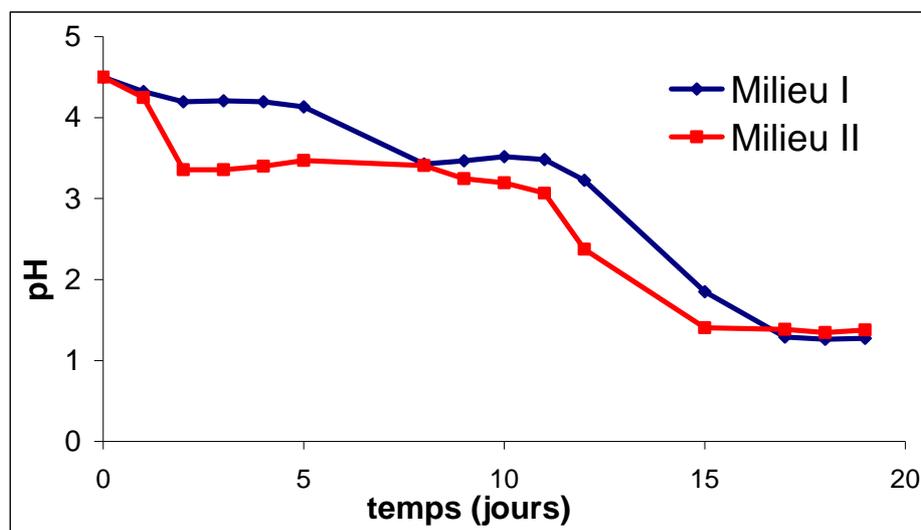


Figure 33 : Evolution du pH dans les milieux I et II contenant 15 g/L de thiosulfate de sodium

2-1-2-3 Influence de l'état de l'inoculum sur la croissance bactérienne

Quel que soit le milieu utilisé, l'évolution de la croissance bactérienne évaluée par densité optique dans les milieux I (P cyclique) et II (P phosphates) montre une croissance similaire et plus rapide dans les milieux inoculés par une suspension bactérienne fraîche que ceux inoculés par une suspension congelée à -85°C (figure 34). Une phase de latence d'environ 8 à 9 jours est observée pour la cultureensemencée avec un inoculum congelé à -85°C (pré-culture). En revanche, cette phase est nettement plus courte lorsque l'inoculation est réalisée avec la suspension bactérienne dans le même état de croissance mais non congelée (culture).

Un inoculum issu d'une culture fraîche permet donc de limiter la phase de latence et d'accélérer par conséquent la croissance bactérienne. L'état de l'inoculum est donc un paramètre clé à prendre en compte pour la stratégie de renouvellement de la suspension bactérienne lors de l'essai de biodétérioration.

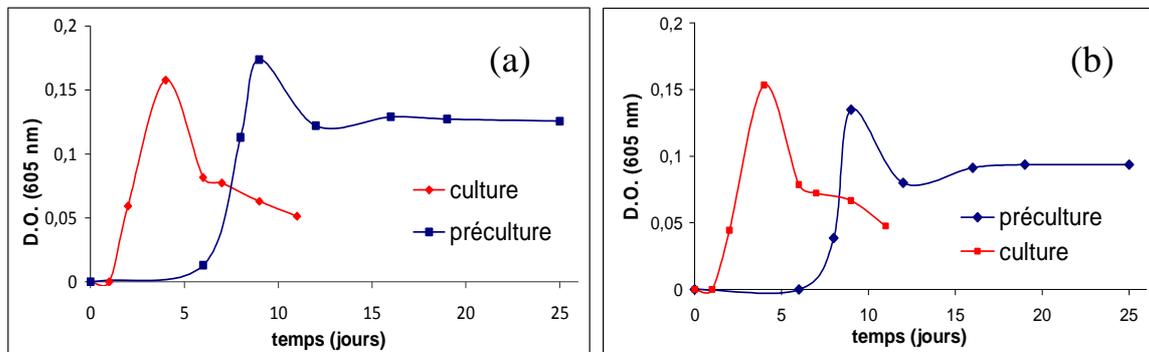


Figure 34 : Croissance de *A. thiooxidans* dans le milieu I (P tricyclique) (a) et le milieu II (phosphates) (b) inoculés par un inoculum congelé à -85°C (préculture) et par une suspension bactérienne fraîche (culture)

2-1-2-4 Effet du pH initial sur la croissance bactérienne

L'effet du pH initial sur la croissance bactérienne a été étudié dans les milieux I et II, en suivant la densité optique (figure 35) ainsi que le pH de la suspension bactérienne (figure 36). Pour le milieu I (Phosphore tricyclique), la croissance bactérienne devient très lente quand le pH dépasse une valeur comprise entre 5,5 et 6,5 (figure 35-A). Pour des valeurs de pH supérieures ou égales à 6,5, la croissance bactérienne est inhibée au moins pendant 14 jours (durée de la croissance bactérienne réalisée). Ceci est en accord avec la gamme de pH de croissance de *A. thiooxidans* comprise entre 0,5 et 5,5 (Kelly et Harisson, 1984). En revanche, la croissance de *A. thiooxidans* n'est pas influencée par des valeurs de pH inférieures ou égales à 5,5. A 5 jours d'incubation, le pH se stabilise à une valeur inférieure à 2 (figure 35-A). Ceci suggère qu'avec cette gamme de pH, la croissance bactérienne peut être considérée comme similaire sans phase de latence observée.

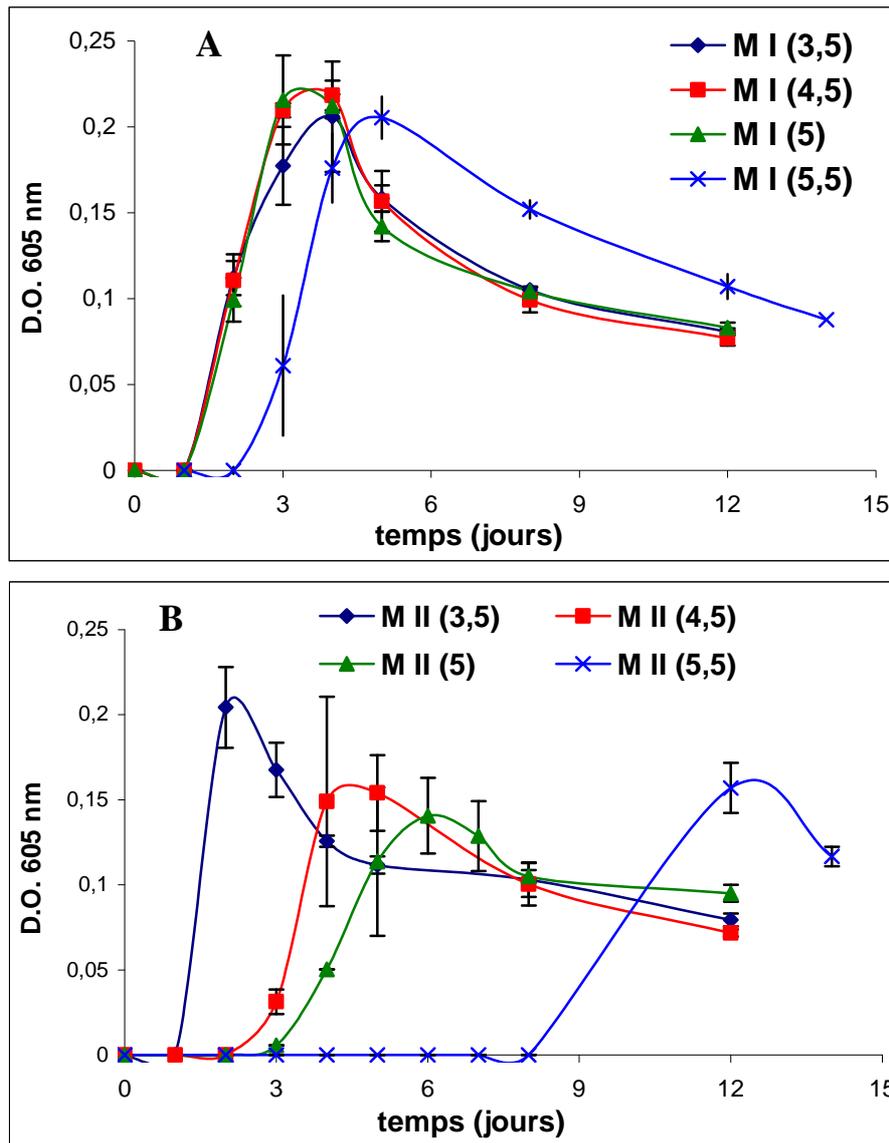


Figure 35 : Croissance bactérienne dans le milieu I (P cyclique) (A) et II (P phosphates) (B) à différents pH initiaux. Pour les pH les plus élevés que 5.5, les résultats ne sont pas indiqués en raison de l'absence de croissance bactérienne à ces pH

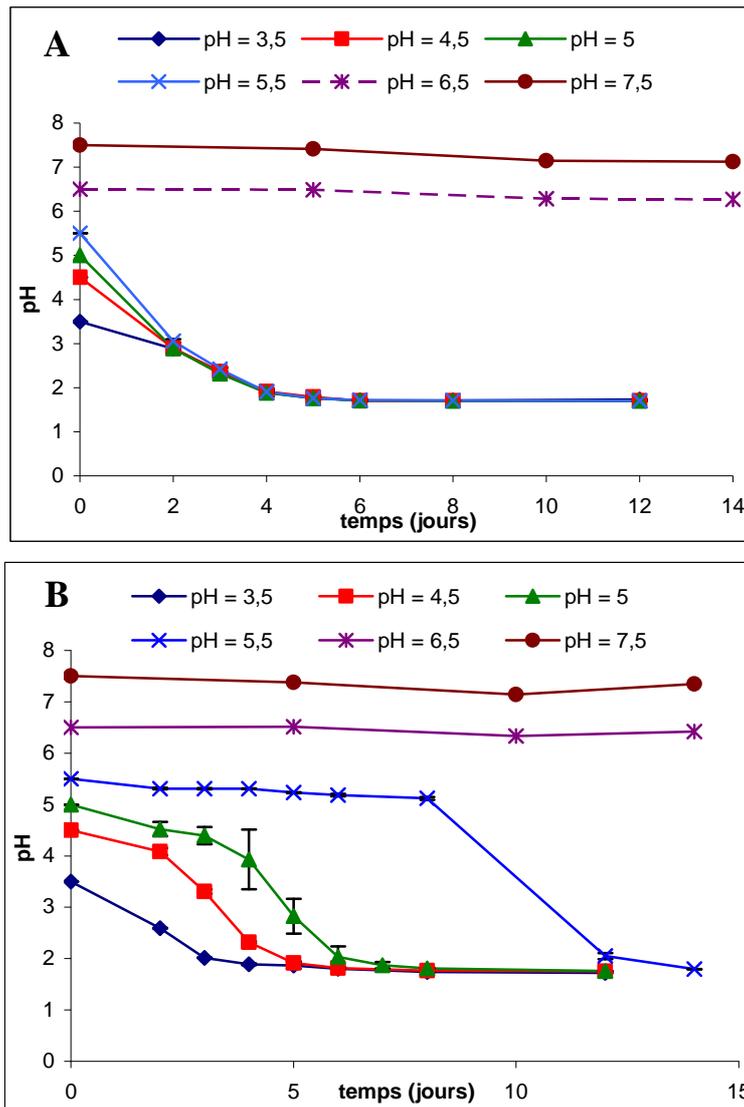


Figure 36 : Evolution du pH des milieux pendant la croissance bactérienne dans le milieu I (A) et le milieu II (B) à différents pH initiaux

L'évolution du pH pendant la croissance bactérienne dans le milieu II est différente de celle observée dans le milieu I. Pour des valeurs de pH comprises entre 3,5 et 5,5, une forte diminution du pH est observée après un temps de latence dont la durée est d'autant plus élevée que le pH initial est important (figure 36-B). Pour un pH initial de 5,5, le temps de latence est de l'ordre de 8 jours. Or, pendant cette période, aucune croissance bactérienne n'a été détectée par densité optique (figure 35-B). Ceci laisse présager que cet environnement tamponné a un effet ralentisseur de l'activité de *A. thiooxidans* ; cette période de latence correspondant à une phase d'adaptation de la bactérie au milieu moins favorable pour leur croissance. Néanmoins, après ce temps de latence, le pH diminue à une valeur inférieure à 2 ; ce pH final étant comparable à celui obtenu avec le milieu I.

2-2 Effet des milieux de culture de *A. thiooxidans* sur l'altération des mortiers

Comme nous souhaitons évaluer l'influence de l'activité bactérienne de *A. thiooxidans* sur la détérioration du mortier armé, il est important de vérifier que les constituants du milieu n'engendrent pas par eux-mêmes une altération des matériaux. D'autre part, l'utilisation de deux sources différentes de phosphore conduit à des milieux qui ont des pouvoirs tampon différents. Ceci peut être démontré en faisant un titrage acide base de la suspension bactérienne de *A. thiooxidans* en fin de phase exponentielle de croissance préalablement filtrée à 0,2 μm par une solution de soude à une concentration de 2 N.

La courbe de titrage du milieu I est similaire à une courbe acide fort / base forte avec un seul point d'équivalence à un pH de l'ordre de 7 (figure 37). En revanche, la courbe de titrage du milieu II est différente de celle obtenue avec le milieu I puisqu'on note la présence de deux points d'équivalence à pH égal à 4,5 et 8 et de trois zones tampons qui correspondent à la présence simultanée des couples $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$ (pH = $\text{pK}_{\text{a}1}$ = 2,1), $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ (pH = $\text{pK}_{\text{a}2}$ = 7,2) et $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ (pH = $\text{pK}_{\text{a}3}$ = 12).

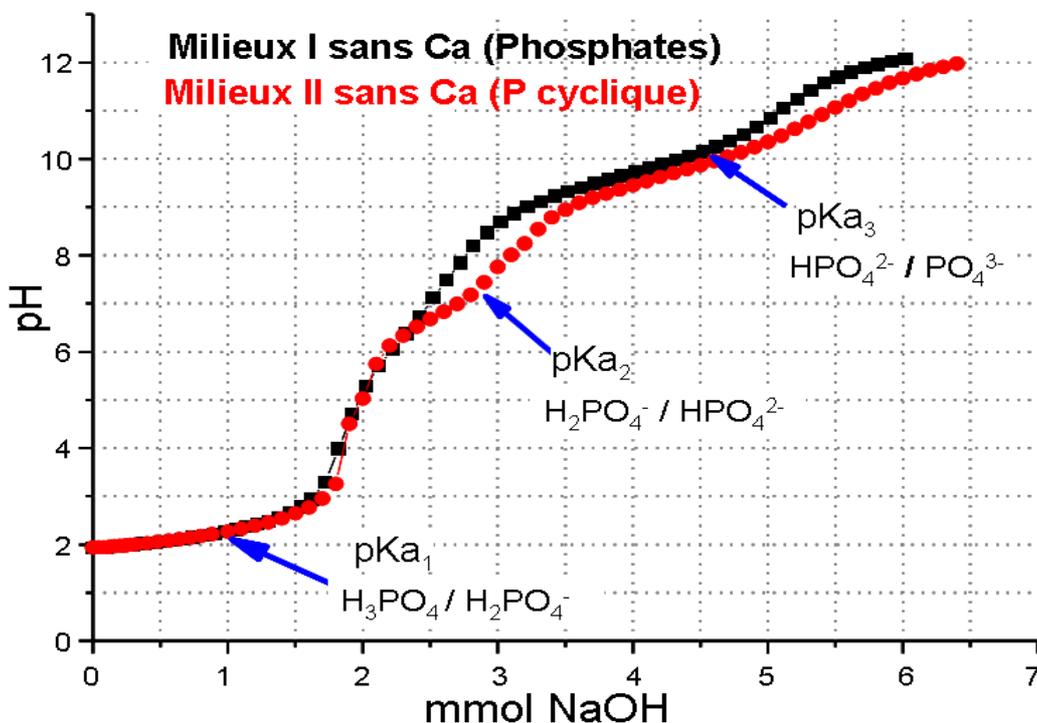


Figure 37 : Titration par de la soude (c = 2 N) de 100 mL d'une suspension bactérienne cultivée dans du milieu I ou II préalablement filtrées à 0,2 μm

D'après ces résultats, le milieu II présenterait un léger avantage par rapport au milieu I, celui de contrecarrer la remontée du pH entre 6,5 et 12 suite au pouvoir tampon des phosphates.

Toutefois, vis-à-vis de la croissance bactérienne dans un milieu à pH égal à 4,5 ou moins, les deux milieux ont le même comportement.

Afin d'estimer si les milieux de culture conduisent à une détérioration du mortier à partir des constituants de ces derniers et non pas de H_2SO_4 généré par les bactéries, des prismes 4x4x16 cm de mortiers curés pendant 28 jours ont été immergées à 30°C individuellement dans 750 mL de chacun des milieux testés ayant un pH initial de 4,5 (milieu I (P cyclique) et milieu II (P phosphates)) contenus dans un récipient fermé hermétiquement. Chaque récipient a été maintenu sous faible agitation. Le milieu a été renouvelé toutes les deux semaines pendant 18 semaines. A chaque renouvellement, la masse de chaque éprouvette ainsi que le pH ont été mesurés chaque semaine. L'expérience a été suivie 18 semaines.

Après 18 semaines d'incubation, aucune perte de masse n'a été détectée sur les mortiers testés (figure 38). En revanche, un faible gain de masse (environ 4 g) a été enregistré, plus spécifiquement pour le mortier à base de ciment alumineux. Celui-ci est quasiment linéaire au cours du temps et pourrait être dû à la poursuite de l'hydratation du ciment alumineux. Ces résultats indiquent que pour la durée de l'essai de biodétérioration (inférieure à 4 mois), il n'y aura pas d'altération significative des mortiers.

Le pH des milieux testés en contact avec le mortier augmente rapidement après chaque renouvellement (figure 39). Le pH maximal obtenu deux semaines après chaque renouvellement diminue pendant l'expérience, passant de 9 à environ 6,5 en 18 semaines pour tous les essais testés. Le milieu II (P phosphates) montre toutefois une plus faible augmentation du pH que le milieu I (P tricyclique) pour les deux types de mortier. Cette différence observée entre les deux milieux reste toutefois modeste.

Globalement, on peut considérer que les deux milieux ont le même comportement vis-à-vis du changement de pH.

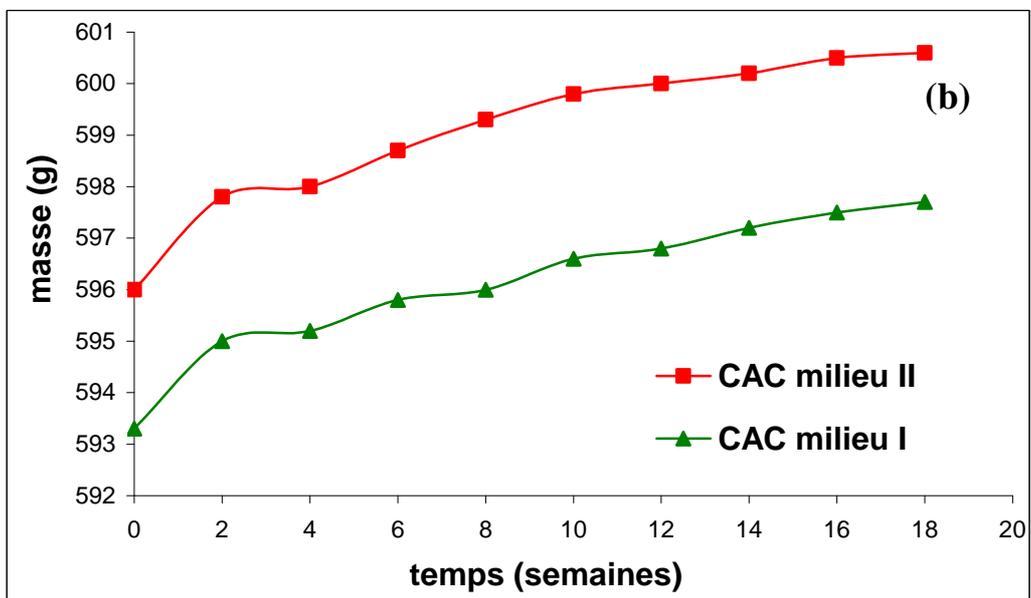
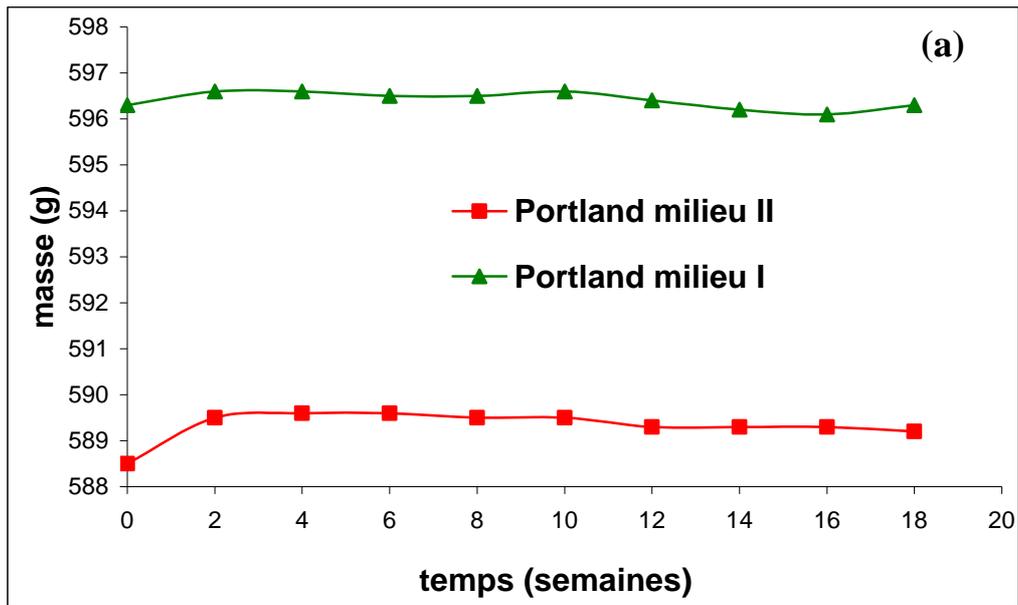


Figure 38 : Suivi de la variation de masse des mortiers en présence des différents milieux testés stériles à pH 4,5

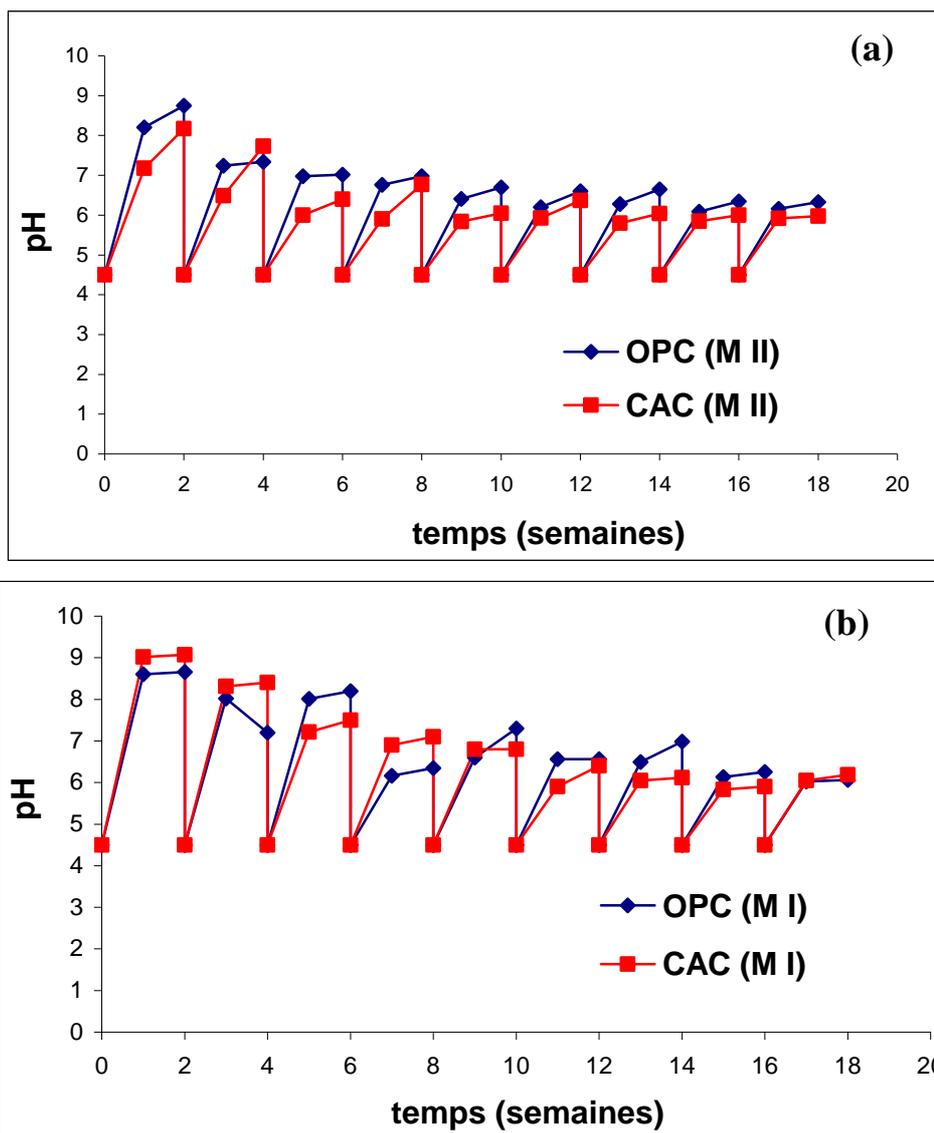


Figure 39 : suivi, au cours du temps, du pH des milieux stériles à pH 4,5 (I et II) en présence des deux types de mortier

On observe aussi l'apparition de précipités formés lors des premiers renouvellements et il existe des différences entre les deux milieux testés à ce niveau (figure 40). Pour le milieu I (P tricyclique), un précipité floconneux est observé dans le fond du récipient (figure 40-b). Celui-ci apparaît comme complètement amorphe par DRX. En revanche, pour le milieu II (P phosphate), quelques cristaux ont été observés à la surface des mortiers (figure 40-a). D'après des analyses DRX, ils sont constitués majoritairement d'hydroxyapatite, en raison de la présence d'ions phosphate dans le milieu et du relargage de calcium par le mortier. Ceci est en accord avec la faible solubilité de l'hydroxyapatite et sa précipitation à des valeurs de pH supérieures à 5 (Brown, 1999). Le phosphate tricyclique semble donc être plus efficace pour réduire la précipitation de l'hydroxyapatite à des pH élevés et en présence d'ions calcium, et pour éviter ainsi que le phosphore soit limitant de la croissance bactérienne.

Ces résultats montrent aussi que même après 5 mois, le pH est toujours trop élevé pour assurer une croissance optimale de *A. thiooxidans*, qui sont des bactéries acidophiles. Bien évidemment, ceci dépend du volume du mortier par rapport au volume de la solution. Toutefois, quel que soit le ratio V mortier / V solution, lorsque le pH du milieu est égal à 4,5, le système devient très sensible à des variations initiales de pH. C'est pour cela que nous avons décidé de réaliser les renouvellements par une suspension en fin de phase exponentielle de croissance (pH de l'ordre de 1,8) au lieu d'un milieu à pH de 4,5 inoculé par une aliquote de suspension bactérienne. De même, comme la taille de la population bactérienne en fin de phase exponentielle est maximale, ceci conduit à des activités bactériennes plus reproductibles entre chaque renouvellement. Pour rendre l'essai encore plus reproductible, les mortiers seront toujours prélixiviés pour obtenir un pH de surface voisin de 7.

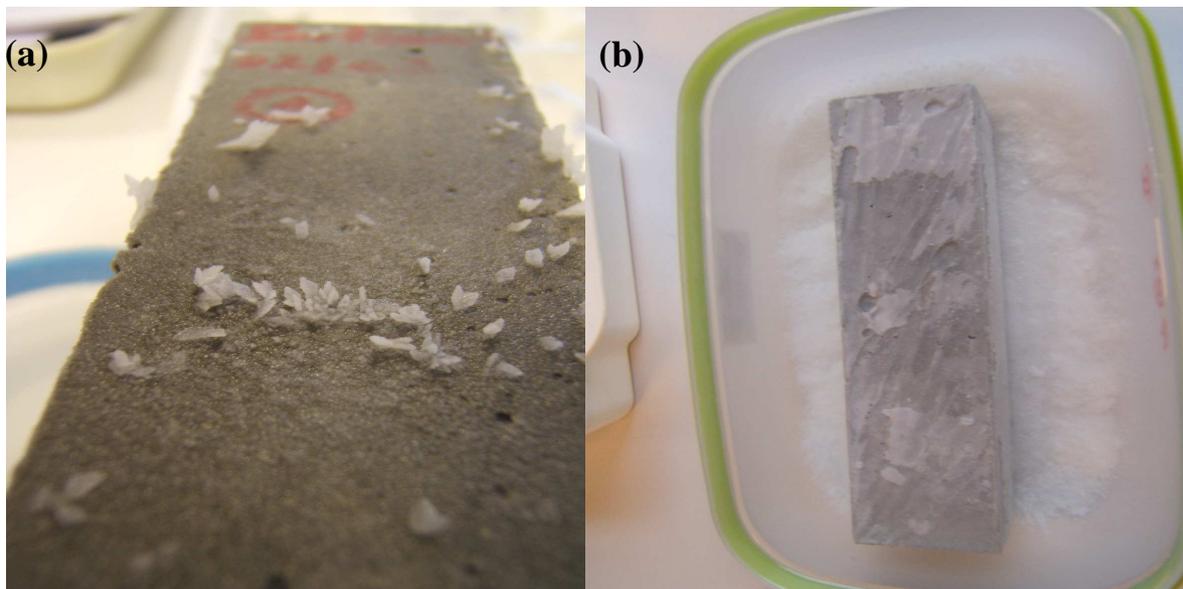


Figure 40 : (a) Cristaux formés sur les mortiers à base de ciment Portland mis en contact avec le milieu II (contenant des phosphates); (b) formation d'un dépôt dans le milieu I (contenant du phosphore tricyclique)

3 - Protocole expérimental de l'essai de biodétérioration de mortiers armés

La mise au point d'un milieu de culture adapté à l'essai de biodétérioration a également permis une meilleure définition du protocole expérimental notamment au niveau des renouvellements de la suspension bactérienne. Celle-ci doit intervenir quand l'un des deux paramètres suivants est atteint : d'une part si le pH de la suspension dépasse 5 et d'autre part après plus de 7 jours. En effet, on constate que la quantité de bactéries vivantes décroît fortement après 10 jours (figure 41). Comme les renouvellements sont réalisés par des suspensions

bactériennes en fin de phase exponentielle ayant 7 jours de croissance, le nombre de bactéries vivantes conduisant à générer de l'acide pendant les 7 jours suivants (7 à 14 jours) lors de l'essai de biolixiviation, reste encore conséquent. Il est à noter que le pH durant cette période, reste quasiment constant à un pH de 1,8. Ceci ne traduit pas une inactivité des bactéries à produire de l'acide puisque d'autres phénomènes acides-bases entrent probablement en jeu. En effet, il conviendra dans l'interprétation des résultats de différencier H₂SO₄ apporté par la suspension bactérienne en fin de phase exponentielle de l'acide généré par les bactéries entre deux renouvellements de la suspension.

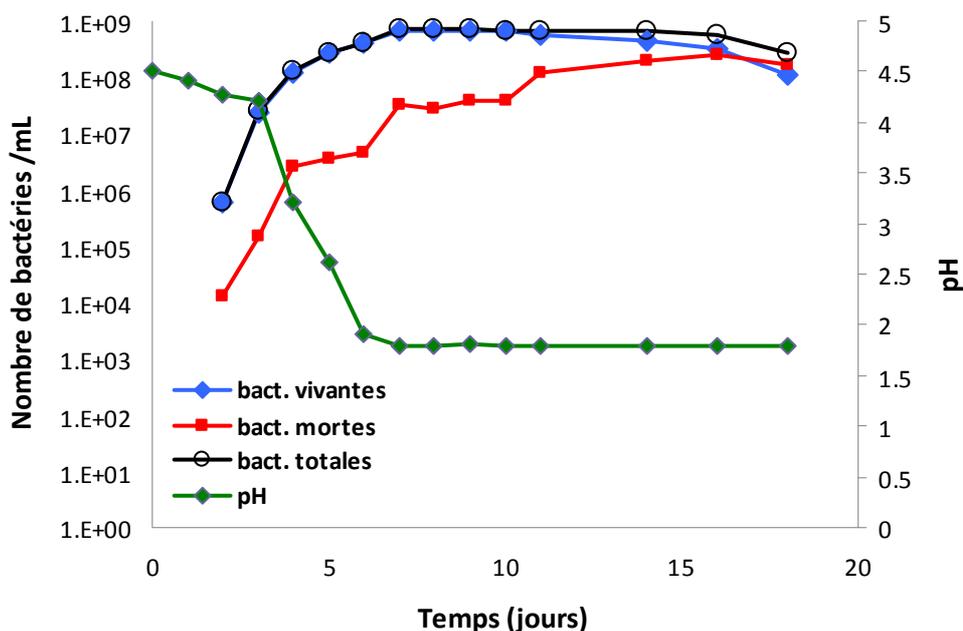


Figure 41 : Suivi du pH et de la taille de la population de *A. thiooxidans* (bactéries vivantes, mortes et totales) lors de la croissance bactérienne dans 600 mL de milieu II

3-1 Dispositif expérimental

Le dispositif utilisé pour l'essai de biolixiviation est basé sur un bioréacteur de 1 L de volume avec un fond plat permettant l'agitation de la suspension bactérienne par un barreau aimanté entraîné par un agitateur magnétique (figure 42). Au centre, l'échantillon de mortier armé est fixé par son armature à l'aide d'un joint en caoutchouc. Le mortier armé est immergé dans la suspension bactérienne, afin que l'attaque de l'échantillon soit homogène. Un robinet au fond du réacteur sert à l'évacuation du milieu réactionnel à chaque renouvellement. Les trois autres orifices du couvercle sont destinés :

- à l'aération de la suspension bactérienne,
- aux prélèvements et aux mesures de pH qui sont faits ponctuellement,

- à la mesure du potentiel de corrosion des armatures à l'aide d'une électrode de référence (calomel saturée) qui est faite en continu avec une acquisition par ordinateur.

Comme l'activité bactérienne est optimale à 30°C, le dispositif est placé dans une salle thermorégulée à 30°C.

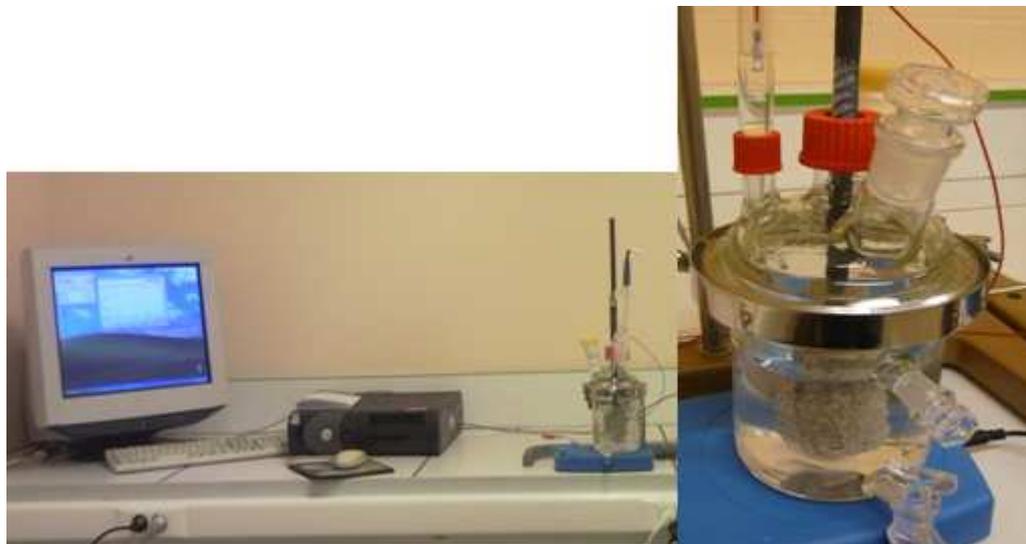


Figure 42 : Dispositif de l'essai de biodétérioration d'un mortier armé

3-2 Protocole expérimental

3-2-1 Préparation de la suspension bactérienne de *A. thiooxidans*

Les mortiers armés sont immergés dans 600 mL de suspension bactérienne en fin de phase exponentielle de croissance. Il convient donc de préparer 600 mL de suspension bactérienne à chaque renouvellement. Comme nous l'avons vu précédemment, le fait de réaliser une croissance bactérienne dans 600 mL, au lieu de 100 mL comme fait lors de la mise au point des milieux de culture, ne conduit pas à une modification de la cinétique de croissance (figure 41).

Un volume de 600 mL de milieu de culture est inoculé avec 50 mL de culture bactérienne fraîche en phase exponentielle de croissance. Une solution d'actidione (solution antifongique) est ajoutée aux suspensions bactériennes à une concentration de 0,1 mg/L avant le renouvellement, afin d'éviter une contamination fongique. Un comptage bactérien par épifluorescence est également réalisé pour contrôler l'inoculum avant chaque renouvellement.

Après 7 jours d'incubation, la suspension bactérienne, qui est en fin de phase exponentielle de croissance, contient 95% de bactéries vivantes (soit $7 \cdot 10^8$ bactéries / mL). Le pH, qui est mesuré pour chaque suspension bactérienne, est compris entre 1,8 et 2.

Comme nous ne connaissons pas à l'avance le temps entre deux renouvellements (seul le temps maximal de 7 jours est connu), il convient d'optimiser le volume mortier sur suspension pour éviter que le pH n'augmente trop vite au-dessus de 5. Deux rapports volumiques, 8 et 22, ont donc été testés. Ces derniers correspondent à des mortiers de 2,25 et 3,6 cm de diamètre respectivement sur une hauteur de 7 cm. Il convient donc de toujours disposer de suspensions bactériennes (en fin de phase exponentielle) prêtes à être utilisées pour un renouvellement ; ce qui génère un travail considérable. Il serait possible d'améliorer ce point en utilisant un bioréacteur produisant constamment des suspensions bactériennes en fin de phase exponentielle.

3-2-2 Préparation des mortiers armés

Les mortiers ont été coulés dans des éprouvettes cylindriques en plastique de diamètre interne de 2,25 cm ou 3,6 cm et de hauteur de 7 cm. Une armature d'acier, préalablement décapée (diamètre = 1 cm), est incorporée au centre de l'éprouvette cylindrique. Ainsi, l'armature sort du cylindre par l'une des faces. L'armature, qui dépasse du cylindre du mortier, est enrobée d'une gaine thermo-rétractable, pour éviter la corrosion de cette partie de l'armature.

Après 28 jours de cure dans de l'eau distillée à 20°C, les mortiers sont soumis à une prélixiviation jusqu'à ce que le pH de surface soit inférieur à 7. Dans les premiers essais, la prélixiviation est réalisée par de l'eau distillée. Ce type de prélixiviation a pour désavantage d'être d'une durée relativement longue (supérieure à une semaine) et de ne pas pouvoir doser les lixiviats au cours du temps. Ainsi, le protocole expérimental a été modifié, afin d'effectuer une prélixiviation avec une solution de HCl (pH=2) dans des conditions bien définies qui seront présentées au chapitre 5. Ceci permet d'accélérer la prélixiviation mais surtout de rendre possible l'analyse des lixiviats permettant ainsi d'établir un bilan de masse complet de l'essai.

3-2-3 Déroulement de l'essai de biolixiviation de mortiers armés

Dans le réacteur préalablement stérilisé, le mortier armé et la suspension bactérienne en fin de phase exponentielle y sont ajoutés tout comme les électrodes de suivi du potentiel de corrosion. Le pH est, quant à lui, suivi régulièrement, mais point par point, pour ne pas altérer l'électrode. La suspension bactérienne est renouvelée périodiquement selon une périodicité, qui dépend de deux critères : premièrement, quand le pH atteint des valeurs supérieures à 5, et, deuxièmement, après 7 jours si le pH reste plus faible que 5.

Lors de chaque renouvellement, la phase aqueuse collectée est analysée, afin d'établir un bilan de masse. Les teneurs en calcium, aluminium et silice sont déterminées par ICP. Les ions phosphate, thiosulfate et sulfate sont dosés par chromatographie ionique.

Nous n'avons pas fixé une durée de l'essai car cette dernière dépend de l'objectif recherché. Toutefois, la durée lors de nos essais n'a pas dépassé 5 mois ; ce qui s'est révélé être trop court pour induire une corrosion comme nous le verrons dans le chapitre 7.

Plusieurs variantes peuvent être faites lors des renouvellements comme le grattage de l'échantillon pour éliminer le biofilm formé à la surface des mortiers.

3-2-4 Analyses des mortiers armés à la fin de l'essai de biolixiviation de mortiers armés

A la fin de l'essai, une courbe « intensité – potentiel » de corrosion est établie à l'aide d'un potentiostat, afin d'étudier l'état de l'armature à la fin de l'expérimentation. Les mortiers sont ensuite préparés en fonction des objectifs fixés.

Pour les essais de compréhension, les mortiers ont été le moins possible modifiés avant l'observation : ils sont séchés pendant 4 h à 40°C. Ils sont ensuite imprégnés sous vide dans une résine et mis à 40°C pour accélérer la prise. L'échantillon est ensuite coupé transversalement à l'eau en plusieurs disques de 1 cm de hauteur. Ceci permet de conserver toutes les zones altérées du mortier, qui peuvent être engluées dans le biofilm. Les surfaces des coupes sont ensuite utilisées pour réaliser des essais simples permettant de déterminer l'épaisseur dégradée (test à la phénolphthaléine) et l'épaisseur de pénétration des chlorures (test au nitrate d'argent). D'autres sont polies puis métallisées au carbone avant d'effectuer les observations au MEB.

Dans le cadre d'une utilisation de l'essai comme test de performance, les échantillons ont été grattés pour mesurer la perte de masse, qui est un paramètre couramment utilisé pour déterminer l'intensité de l'attaque.

CHAPITRE 4 – Compréhension du phénomène de biodétérioration de mortiers armés par *A. thiooxidans*

1 - Introduction

Ce chapitre a pour objectif de mieux comprendre les mécanismes conduisant à la biodétérioration des mortiers armés par *A. thiooxidans* en utilisant l'essai de biodétérioration présenté au chapitre précédent. D'autre part, la reproductibilité de l'essai est aussi abordée en présentant les résultats de deux séries d'essai faites avec le milieu II. Un essai avec le milieu I permettra également d'évaluer l'effet du milieu sur la biodétérioration des mortiers armés en sachant que les deux milieux testés ne diffèrent que par la source de phosphore (phosphate ou phosphore tri-cyclique).

Lors de ces essais, des mortiers cylindriques (diamètre 3,6 cm ; hauteur 7 cm) préparés avec un E/C = 0,5 ont été utilisés. Le rapport volumétrique (volume du milieu réactionnel/volume de l'échantillon) est d'environ égal à 8. Les mortiers armés ont été prélixiviés à l'eau déminéralisée pour atteindre un pH = 7 avant le démarrage du test de biodétérioration. Durant la prélixiviation les éléments relargués n'ont pas été quantifiés ce qui ne permet pas de faire un bilan de matière complet.

Pour simplifier la lecture et la comparaison des résultats, toutes les données relatives à la corrosion ont été regroupées dans le chapitre 7.

2 - Première série d'essais sur des mortiers OPC et CAC avec le milieu II

2-1 Essai de biodétérioration du mortier armé OPC

2-1-1 Evolution de la composition de la phase aqueuse

L'expérience de biodétérioration du mortier armé à base du ciment Portland par *A. thiooxidans* montre une augmentation du pH après chaque renouvellement du milieu réactionnel (figure 43). En début d'expérimentation, le temps nécessaire à la remontée du pH est court, puis devient de plus en plus long au cours du temps. Il suffit d'un seul renouvellement pour rester dans une gamme de pH inférieure à 5,5 permettant la croissance de *A. thiooxidans*. Le pH reste rapidement inférieur à 3 et ne monte que très faiblement lors des derniers renouvellements.

Ainsi, notre premier paramètre conduisant au renouvellement de la suspension bactérienne basé, sur un pH maximal de 5, a bien été respecté dans ce premier essai. Ce n'est pas le cas pour notre second paramètre qui était d'avoir une durée maximale de 7 jours entre deux renouvellements. Toutefois, la fréquence de renouvellement est un paramètre important puisque l'augmentation du nombre de renouvellements conduit à augmenter l'intensité d'altération du mortier armé. Après les premiers renouvellements, la surface du mortier apparaît déjà plus rugueuse ; ce qui est un signe visible de son altération suite à la dissolution des phases. Après 25 jours, des grains de sable sont présents au fond du réacteur, indiquant que la pâte de ciment qui les liait a été dissoute.

Nombre de renouvellement	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Augmentation du pH (pH/j)	0,63	0,163	0,1	0,081	0,127	0,042	0,075	0,06	0,071	0,053

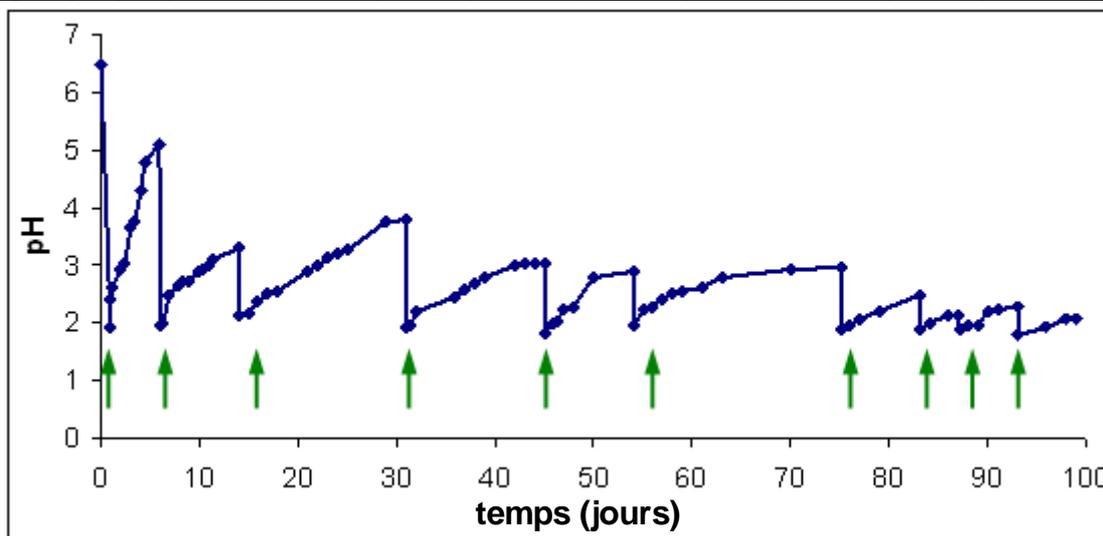


Figure 43 : Suivi du pH du milieu réactionnel en contact du mortier armé à base du ciment Portland durant le test de biodétérioration dans le milieu II (→ = renouvellement de la suspension bactérienne)

Parmi les ions contenus dans la suspension renouvelée, le calcium est toujours en quantité plus importante que la silice et l'alumine (figure 44). Ceci est cohérent avec les évolutions du pH sachant que les ions Ca^{2+} et OH^- sont les plus fortement relargués pour un mortier OPC. On remarque aussi que lorsque le pH reste inférieur à 3, la quantité d'ions relargués diminue.

Il est possible aussi de calculer une vitesse moyenne de relargage des éléments sur la durée de l'essai en dépit du fait que la durée entre chaque renouvellement n'est pas constante (figure 45). On constate que la vitesse moyenne de relargage diminue avec le temps de l'essai pour Ca et Si alors qu'elle reste quasi constante pour Al.

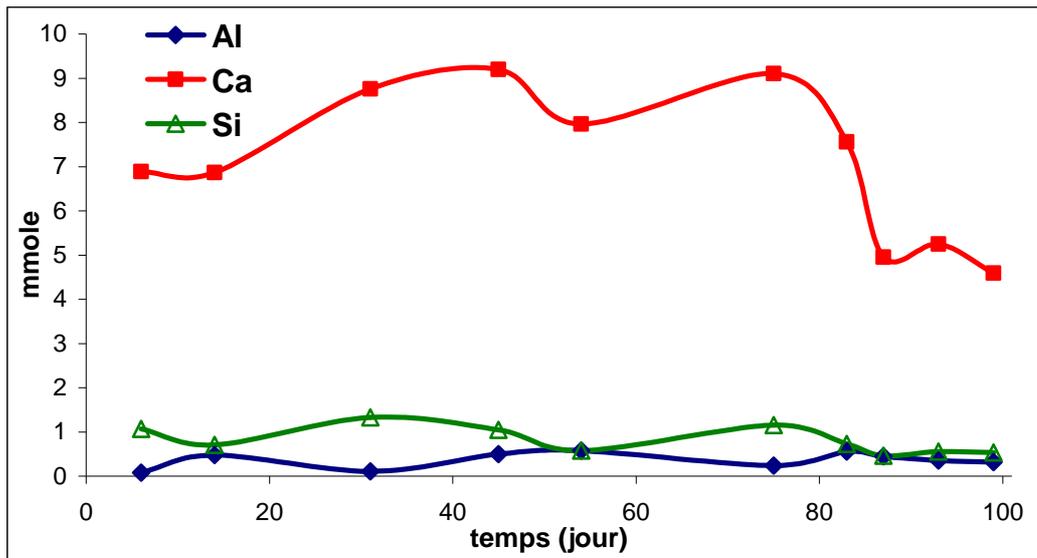


Figure 44 : Quantité des éléments relargués (Ca, Al, Si) par le mortier armé à base de ciment Portland, après chaque renouvellement de la suspension bactérienne

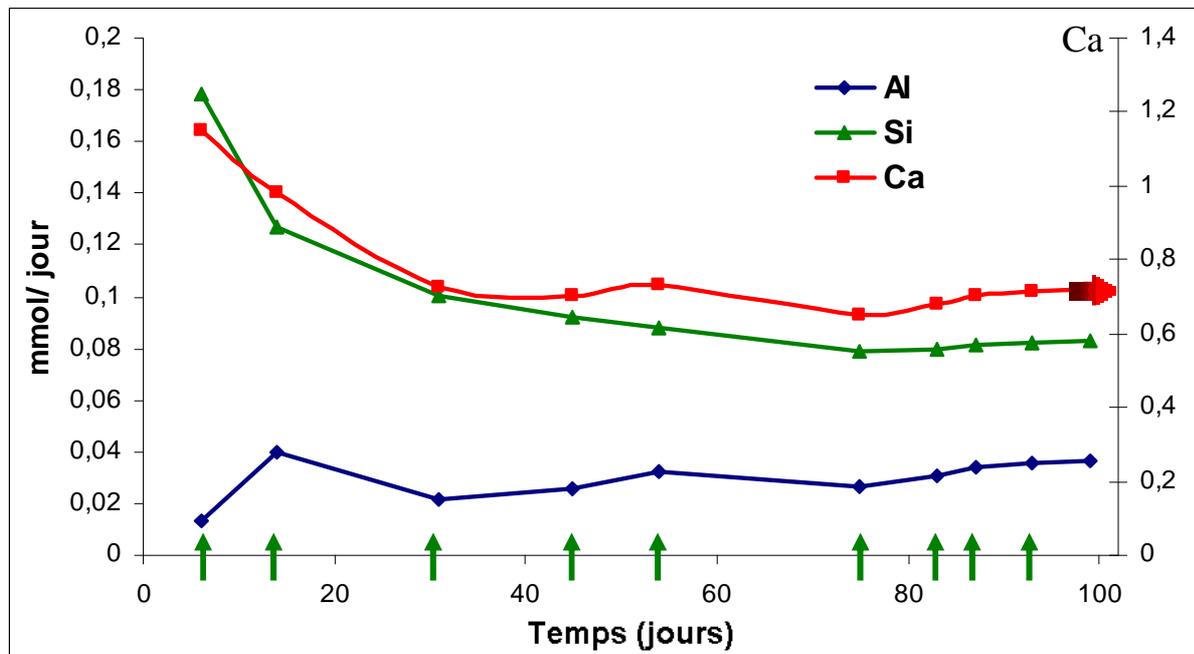


Figure 45 : Vitesse de relargage des éléments (Ca, Al, Si) à chaque renouvellement par le mortier à base de ciment Portland durant le test de biodétérioration (Ca étant représenté sur l'axe secondaire) (→ = renouvellement de la suspension bactérienne)

Si l'on considère le cumul des quantités relarguées (tableau 9), on constate que le ratio molaire Ca/Si passé en solution est de 8,7 alors que le rapport molaire Ca/ Si du ciment OPC est de 3,45. Ceci indique de façon indirecte qu'il existe des phases riches en silice peu solubles.

La fraction cumulée des éléments relargués représentée en fonction de la racine du temps ne donne pas une droite comme on aurait pu s'attendre en considérant que la diffusion est le phénomène majeur gouvernant la cinétique de relargage (Figure 46-A). Il semblerait qu'il y ait

deux régimes diffusionnels. Le second, plus rapide, correspond aux quatre derniers renouvellements. Ces derniers correspondent à des pH toujours inférieurs à 3, pouvant induire une plus grande vitesse de dissolution des phases en surface du mortier en contact direct avec la suspension. Il existerait donc un terme additionnel à la diffusion qui serait un terme réactionnel proportionnel au temps. Ainsi, si l'on trace la fraction cumulée des éléments relargués en fonction du temps, on ne trouve pas de proportionnalité sur la durée du test, mais uniquement sur les quatre derniers prélèvements (Figure 46-B).

Temps (jours)	quantité cumulée (mmole)		
	Al	Ca	Si
6	0,08	6,89	1,07
14	0,56	13,76	1,78
31	0,67	22,52	3,11
45	1,17	31,71	4,16
54	1,74	39,68	4,74
75	1,98	48,78	5,89
83	2,54	56,34	6,62
87	2,98	61,29	7,07
93	3,34	66,54	7,65
99	3,66	71,13	8,18

Tableau 9 : Quantité cumulée des éléments relargués au cours du test de biodétérioration.

Pour une comparaison des résultats de plusieurs essais, une représentation en fonction du temps ou de la racine du temps n'est pas adaptée puisque la fréquence des renouvellements varie entre chaque essai. Une représentation en fonction de la quantité d'ions H^+ ajoutés au milieu semble plus adaptée. Cette quantité d'ions H^+ ajoutée correspond aux ions H^+ apportés par la suspension à chaque renouvellement (pH=1,8) et aux ions H^+ générés par les bactéries entre chaque renouvellement. Cette dernière quantité d'ions H^+ est difficile à déterminer avec précision et nous apporterons des éléments de réponse de façon comparative sur ce point dans le chapitre 6. Ainsi, lors de la présentation des premiers résultats au niveau de ce chapitre, nous considérons uniquement la quantité d'ions H^+ apportée par la suspension bactérienne à chaque renouvellement en faisant l'hypothèse simplificatrice que la quantité d'ions H^+ générés par les bactéries entre chaque renouvellement est identique pour une même durée. Ceci est bien entendu une hypothèse simplifiée ne serait-ce que par l'effet du pH sur la croissance bactérienne.

La fraction cumulée des éléments relargués représentée en fonction des ions H^+ indique que la quantité de Al relarguée est quasi proportionnelle à la quantité d'ions H^+ ajoutée (figure 47-A). Cette proportionnalité est moins bien établie pour Ca et Si car à nouveau les quatre derniers

renouvellements ont un comportement particulier conduisant ici à un plus faible relargage. Ceci est en accord avec la présence de phases plus stables à des pH faibles et donc moins solubles à ces pH et qui nécessitent donc une plus grande quantité d'acide pour être dissoutes. L'évolution du rapport molaire Ca/Si à partir des fractions cumulées de Ca et Si augmente régulièrement au cours de l'essai, ce qui démontre bien que les phases contenant la silice sont difficiles à dissoudre (Figure 47-B)

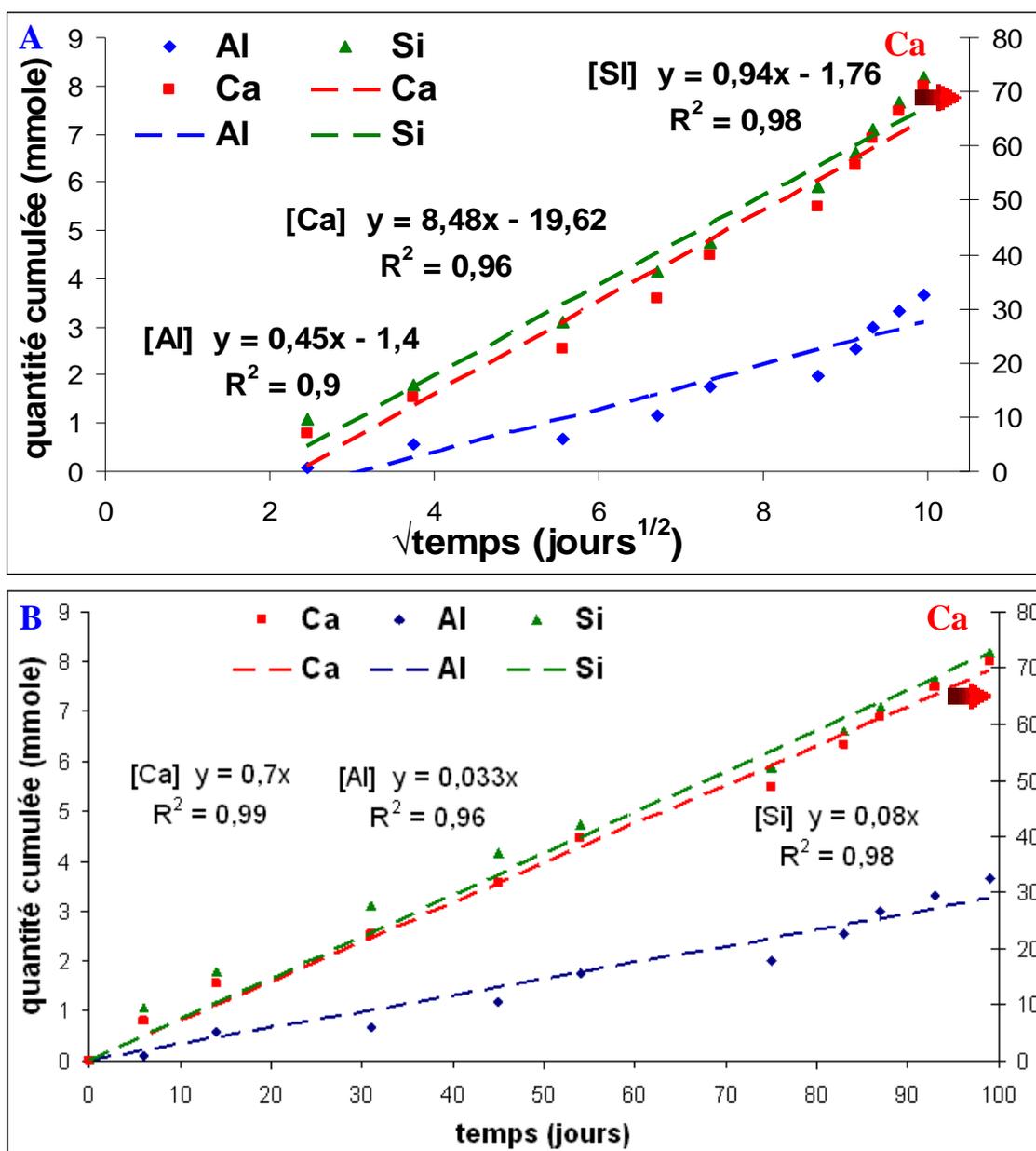


Figure 46 : Quantités cumulées de Ca, Si et Al relargués par le mortier OPC durant le test de biodétérioration en fonction de la racine carré du temps (A) et en fonction du temps (B) (le calcium étant représenté sur l'axe secondaire) ; les droites représentent les régressions linéaires des courbes

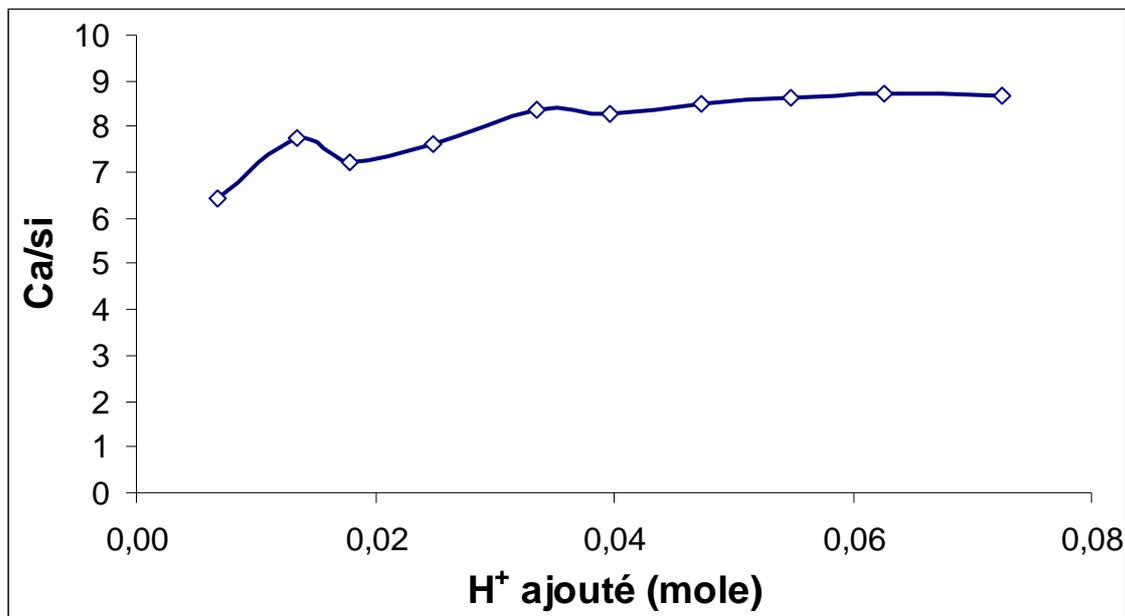
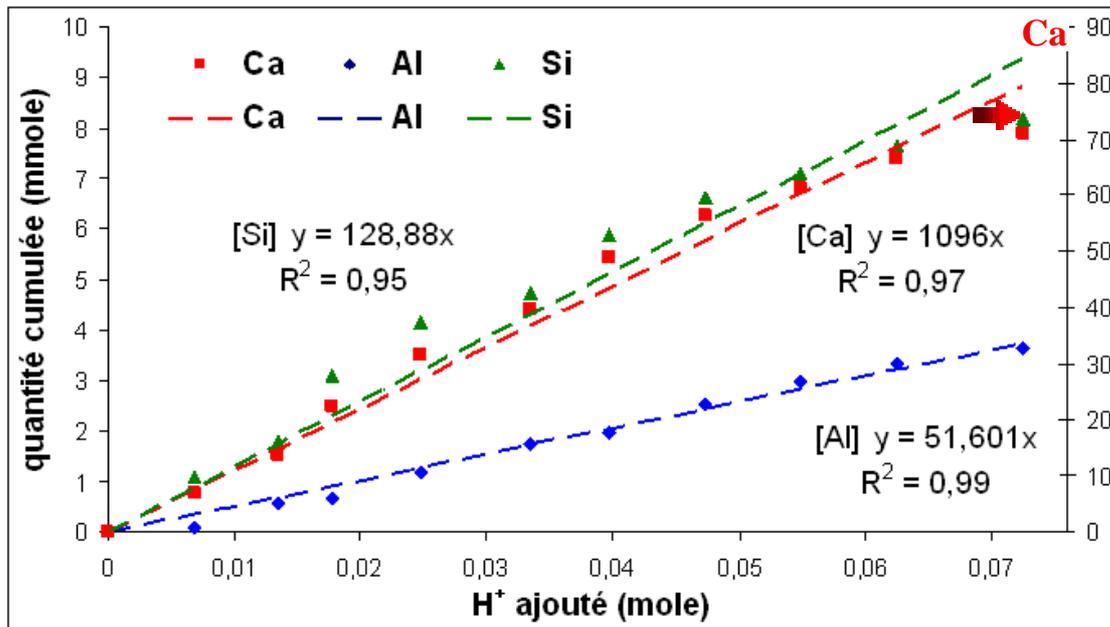


Figure 47 : Quantité cumulée des éléments Ca, Al, Si en fonction de la quantité d'ions H⁺ ajoutée à chaque renouvellement et ratio molaire Ca/Si calculé en fonction des quantités cumulées des éléments Ca et Si pour les mortiers armés OPC durant le test de biodétérioration (Le calcium étant représenté sur l'axe secondaire ; les droites représentant les régressions linéaires des courbes)

2-1-2 Observations de la microstructure à la fin de l'essai

A la fin du test de biodétérioration, la surface de l'échantillon de mortier armé OPC est complètement couverte par un biofilm assez hétérogène (figure 48).

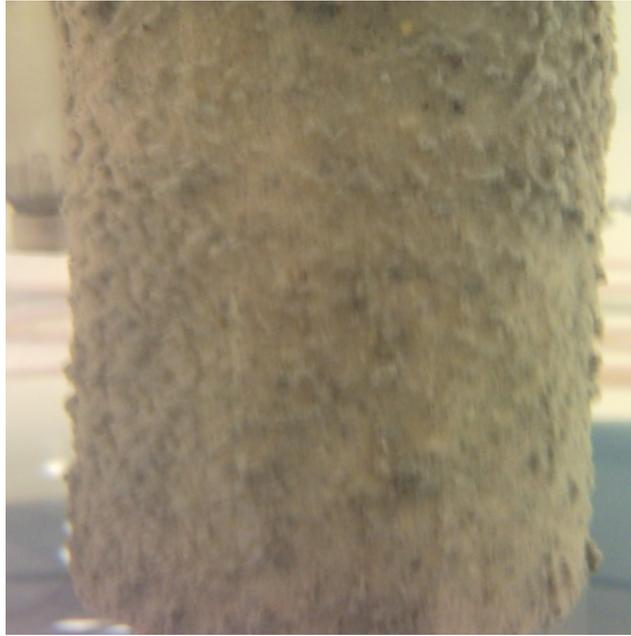


Figure 48 : Biofilm bactérien de *A. thiooxidans* formé sur la surface du mortier armé OPC

Afin de pouvoir étudier la détérioration de la microstructure du mortier armé en fin d'essai de biodétérioration, des coupes transversales des cylindres de mortiers ont été observées par MEB. Les observations indiquent la présence de trois zones bien limitées en allant de l'extérieur à l'intérieur du mortier (figure 49) :

- une zone endommagée très poreuse contenant encore des grains de sable, d'une épaisseur de 0,5 à 0,7 mm,
- une zone dégradée plus dense d'une épaisseur, qui varie entre 0,4 et 0,7 mm,
- une zone saine non altérée.

Les analyses EDS (figure 50) au niveau de l'interface entre la zone endommagée et la zone dégradée permettent de donner une composition chimique des deux phases mises en évidence par le contraste de phases :

1- la phase grise claire située strictement dans la zone dégradée, est constituée majoritairement de calcium et de soufre en proportion proche. Il s'agit certainement de gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) résultant d'une attaque chimique de la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) par les ions sulfate (SO_4^{2-}) et les ions H^+ provenant de l'acide sulfurique généré par l'activité bactérienne. La formation du gypse est une des formes d'attaque de la pâte de ciment par les sulfates. En revanche, cette phase disparaît complètement dans la partie endommagée. Ceci est certainement la conséquence d'un pH plus faible dans cette zone qui déstabilise le gypse.

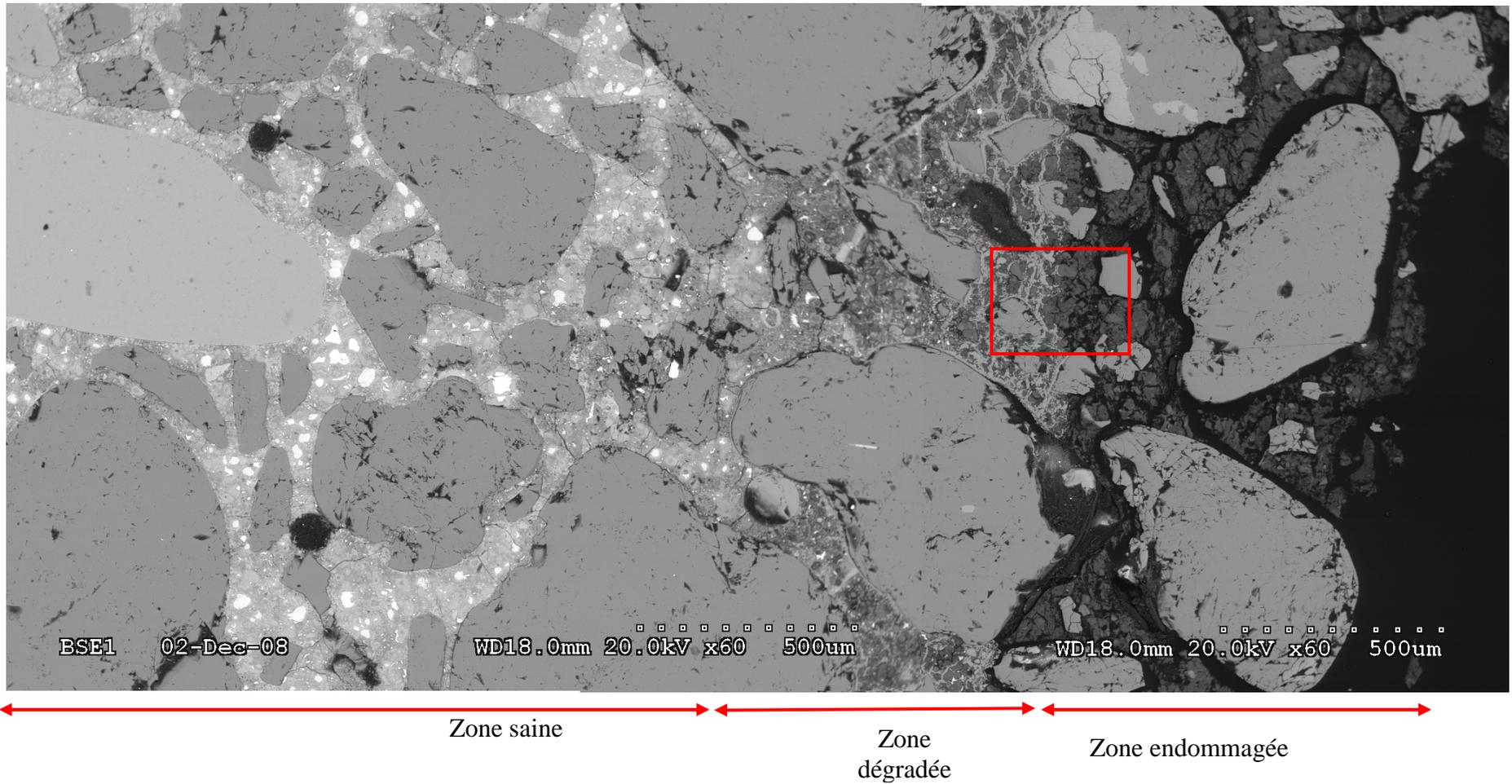


Figure 49 : observation au MEB du mortier armé OPC en fin d'essai de biodétérioration

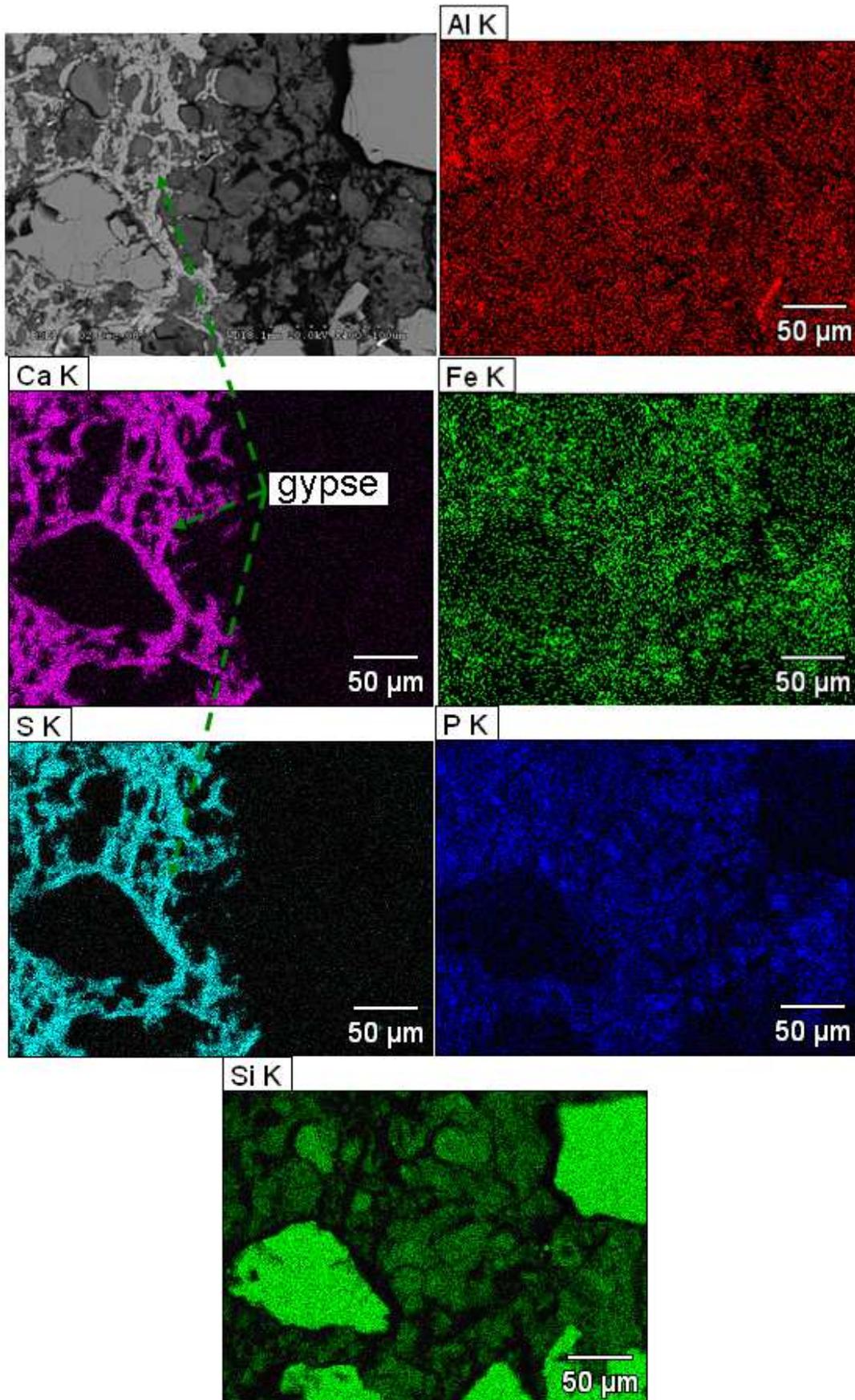


Figure 50 : Analyses EDS de l'interface zone endommagée / zone dégradée du mortier armé à base de ciment Portland (carré rouge sur figure 49)

2- la phase grise moyenne : cette phase se trouve à l'interface et dans toute la zone endommagée. Les analyses EDS montrent que cette phase est constituée principalement de Si, Al et P. Il s'agit certainement d'un mélange de gel de silice, de gel d'alumine et peut être d'un minéral de type AlPO_4 , comme par exemple la taranakite $((\text{K,Na})_3(\text{Al,Fe}^{3+})_5(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)_6 \cdot 18\text{H}_2\text{O})$. Toutes ces phases sont en effet peu solubles à des pH acides. Il convient aussi de noter qu'une partie du phosphore peut être sous d'autres formes dans le biofilm, ce dernier étant présent dans la zone endommagée. Il est à noter que le volume du biofilm a diminué lors du séchage des échantillons.

Pour compléter les cartographies, un profil de concentration des éléments Si, Ca, et Cl a été effectué au niveau de l'interface entre les zones endommagée et dégradée du mortier (figure 51). On constate la présence d'un front net délimité par une brusque chute des concentrations en calcium et soufre lorsqu'on passe dans la zone endommagée, confirmant la dissolution du gypse en contact de la suspension acide dans laquelle le gypse n'est pas stable.

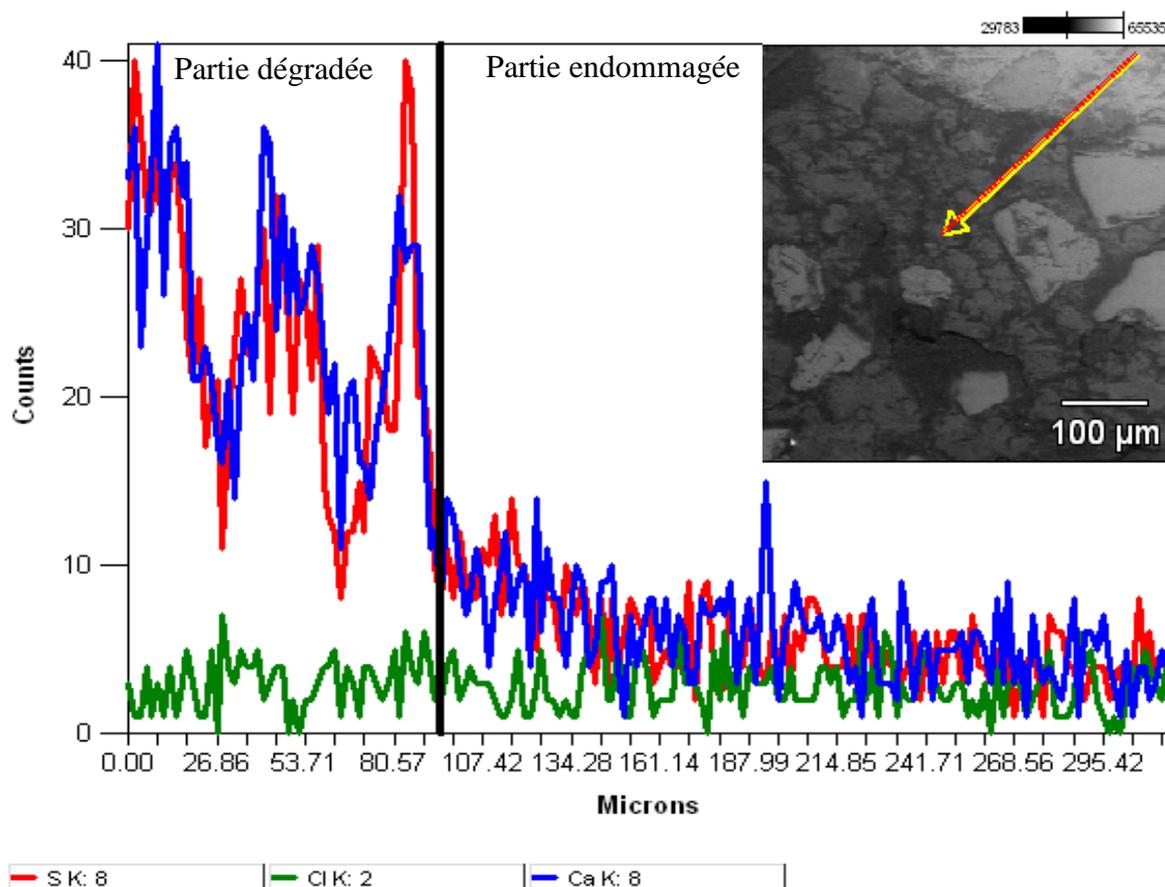


Figure 51 : Profil des éléments soufre, calcium, et chlore à l'interface des zones endommagées et dégradées du mortier armé OPC

La présence d'un gradient de soufre est également observée à l'intérieur de la matrice du mortier armé, puisque cet élément est plus concentré dans la zone dégradée que dans la zone saine. Dans le cas présent, l'épaisseur de la zone dégradée varie entre 500 et 700 microns (figure 52).

La concentration en Si augmente au niveau de la zone endommagée, signe que le système s'enrichit en silice (figure 52). Ceci confirme la présence de phases très peu solubles de type gel de silice.

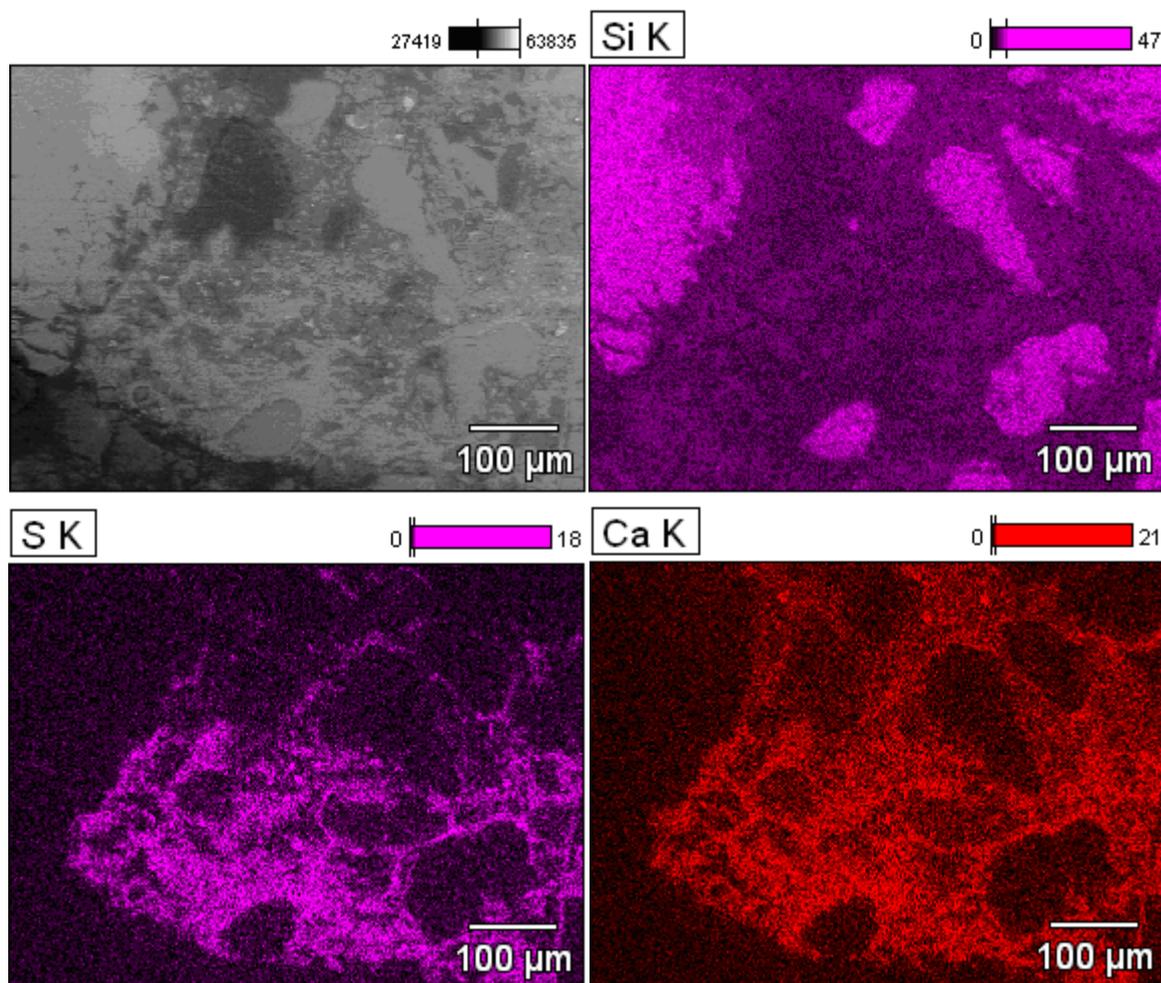
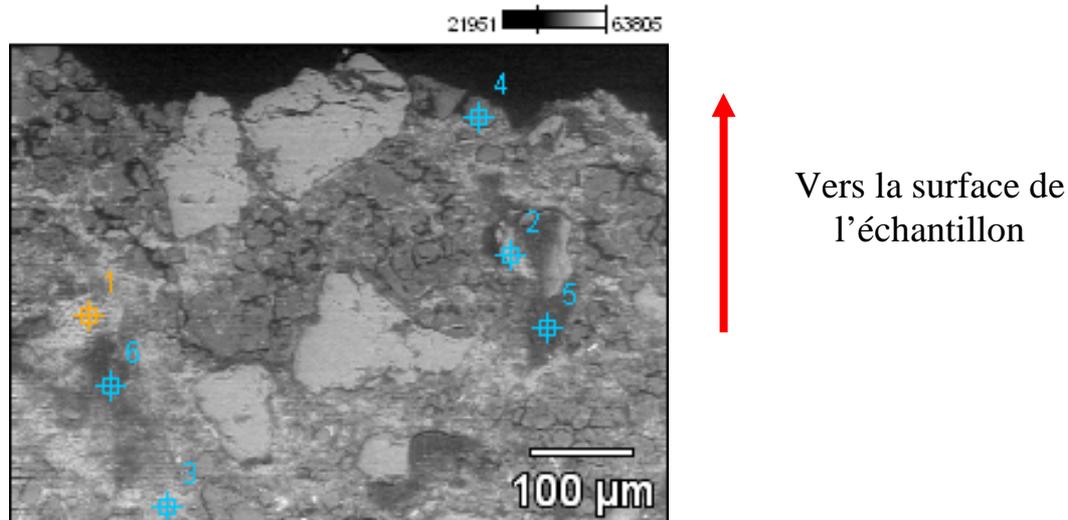


Figure 52 : Analyses EDS de l'interface des zones saine et dégradée du mortier armé OPC

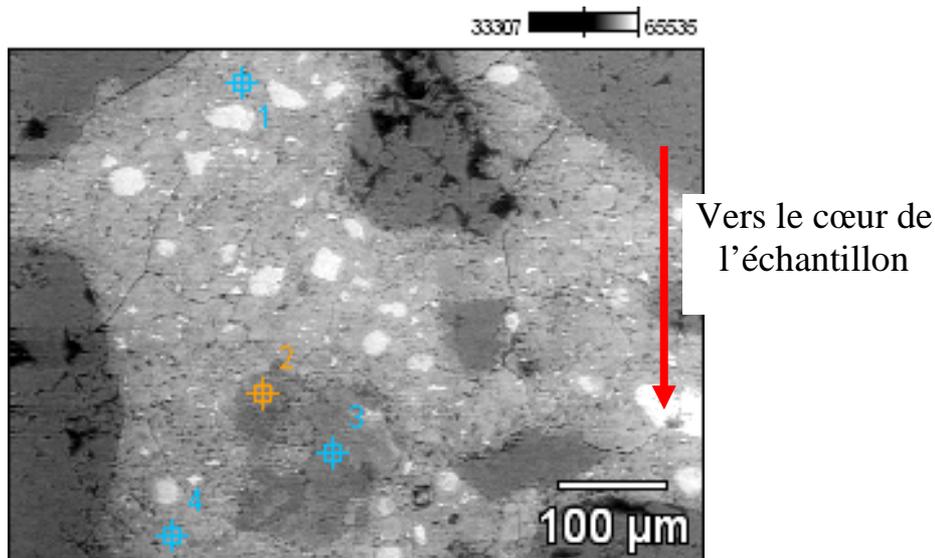
Afin d'affiner les résultats précédents, d'autres observations par des analyses EDS ponctuelles ont été effectuées dans la partie dégradée du mortier (figure 53).



% Atome	<i>Al-K</i>	<i>Si-K</i>	<i>P-K</i>	<i>S-K</i>	<i>Cl-K</i>	<i>K-K</i>	<i>Ca-K</i>	<i>Fe-K</i>
<i>pt1</i>	0.39	3.19		6.15		0.27	6.48	0.23
<i>pt2</i>	0.12	1.71		3.23		0.08	3.05	0.14
<i>pt3</i>	1.08	6.05	0.70	4.55		0.47	5.16	0.34
<i>pt4</i>	0.12	4.81	0.30	0.42	0.05	0.09	0.60	0.23
<i>pt5</i>	0.26	2.82	0.16	0.77	0.04	0.08	1.25	0.66
<i>pt6</i>	0.22	1.84	0.14	1.33	0.03	0.15	1.52	0.33

Figure 53 : Analyses EDS de différents points réalisés dans la zone dégradée du mortier armé OPC

D'après les résultats des analyses EDS de différents points dans la zone dégradée, on confirme la présence de gypse seule pour les points 1 à 3 ou la présence d'ettringite ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) pour les points 4 à 6 (figure 53). Ces résultats sont en accord avec ceux de (Rogers *et al.* 2003), qui ont observé que le soufre diffuse dans le mortier et réagit avec Ca et Al pour former du gypse et de l'ettringite dans la zone dégradée. De façon cohérente avec un mécanisme diffusif, la concentration en soufre devient de plus en plus faible en se déplaçant vers le cœur de l'échantillon, comme ceci est confirmé par l'analyse du cœur non altéré de l'échantillon (figure 54).



Atom %	<i>Mg-K</i>	<i>Al-K</i>	<i>Si-K</i>	<i>S-K</i>	<i>Cl-K</i>	<i>K-K</i>	<i>Ca-K</i>	<i>Fe-K</i>
<i>pt1</i>	0.12	0.43	7.51	0.92	0.49		9.36	0.23
<i>pt2</i>	0.22	3.88	9.90	0.33	0.31	1.05	4.29	0.28
<i>pt3</i>	0.50	3.85	9.82	0.25	0.27	1.13	3.54	0.66
<i>pt4</i>	0.29	0.56	16.37	1.24	1.14		18.76	0.52

Figure 54 : Analyses EDS d'une zone profonde du mortier armé OPC

D'une façon générale, les observations de la microstructure sont cohérentes avec les résultats des fractions cumulées lixiviées. Nous notons contrairement à la lixiviation par des solutions moins acides, la présence d'une épaisse zone endommagée très poreuse contenant, outre les grains de quartz insolubles, des gels de silice et d'alumine faiblement solubles. Ainsi, après un certain temps d'attaque et plus exactement une certaine quantité d'acide ajoutée, cette zone endommagée est certainement suffisamment conséquente pour que la dissolution des phases qu'elle contient induise une contribution supplémentaire à la diffusion, qui seule contrôle le relargage des éléments intervenant dans la zone dégradée. La zone dégradée correspond sans surprise à une zone ayant une attaque sulfatique sévère conduisant à la formation majoritaire de gypse et minoritaire d'ettringite.

2-2 Essais de biodétérioration du mortier armé à base du ciment alumineux (CAC)

2-2-1 Evolution de la composition de la phase aqueuse

Contrairement au mortier armé OPC, le mortier armé CAC n'a pas montré de fortes variations du pH après chaque renouvellement, puisqu'il ne dépasse pas la valeur de 3 durant la totalité du test (figure 55). A nouveau, la durée maximale de 7 jours entre deux

renouvellements n'a pas été respectée et l'essai a duré deux fois moins longtemps que pour le mortier OPC.

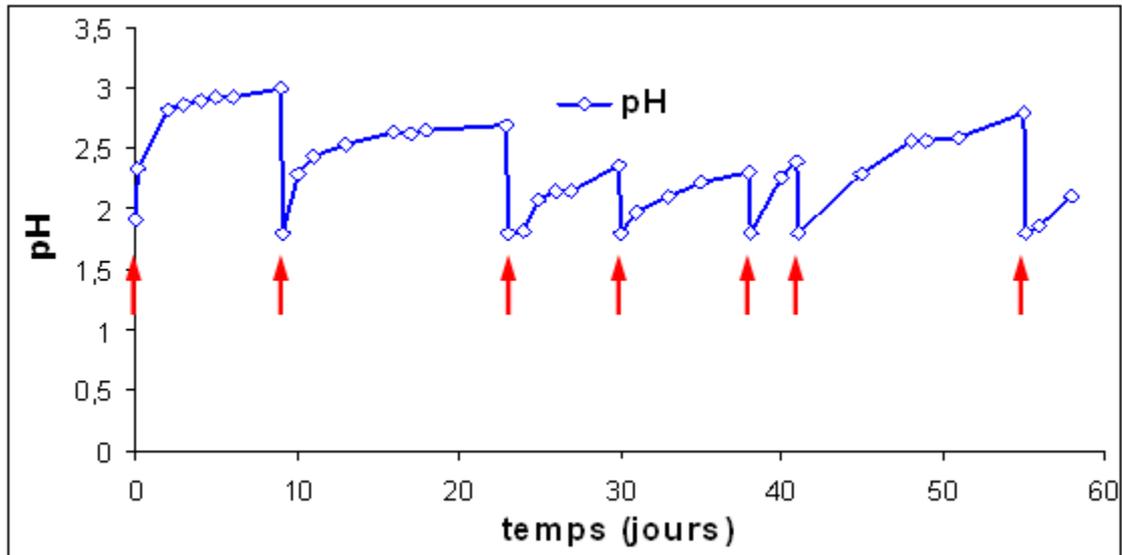


Figure 55 : Suivi du pH du milieu réactionnel en contact du mortier armé CAC durant l'essai de biodétérioration (→ = renouvellement de la suspension bactérienne)

Les quantités cumulées des éléments Ca et Si relargués en solution sont quasi proportionnelles à la racine du temps contrairement à Al qui nécessite d'attendre le second renouvellement pour observer cette proportionnalité (Figure 56 A). On peut donc supposer que la diffusion gouverne le relargage de ces éléments avec peut être la contribution de mécanisme réactionnel plus fonction du temps puisque la représentation des quantités cumulées en fonction du temps peut conduire aux mêmes conclusions que celles représentées en racine du temps.

Contrairement au cas du mortier armé OPC, nous ne notons pas un changement de régime du relargage des éléments à la fin de l'essai. Ceci peut s'expliquer par la durée de cet essai, qui est plus courte que celle de l'essai réalisé avec le mortier armé OPC. Toutefois, pareillement au mortier armé OPC, une diminution de l'intervalle de temps entre les renouvellements semble induire une augmentation de la vitesse de relargage des éléments.

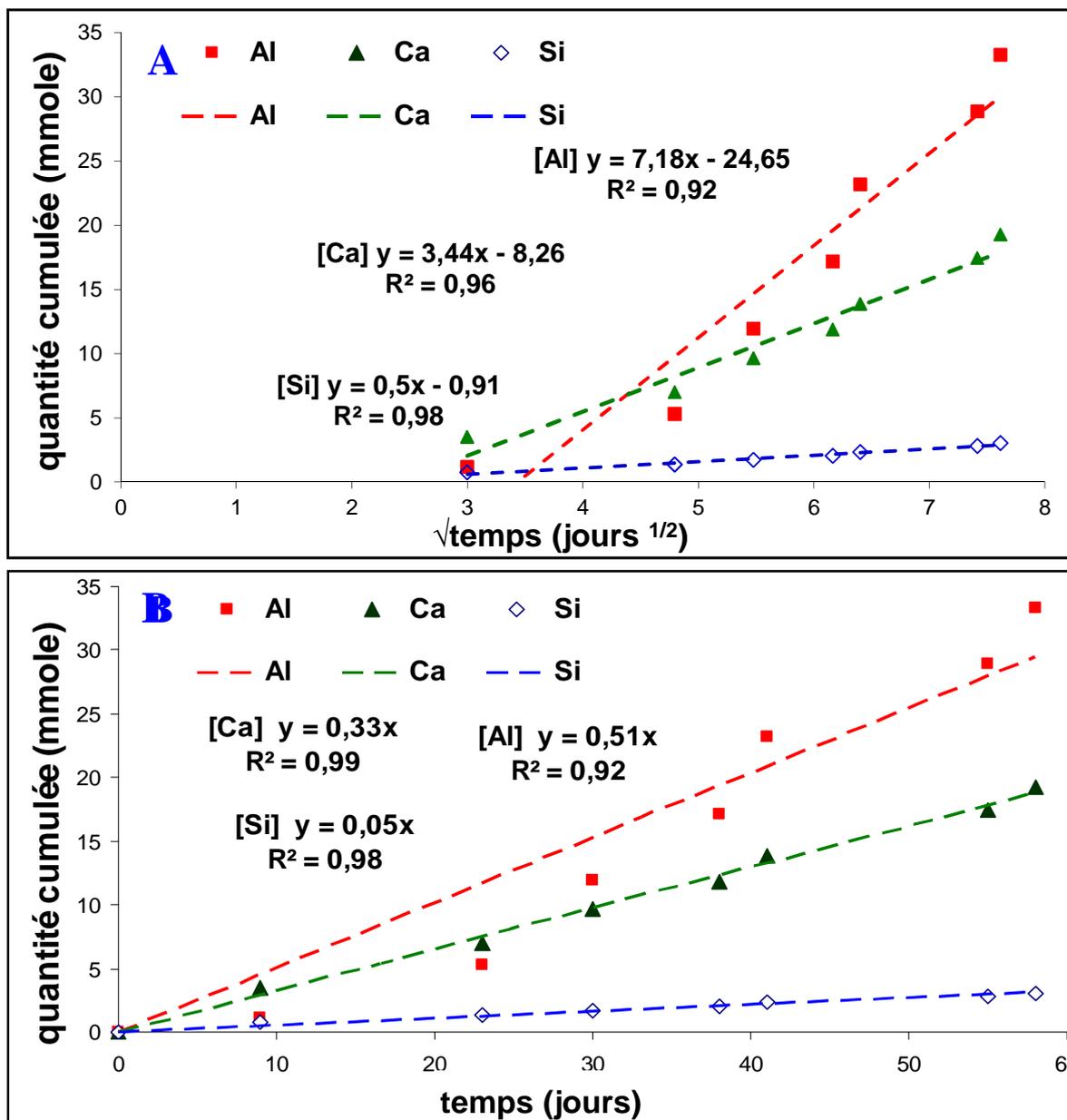


Figure 56 : quantité cumulée des éléments (Ca, Al, Si) relarguée par le mortier armé CAC durant le test de biodétérioration en fonction de la $\sqrt{\text{temps}}$ (A) et du temps (B) (les droites représentent les régressions linéaires des courbes)

La quantité cumulée des éléments Ca, Al, Si relargués par le mortier armé CAC est proportionnelle à la quantité cumulée d'ions H^+ surtout à partir du second renouvellement (figure 57-A). Il est intéressant de constater que comme pour le mortier armé OPC, le calcium passe plus vite en solution que Al et Si en début d'expérience. Toutefois, cette tendance s'inverse à des temps plus longs et le ratio final Ca/Al des éléments relargués est très proche de 0,69 ; ce qui correspond au ratio molaire Ca/Al du ciment CAC utilisé (figure 57-B). Ainsi, dans les conditions de pH du test, les phases contenant Ca, Al et Si sont complètement

dissoutes. Ceci est opposé au mortier armé OPC pour lequel le gel de silice n'est pas complètement dissous.

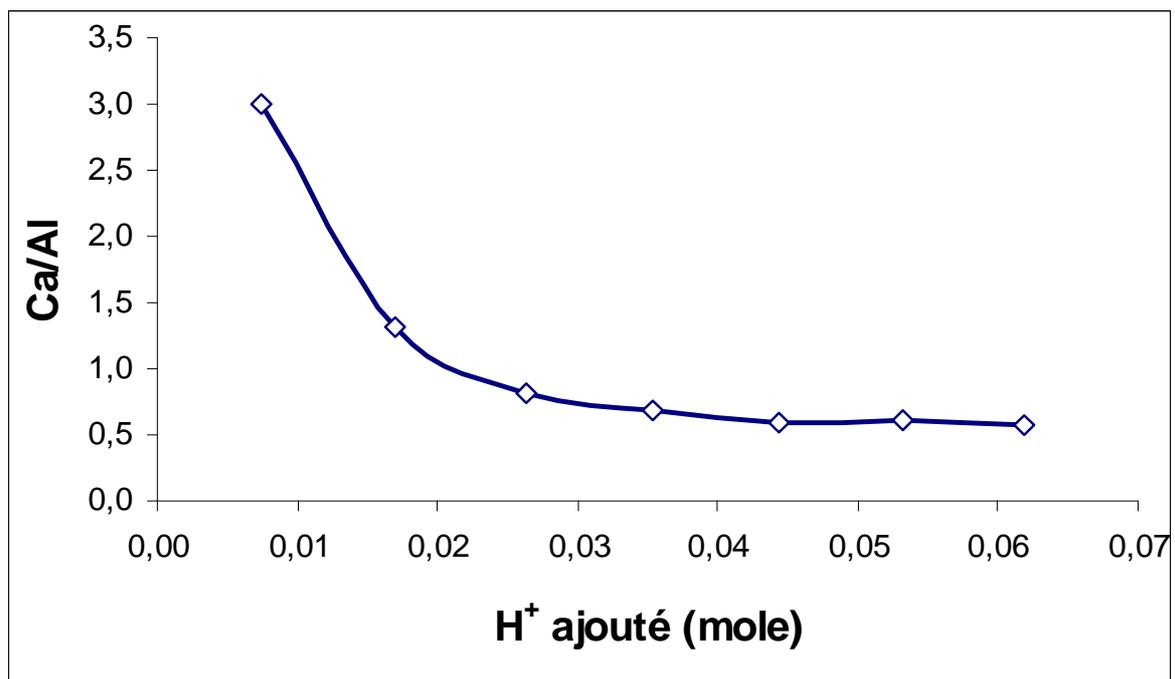
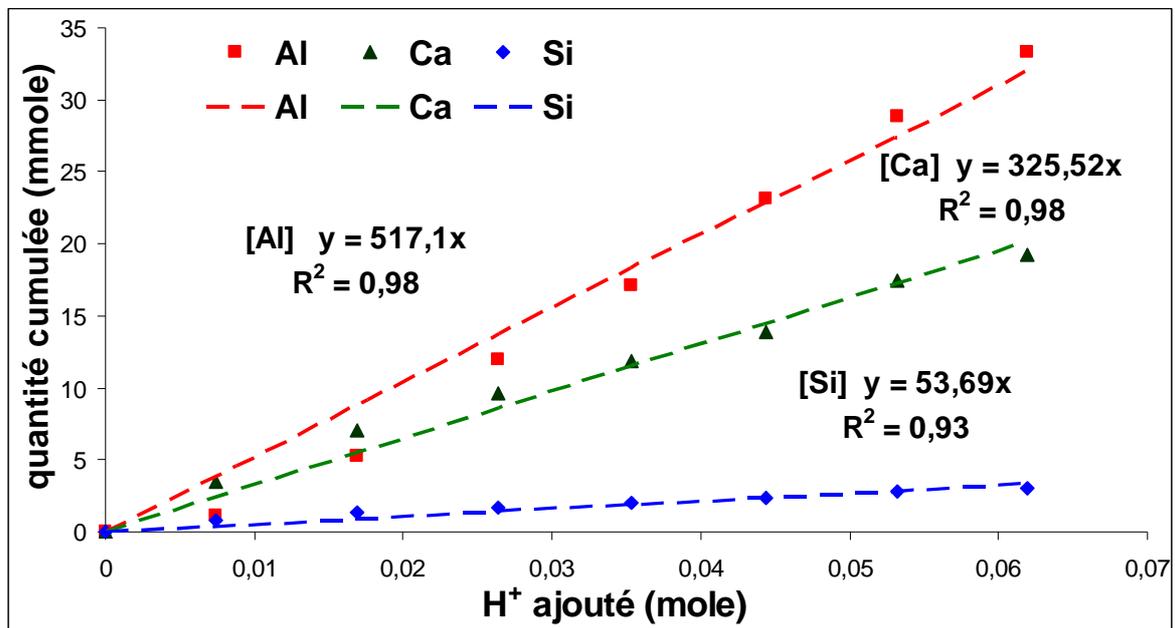


Figure 57 : quantité cumulée des éléments (Al, Ca, Si) du mortier armé CAC en fonction de la quantité d'ions H⁺ ajoutée à chaque renouvellement et ratio molaire Ca/Si calculé en fonction des quantités cumulées des éléments Ca et Si (Les droites représentant les régressions linéaires des courbes)

2-2-2 Observations de la microstructure à la fin de l'essai

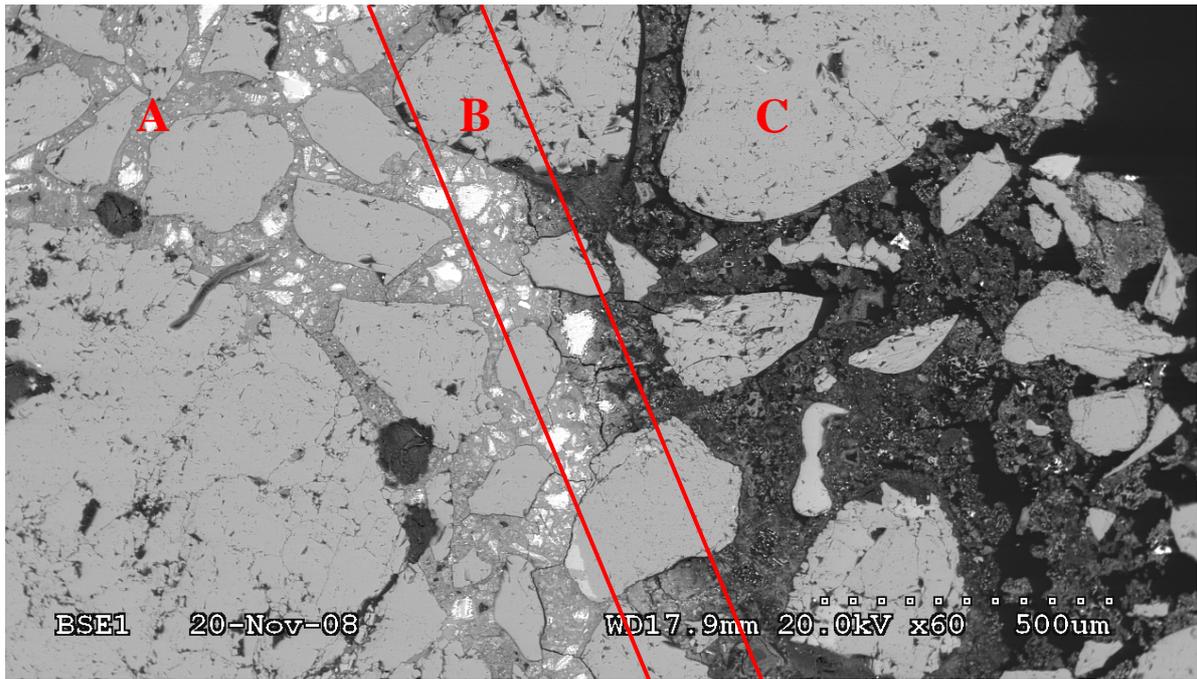
La figure 58 montre le biofilm bactérien de *A. thiooxidans* formé sur la surface du mortier armé CAC durant le test de biodétérioration. Ce dernier est également assez hétérogène.



Figure 58 : Biofilm bactérien de *A. thiooxidans* formé sur la surface du mortier armé CAC

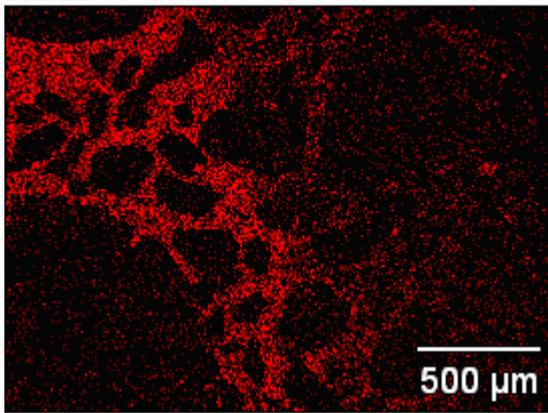
Comme pour le mortier OPC, les observations au MEB du mortier CAC ont montré trois zones de dégradation bien définies (figure 59) :

- une zone endommagée et très poreuse de 0,5 à 1 mm d'épaisseur où dominant trois éléments Si, Al et P : la silice est issue très majoritairement des grains de sable, l'aluminium est sous forme d'un gel d'alumine pouvant être associé au phosphore qui peut également provenir des cellules bactériennes contenues dans le biofilm.
- une zone dégradée ayant une faible épaisseur (50 μm à 100 μm), pour laquelle les analyses EDS indiquent la présence d'aluminium et de calcium (constituants majeurs du ciment alumineux), ainsi que de faibles concentrations en soufre. Cette zone intermédiaire est nettement plus fine que celle observée dans le cas du ciment Portland. A un faible grossissement ($\times 60$) le gradient de chlorures n'est pas observé contrairement à un grossissement plus élevé ($\times 400$), qui permet de définir les zones enrichies en chlorures suite à leur diffusion (figure 61). Ceci peut s'expliquer par le fait qu'à de faibles grossissements, la quantité de chlorures par rapport aux autres éléments est très faible ; d'où un nombre très faible de coups détectés.
- une zone saine (non attaquée) contenant les aluminates de calcium hydratés ou non.

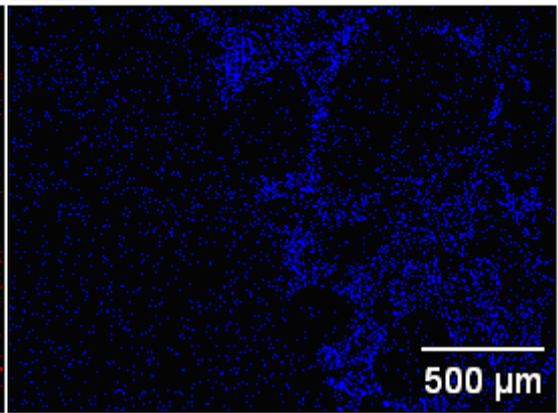


← Zone saine
Zone +/- dégradée
← Zone dégradée

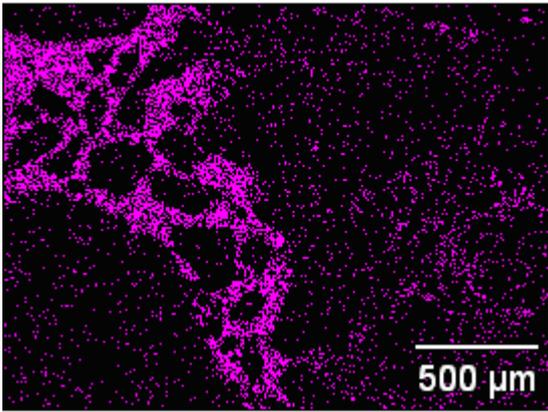
Al K



P K



Ca K



S K

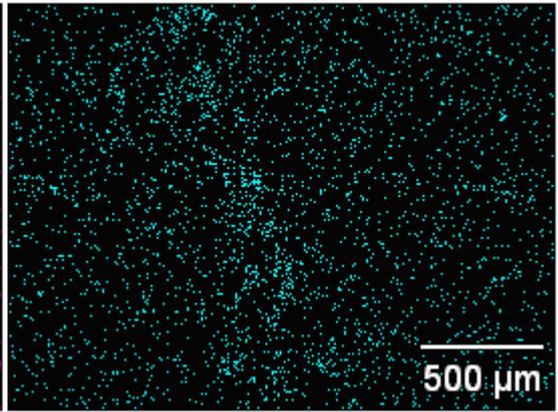


Figure 59 : Analyses par MEB-EDS (grandissement x 60) du mortier à base de ciment alumineux en fin d'essai de biodétérioration. Les trois zones sont définies par : A (zone saine), B (zone dégradée) et C (zone endommagée)

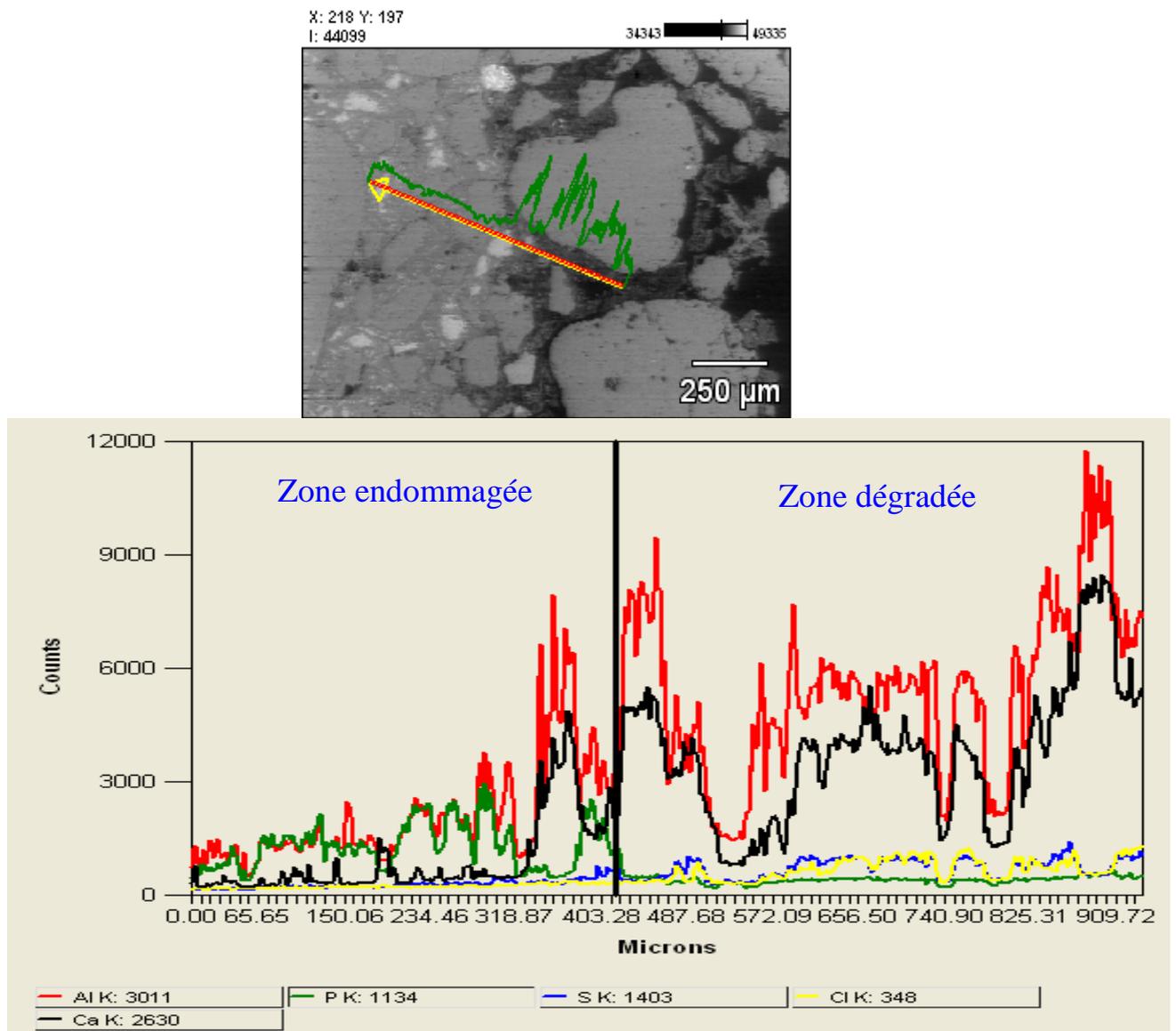


Figure 60 : Profil effectué sur l'interface zone endommagée – zone dégradée du mortier armé CAC

La ligne de profil confirme la présence du phosphore et de l'aluminium dans la partie endommagée (Figure 60). En revanche, à l'intérieur de l'échantillon (zone dégradée et zone saine), on remarque une augmentation de la teneur en calcium, en parallèle avec l'aluminium, signalant la présence d'aluminate de calcium hydraté ou non. On remarque aussi une légère augmentation du taux de chlore et de soufre dans la zone dégradée, signe de la diffusion de ces ions à partir de la suspension mais sur de très courtes épaisseurs. En passant à un plus grand grandissement (figure 61), nous constatons néanmoins que le chlore atteint des zones plus profondes que le soufre. Ceci est la conséquence d'une diffusion plus rapide des ions chlorure. En effet, la formation du monochloroaluminate de calcium hydraté requière des concentrations en chlorure plus fortes que celles en sulfate pour former de l'ettringite

(Xu 1997). Toutefois comme dans le cas du mortier OPC, les chlorures sont encore loin de l'armature en acier.

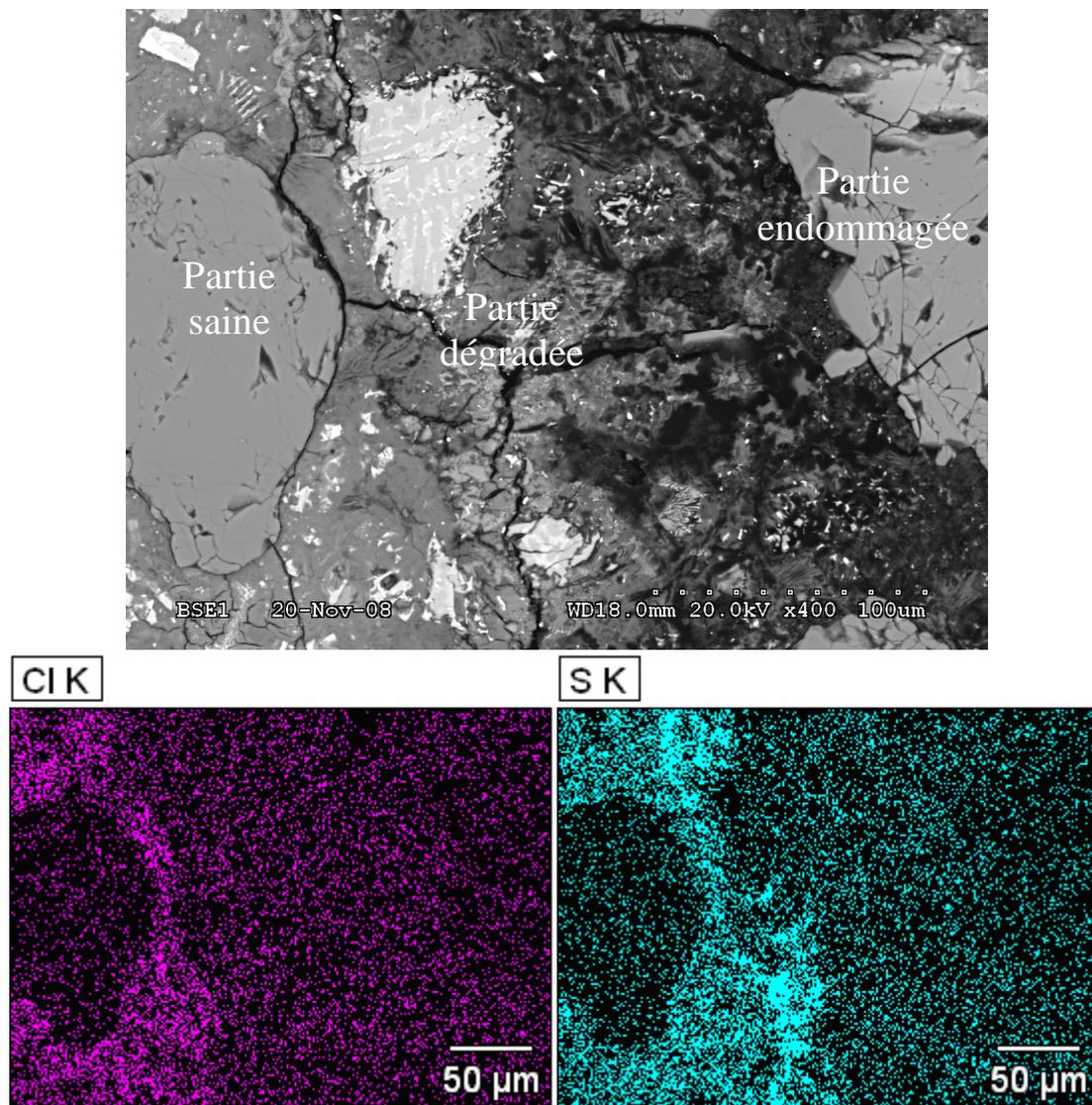
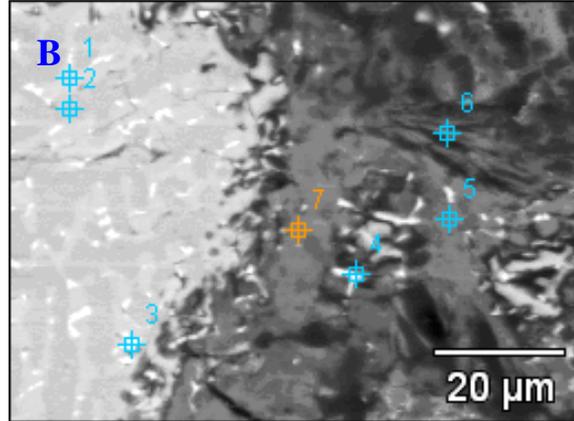
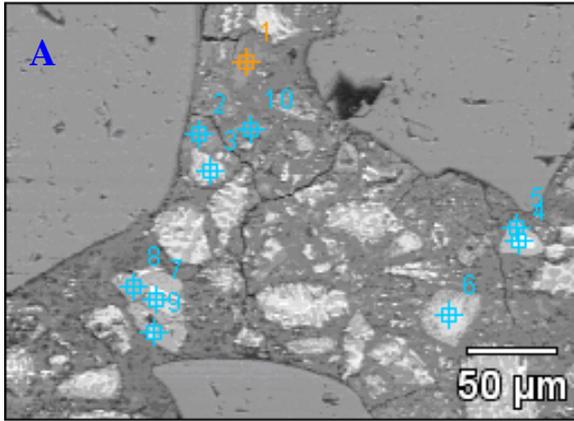


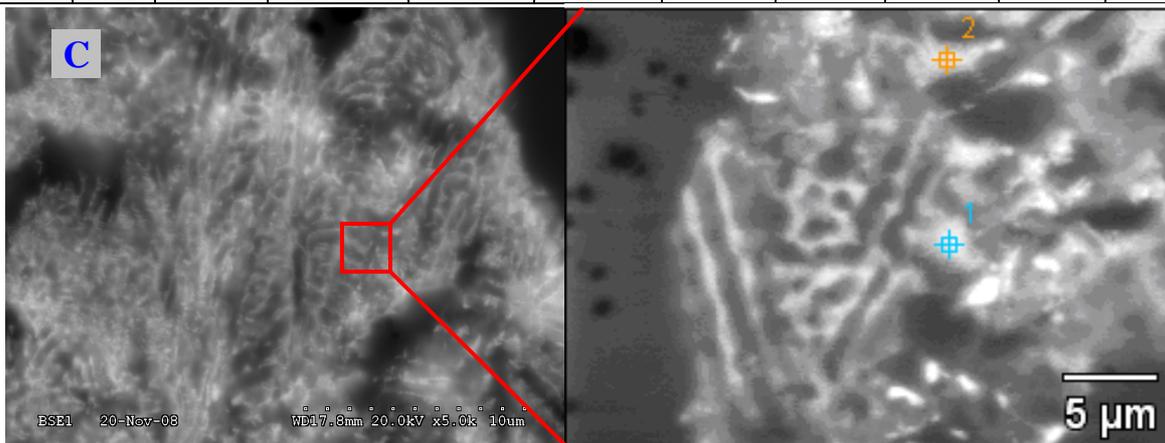
Figure 61 : Analyses MEB-EDS des la surface du mortier armé à base du ciment CAC (grandissement x 400)

Nous constatons aussi qu'avec de plus forts grossissements, il subsiste dans les trois zones des phases qui semblent être non altérées de couleurs très claires en imagerie par électrons rétrodiffusés (figures 62 A, B et C) : ces dernières contiennent Fe et Ti et correspondent donc au merwinite et aux phases contenant le titane, qui sont toutes deux quasi insolubles.



A		O-K	Al-K	Si-K	S-K	Cl-K	Ca-K	Ti-K	Fe-K
	pt1	66.88	15.88	0.41	0.15	0.81	15.78		0.10
	pt2	53.89	18.93	6.07		0.10	20.52	0.10	0.40
	pt3	45.20	29.33	2.64			21.22	0.60	0.76
	pt4	50.13	21.55	1.36	0.15		25.59	0.69	0.48
	pt5	57.56	14.96	2.48	0.63	0.04	22.28	1.16	0.73
	pt6	50.30	28.05	1.66			18.36	0.91	0.51
	pt7	44.12	35.18	0.29			20.13	0.04	0.23
	pt8	63.58	14.81	0.40			20.89		0.32
	pt9	48.19	20.12	4.47	0.24		25.54	0.38	1.04
pt10	68.09	16.10	2.77		0.28	12.60		0.16	

B		C-K	O-K	Al-K	Si-K	P-K	Cl-K	Ca-K	Ti-K	Fe-K
	pt1	17.38	39.73	17.55	5.65			17.79	1.14	0.70
	pt2	18.58	41.77	25.27	0.23			14.01		0.14
	pt3	28.91	18.99	13.14	2.38	0.30		21.76	10.10	3.35
	pt4	45.05	36.84	3.77	0.32	2.05	0.07	6.47	3.96	0.91
	pt5	52.00	23.59	8.26	0.12	12.14	0.21	0.23	0.76	1.40
	pt6	52.45	33.09	11.79	0.16	1.71	0.10	0.16	0.06	0.18
pt7	52.78	25.85	6.87	0.07	10.06	0.14	0.85	1.07	1.24	



C		Mg-K	Al-K	Si-K	P-K	S-K	Cl-K	Ca-K	Ti-K	Fe-K
	pt1	0.17	2.44	1.25	2.43	0.07	0.17	5.06	2.74	1.04
	pt2	0.14	2.12	1.56	1.60	0.04	0.14	4.64	2.25	0.79

Figure 62 : Analyse MEB-EDS du mortier CAC, (A) zone saine, (B) zone dégradée et (C) zone endommagée

Comme dans le cas du mortier OPC, les observations de la microstructure du mortier CAC sont cohérentes avec les résultats des fractions cumulées lixiviées. La zone endommagée est très conséquente. Par contre, la zone dégradée est toutefois de faible épaisseur ; ce qui indique que la vitesse de diffusion est guère plus rapide que les réactions de dissolution, qui sont prépondérantes dans la zone endommagée. Cette zone dégradée contient, comme dans le cas d'une attaque sulfatique classique, du gypse et de l'ettringite associé à AH_3 .

2-3 Synthèse des résultats de la première série d'essais

Le dispositif mis au point pour l'essai de biolixiviation des mortiers donne de bons résultats puisque les mortiers sont altérés et qu'il y a une activité bactérienne significative puisqu'un biofilm se forme autour du mortier et uniquement sur cette surface. Aucun biofilm n'est observé sur la surface en verre du réacteur.

Après chaque renouvellement, le pH du milieu réactionnel est plus élevé en présence du mortier armé OPC que du mortier CAC (Figure 63). Cela indique que la capacité de neutralisation du mortier OPC est plus grande que celle du mortier CAC. Ces résultats corroborent ceux obtenus par (Lamberet 2005), qui a montré que la perte de masse et la consommation d'ions H^+ diminuent avec l'augmentation du taux d'aluminate de calcium dans les mortiers ayant subi une attaque chimique acide par une solution d'acide sulfurique à pH de 3. Comme le pH devient vite inférieur à 4, l'attaque par H_2SO_4 conduit à une détérioration marquée des mortiers.

Les mortiers CAC et OPC présentent deux zones d'attaque : une zone endommagée très altérée et une zone intermédiaire appelée zone dégradée entre la zone endommagée et le cœur sain non altéré. Comme la minéralogie des pâtes des deux mortiers est différente, les zones altérées présentent des minéralogies différentes.

Zone endommagée :

OPC : gel de silice majoritaire, AH_3 associé ou non à P minoritaire

CAC : AH_3 associé ou non à P majoritaire, phases insolubles du ciment CAC et gel de silice minoritaires

Zone dégradée :

OPC : C-S-H décalcifié, ettringite et gypse

CAC : ettringite, gypse et AH_3 majoritaire et reliquat d'hydrogrenats ainsi que des phases insolubles du ciment CAC

Il semble également que les mécanismes qui contrôlent la cinétique de la détérioration des mortiers ne sont plus purement dus à des phénomènes diffusifs comme cela est généralement observé dans des solutions ayant des pH plus élevés. Il existe bien une partie des ions relargués par les phénomènes de diffusion dans la zone dégradée, mais il semble qu'une partie des ions relargués proviennent aussi de la dissolution des phases peu solubles de la zone endommagée dans laquelle la diffusion n'est certainement pas le phénomène limitant à la vue de sa grande porosité. De plus, le fait que la zone endommagée s'accroît au cours du temps au détriment de la zone dégradée (restant quasiment constante en épaisseur), conduit à penser que la part relative à la diffusion est de plus en plus faible au cours du temps. Ce phénomène est bien mis en évidence pour le mortier CAC dont l'épaisseur de la zone dégradée est très faible. De plus, le ratio molaire Ca/Al calculé à partir des concentrations cumulées devient au cours du temps proche du ratio Ca / Al du ciment CAC.

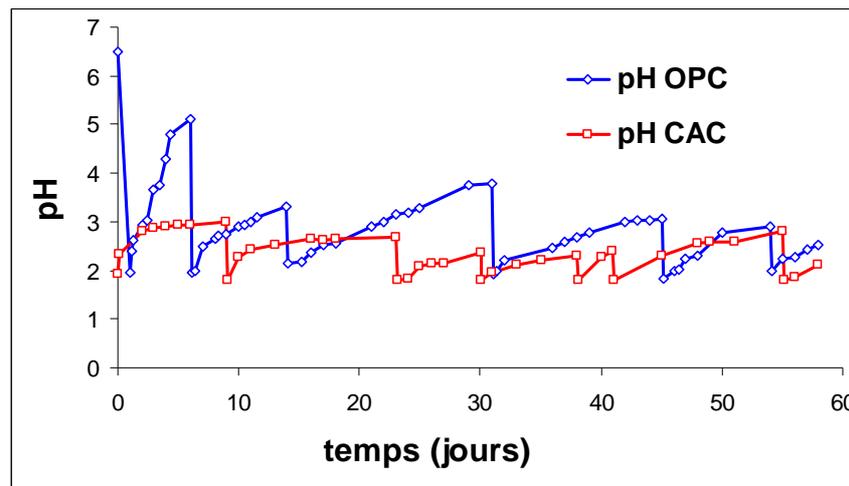


Figure 63 : Suivi du pH du milieu réactionnel en contact des deux mortiers armés (OPC et CAC)

Deux méthodes sont possibles pour déterminer le taux de détérioration des mortiers. La première méthode consiste à utiliser les quantités cumulées des éléments relargués en fonction de la quantité d'ions H^+ ajoutée. Nous constatons en effet des différences marquées entre mortiers OPC et CAC (Figure 64). Toutefois, la quantité relarguée d'un élément dépend d'une part de sa quantité dans le ciment et d'autre part de la solubilité des phases qui contiennent l'élément en question. Ainsi en fonction de l'élément considéré, le mortier OPC ou le mortier CAC sont considérés comme plus résistant. Il est donc nécessaire de considérer l'ensemble des éléments (ici Ca, Si et Al) en normalisant ces derniers par rapport à leur quantité dans le ciment correspondant tout en rapportant les résultats à la même quantité d'ions H^+ pour

obtenir un indice d'attaque significatif (tableau 10). Pour la première série d'essai, il ressort clairement de part cet indice que le mortier CAC est plus résistant que le mortier OPC dans les conditions de ce test.

La seconde méthode consiste à observer la microstructure, afin de déterminer l'épaisseur des zones altérées par différentes techniques des plus simples comme le test à la phénolphthaléine aux plus compliquées comme des observations sous MEB. Ceci requière d'avoir des échantillons ayant subi la même attaque (ce qui n'est pas forcément un temps équivalent mais une quantité d'ions H^+ ajoutée équivalente), sachant qu'une même épaisseur dégradée n'est pas forcément équivalente d'une même détérioration. En effet, si par exemple, 75% des phases sont dissoutes dans une zone, cela équivaut à une attaque plus forte qu'une zone de même épaisseur où seulement 50% des phases sont dégradées. Nous nous efforcerons de développer ce point dans la partie suivante pour définir le meilleur critère d'attaque.

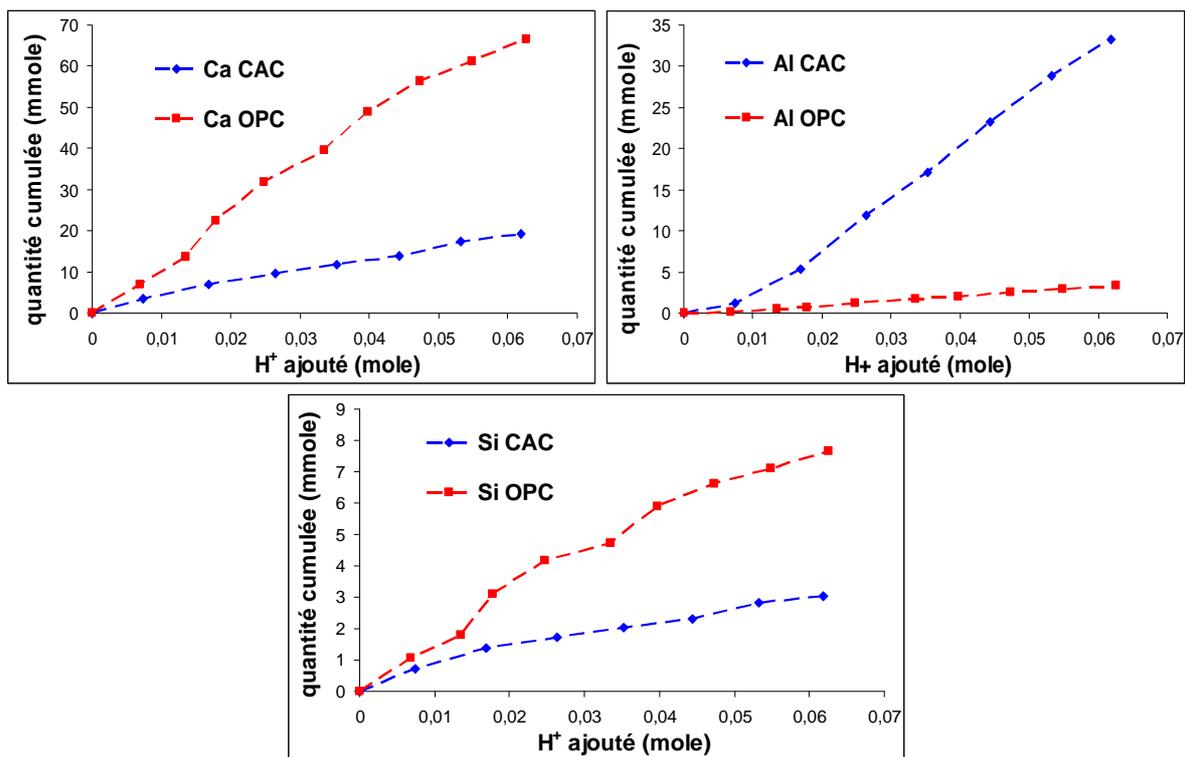


Figure 64 : Comparaison des quantités cumulées lixiviées des éléments (Al, Ca, Si) des deux types de mortier armé OPC et CAC en fonction de la quantité d'ions H^+ ajoutée

	relargage (mmole)	cumul H+ (mole)	quantité dans mortier (mole)	% relargué	% normalisé à 100	% normalisé /mol H+	Indice d'attaque
OPC							
Al	3,66	0,073	0,02	17,08	0,69	9,49	218
Ca	71,13	0,073	0,38	18,64	13,59	187,32	
Si	8,18	0,073	0,11	7,40	1,56	21,54	
CAC							
Al	33,27	0,062	0,32	10,37	5,75	94,30	157
Ca	19,28	0,062	0,22	8,68	3,31	54,40	
Si	3,03	0,062	0,03	10,82	0,52	8,56	

Tableau 10 : Indice d'attaque pour la première série d'essai sur les mortiers armés OPC et CAC

3 - Deuxième série d'essais sur des mortiers armés OPC et CAC avec les milieux I et II

Cette seconde série d'essais a été entreprise pour confirmer les résultats de la première série tout en améliorant le respect du critère de renouvellement de la suspension bactérienne au bout de 7 jours. Elle vise également à comparer les résultats obtenus avec le milieu I à ceux obtenus avec le milieu II, qui seul avait été utilisé lors de la première série d'essais. D'autre part, comme indiqué à la conclusion du paragraphe précédent, nous chercherons à savoir si l'indice d'attaque que nous proposons donne des résultats en accord avec la mesure de l'épaisseur dégradée par différentes méthodes.

3-1 Evolution du pH des milieux réactionnels

Le suivi du pH (figure 65) indique un comportement voisin du mortier CAC en présence des deux milieux. En revanche, pour le mortier armé OPC, l'augmentation du pH est plus élevée en présence du milieu I (contenant du phosphore cyclique) que du milieu II (contenant des phosphates). Cela pourrait être dû à l'effet tampon des phosphates, qui ralentirait l'augmentation du pH durant le test de biodétérioration. Toutefois, le pH des suspensions avec les mortiers CAC est toujours inférieur à celui des mortiers OPC.

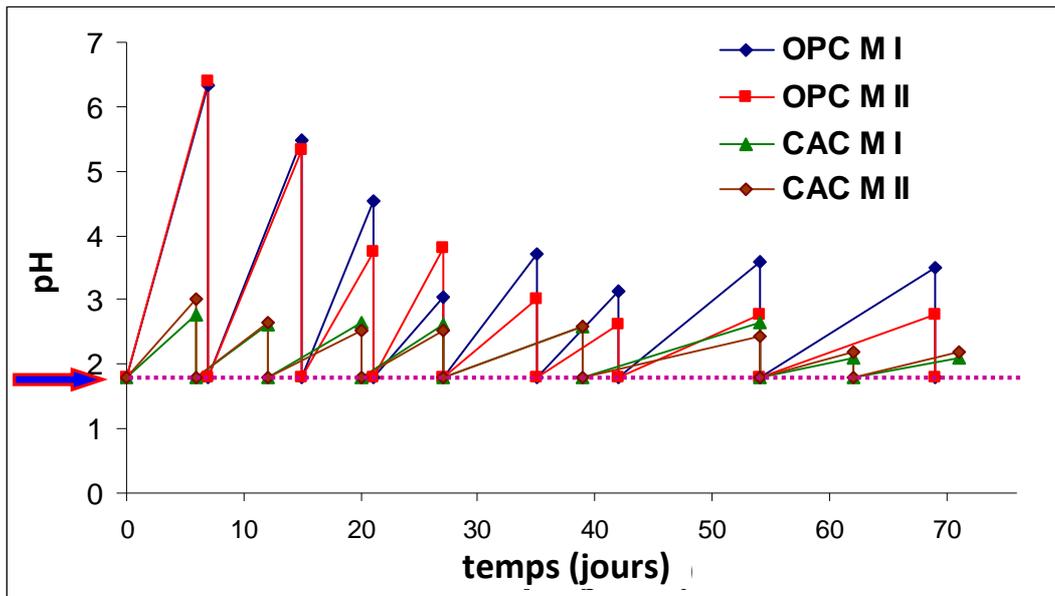


Figure 65 : Suivi du pH des suspensions bactériennes durant les tests de biodégradation des mortiers armés à base des ciments OPC et CAC

3-2 Suivi des éléments relargués au cours des essais de biodégradation des mortiers armés OPC et CAC

3-2-1 Cas du mortier armé OPC

Les quantités cumulées lixiviées des éléments Ca, Al, et Si du mortier OPC en fonction du temps et de la racine carrée du temps sont reportées sur les figures 66 et 67.

En partant du premier renouvellement, nous observons une meilleure proportionnalité de la quantité cumulée de Ca et Si avec la racine carré du temps qu'avec le temps comme lors de la première série d'essais. Toutefois, aucun changement de vitesse d'accumulation des ions n'est observé à la fin de l'essai. Ceci est probablement lié au fait que cet essai a été arrêté à un temps qui correspond au début de ce changement dans la première série. Vis-à-vis de Al, il convient d'attendre des pH inférieurs à 4 pour observer son accumulation en solution.

Le milieu I conduit également à une plus grande attaque puisque les quantités de Si et Ca cumulées sont plus fortes dans ce milieu.

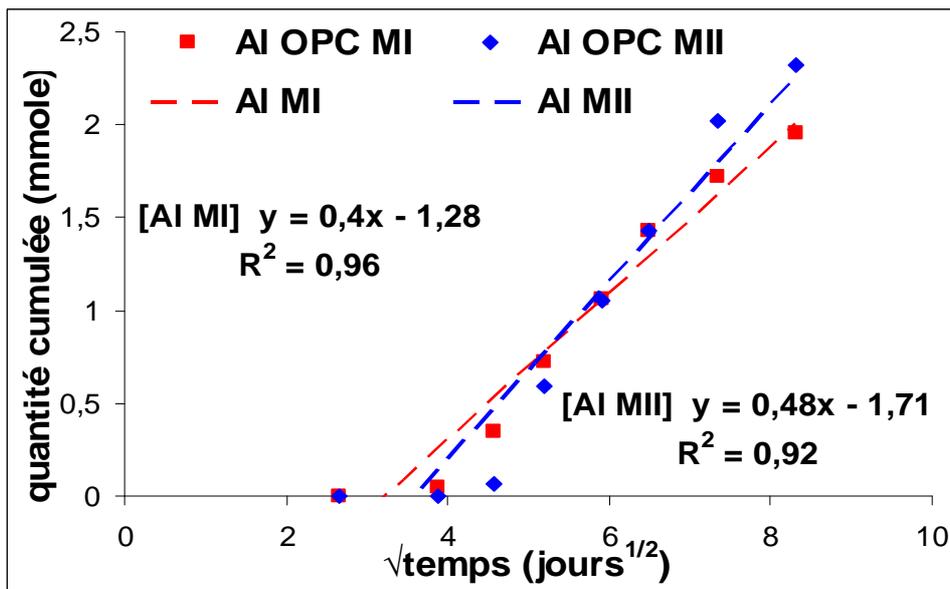
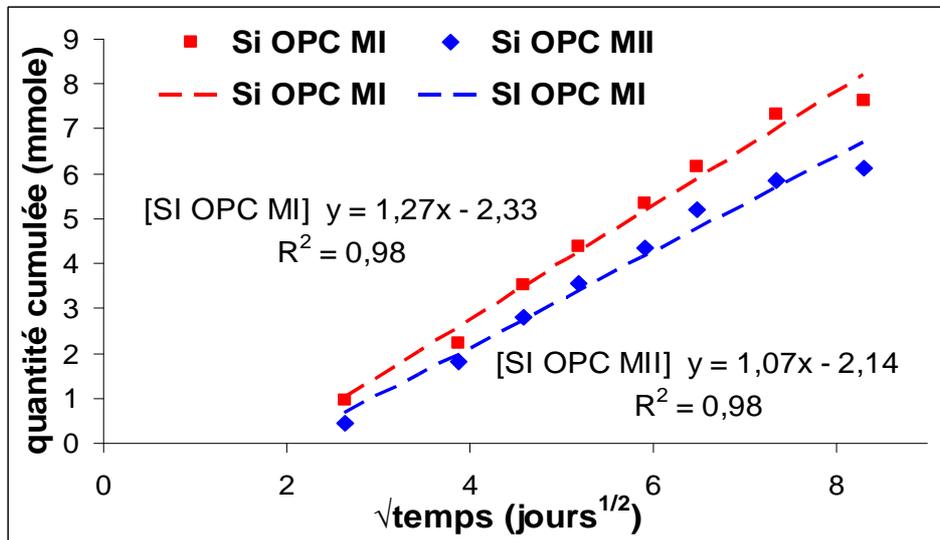
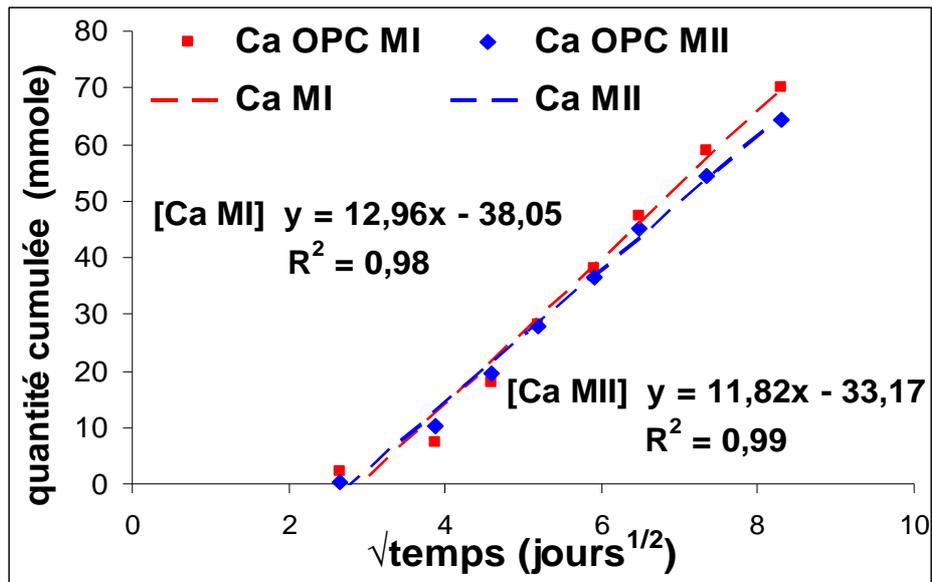


Figure 66 : Quantités cumulées des éléments (Ca, Al, Si) des mortiers armés à base du ciment OPC en fonction de la racine de temps (les droites représentant les régressions linéaires des courbes)

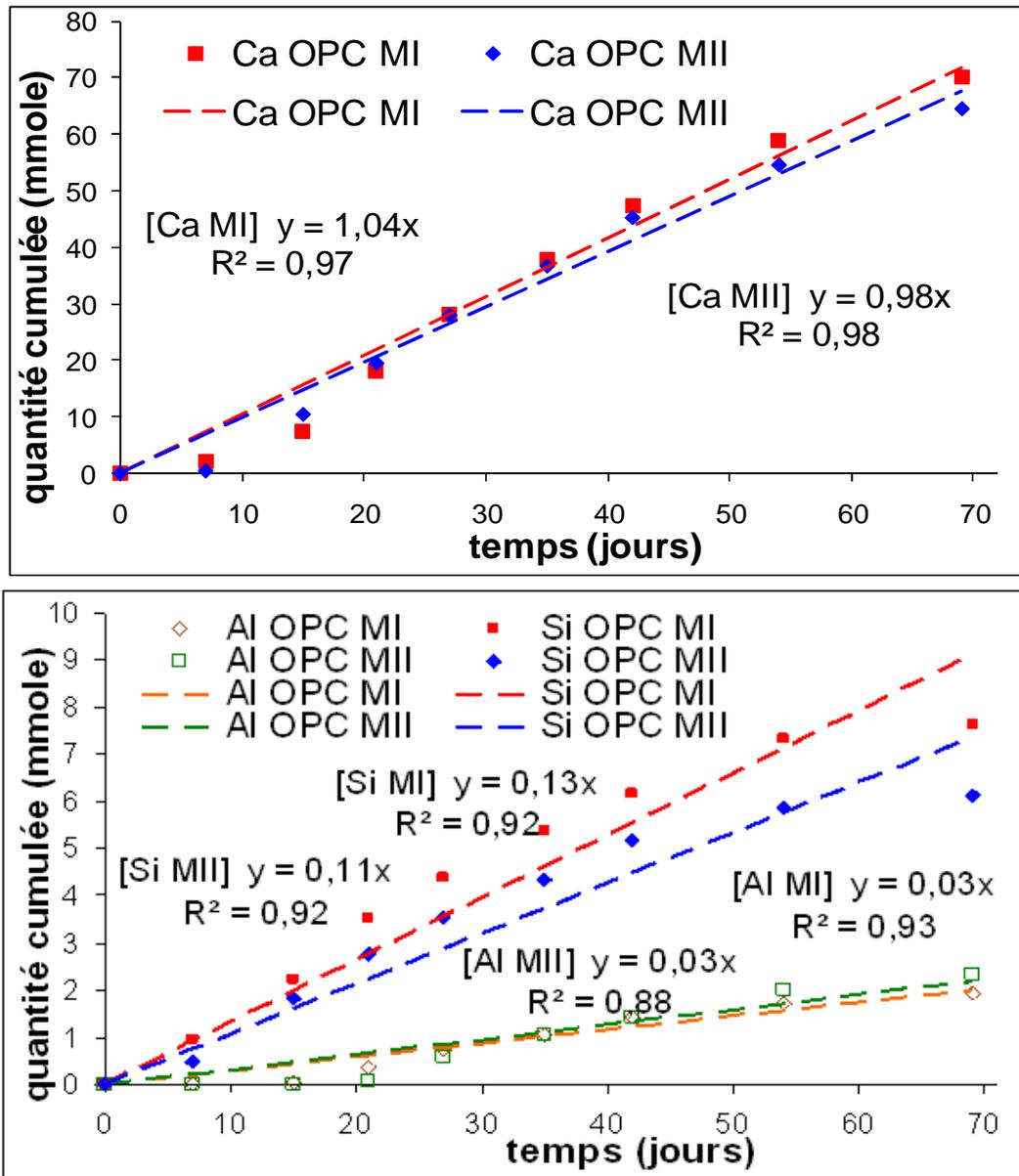


Figure 67 : Quantités cumulées des éléments (Ca, Al, Si) des mortiers armés à base du ciment OPC en fonction du temps (les droites représentant les régressions linéaires des courbes)

Lorsque les quantités cumulées sont tracées en fonction des ions H^+ ajoutés (ici, il s'agit encore d'ions H^+ apportés par la suspension bactérienne à chaque renouvellement), nous constatons, de façon identique à la première série d'essais, une bonne proportionnalité pour Ca et Al. Toutefois, la solubilisation des phases contenant Si requière de plus en plus d'ions H^+ pour des temps plus longs ; c'est-à-dire quand les gels de silice deviennent majoritaires (figure 68).

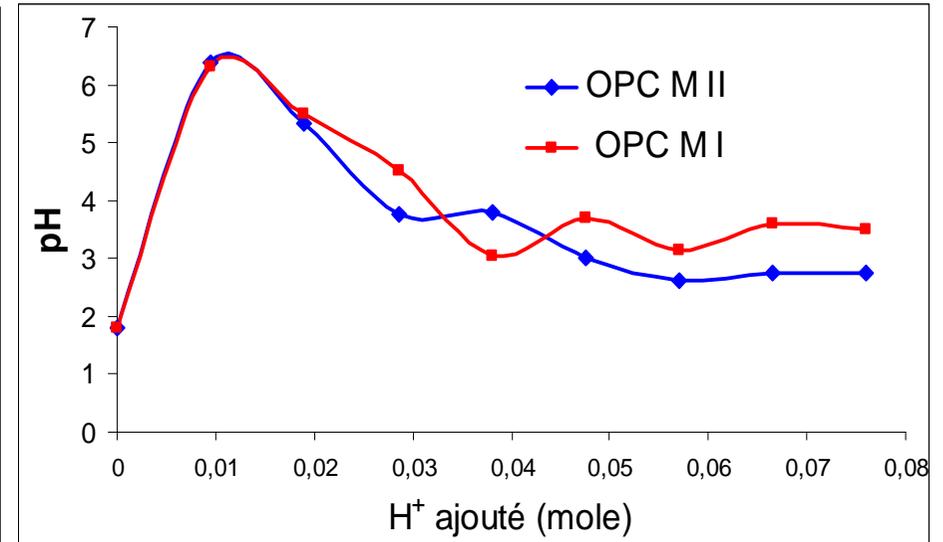
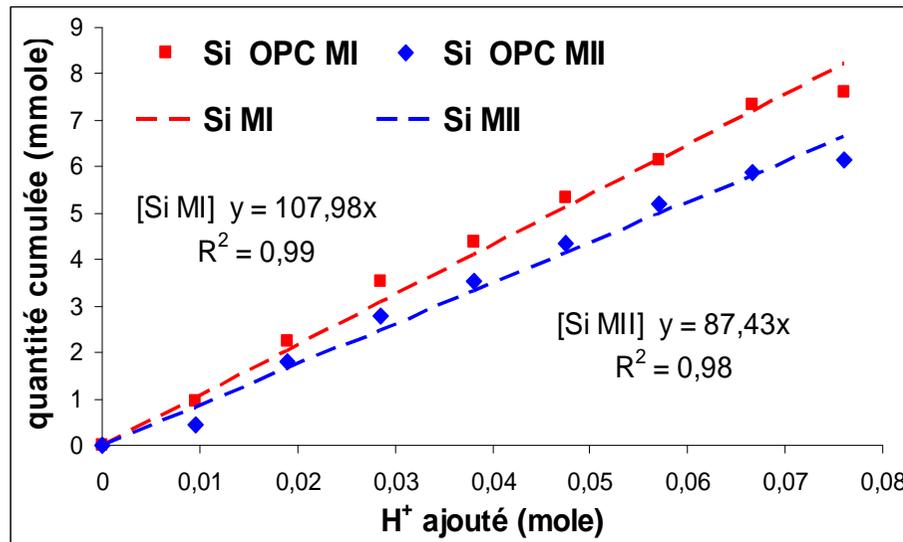
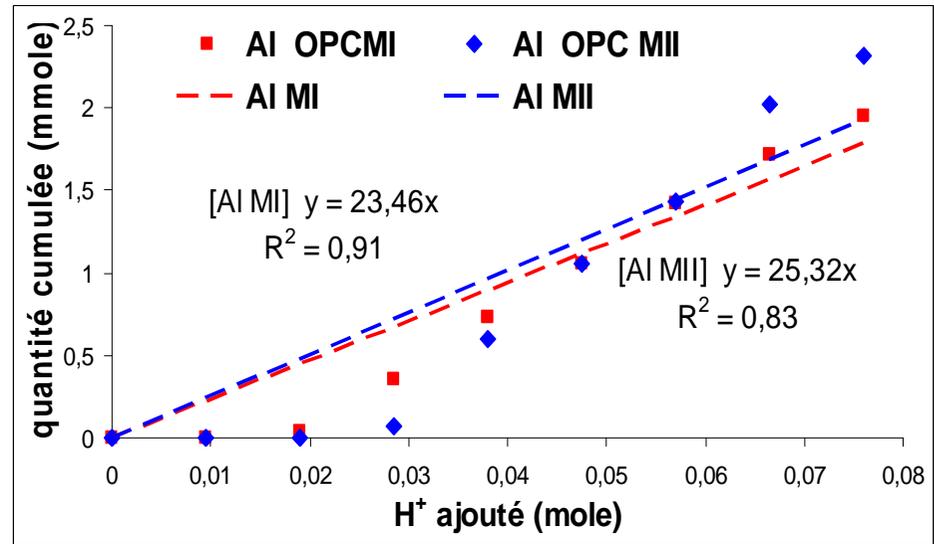
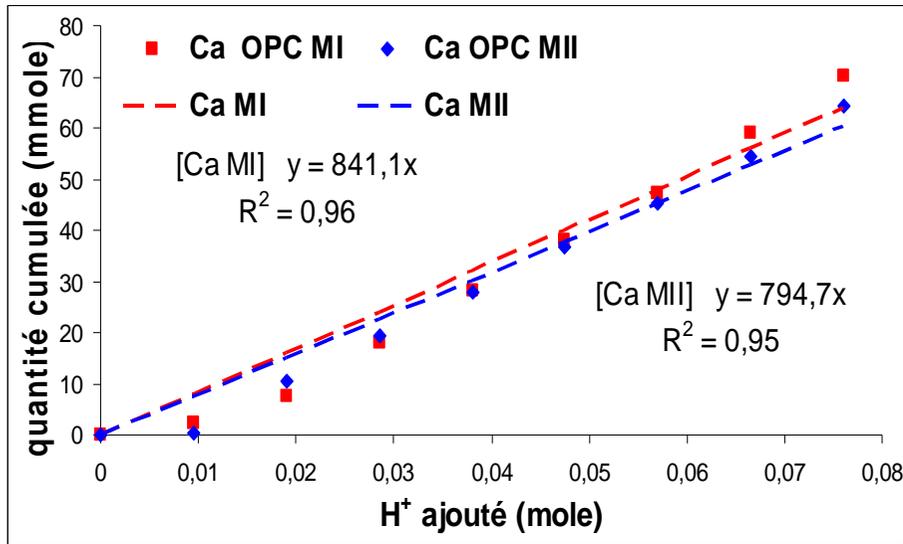


Figure 68 : Quantités cumulées des éléments (Ca, Al, Si) des mortiers armés OPC ainsi que la variation du pH du milieu réactionnel en fonction des ions H^+ ajoutés

3-2-2 Cas du mortier armé CAC

Les quantités cumulées des éléments lixiviés en fonction du temps et de la racine du temps du mortier armé à base du ciment CAC sont représentées sur les figures 69 et 70. A partir de 1^{er} renouvellement, la proportionnalité des quantités cumulées est meilleure en fonction de la racine de temps que du temps. De façon identique au mortier OPC, le relargage est donc principalement gouverné par la diffusion.

On observe cependant une différence marquée entre les deux milieux vis-à-vis de la quantité cumulée des éléments : ici de façon opposée au mortier OPC, le milieu II conduit à des relargages plus grands et donc un indice d'attaque plus grand.

Vis-à-vis de l'évolution des quantités cumulées en fonction de la quantité d'ions H^+ ajoutée (figure 71), une très bonne proportionnalité est obtenue pour Al ; ce qui semble cohérent vu la valeur du pH qui reste toujours inférieur à 4. Pour la silice, comme pour le mortier armé OPC, pour des temps plus longs (quantité d'ions H^+ plus élevée), plus d'ions H^+ sont nécessaires pour solubiliser les phases contenant la silice. Le calcium, quant à lui, est accumulé légèrement plus vite en solution que l'aluminium au début de l'attaque. Il est ensuite relargué de façon relativement constante aux temps plus longs, conduisant à des quantités relarguées plus faibles que celles de l'aluminium. Ceci est en accord avec les résultats de la première série.

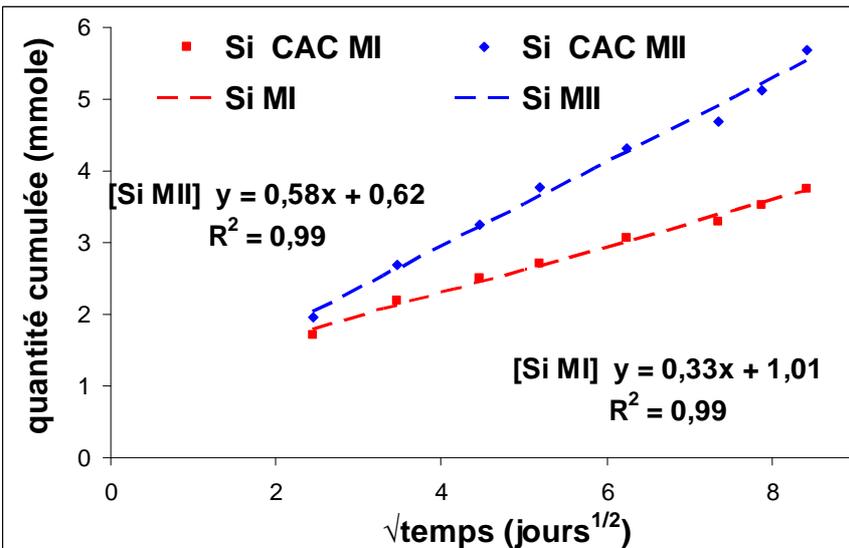
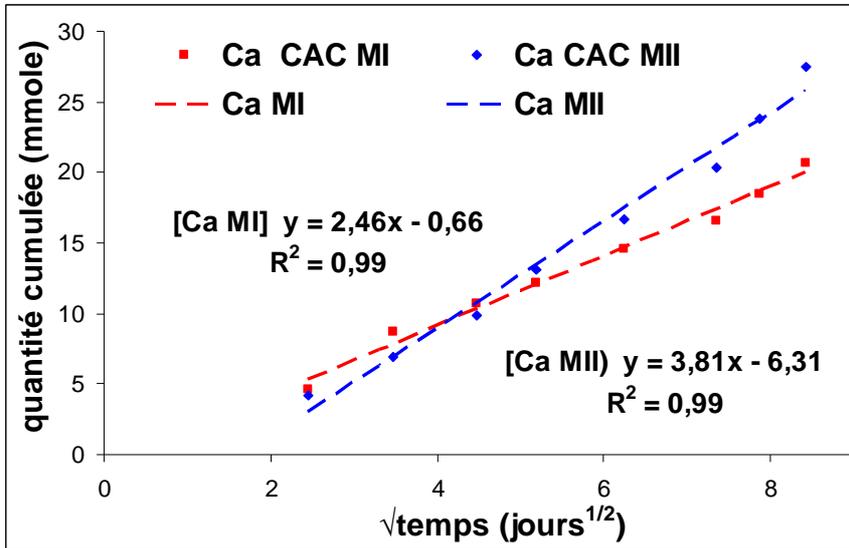
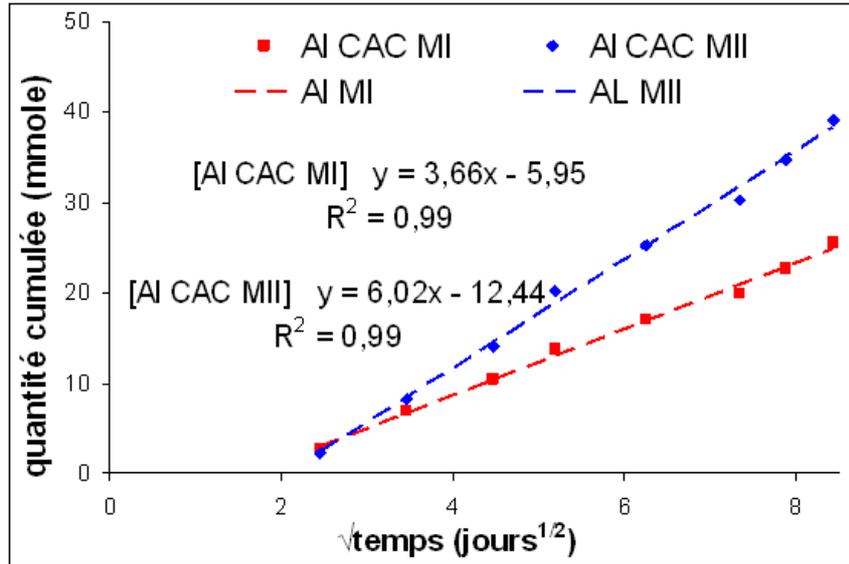


Figure 69 : quantité cumulée lixiviée des éléments Al, Ca et Si du mortier armé CAC en fonction de la racine du temps (les droites représentant les régressions linéaires des courbes)

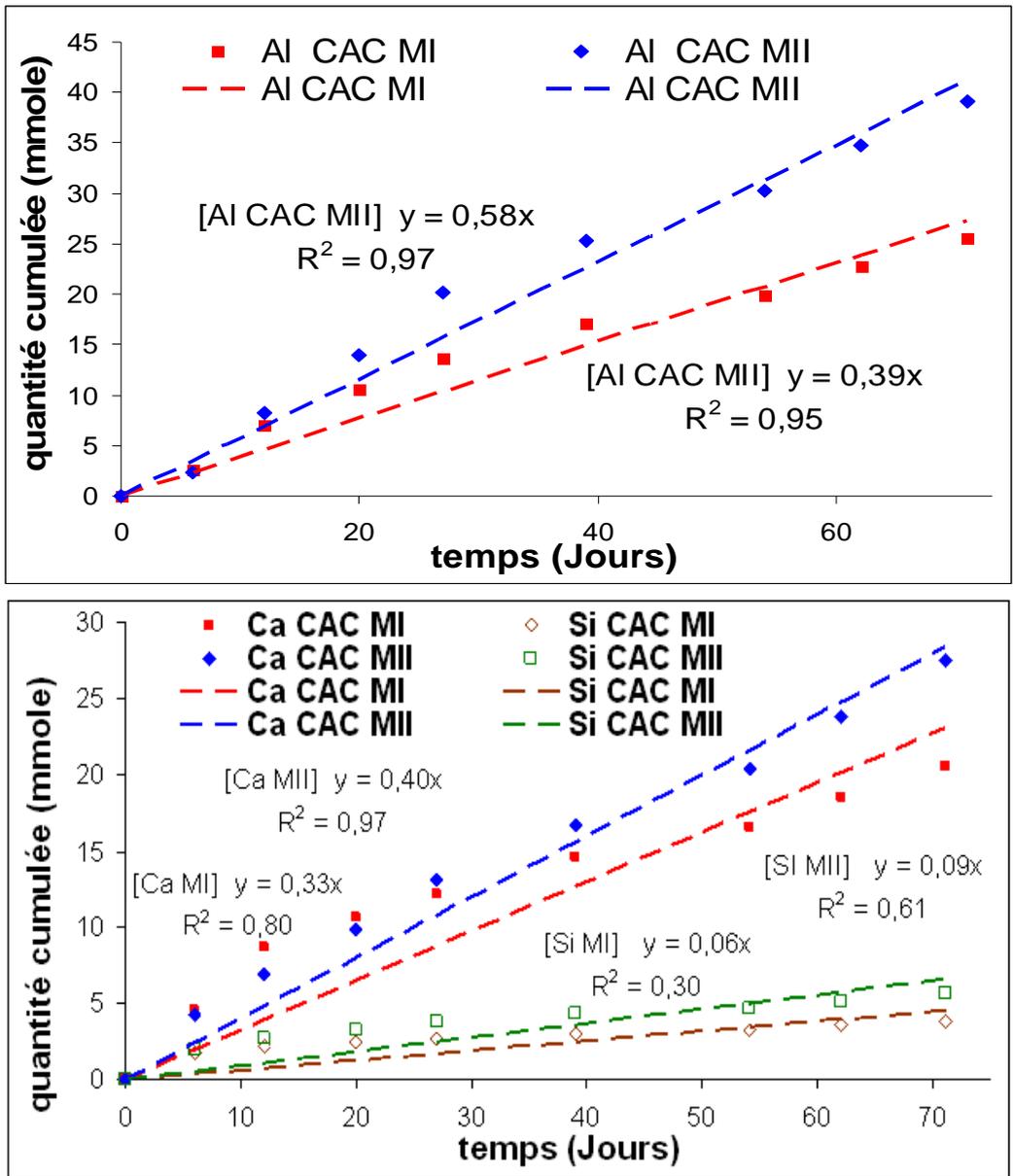


Figure 70 : quantités cumulées des éléments (Al, Ca, Si) en fonction du temps des mortiers armés à base du ciment CAC (les droites représentant les régressions linéaires des courbes)

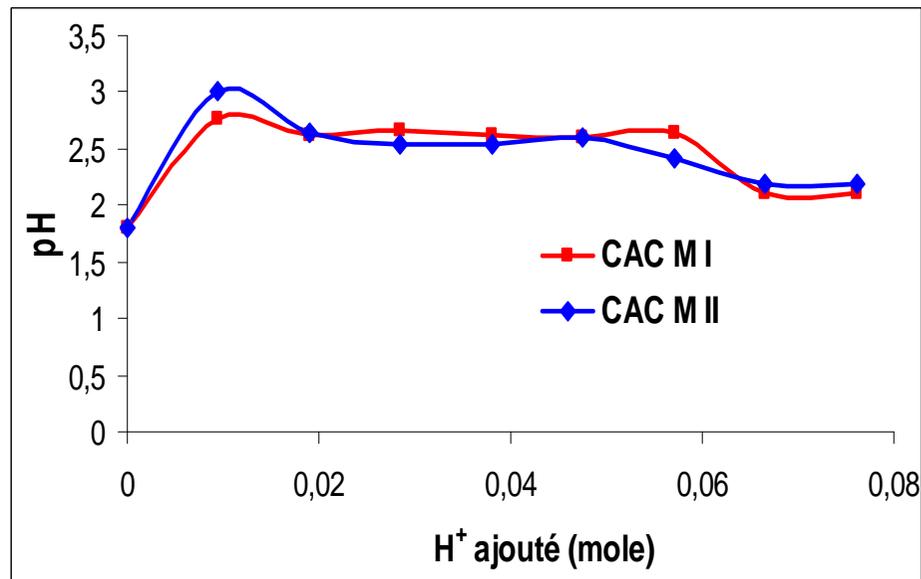
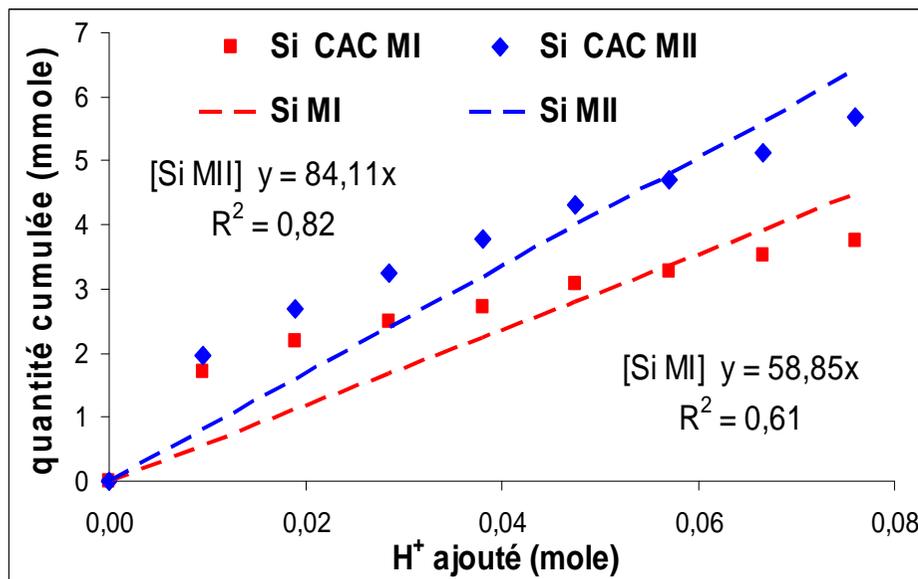
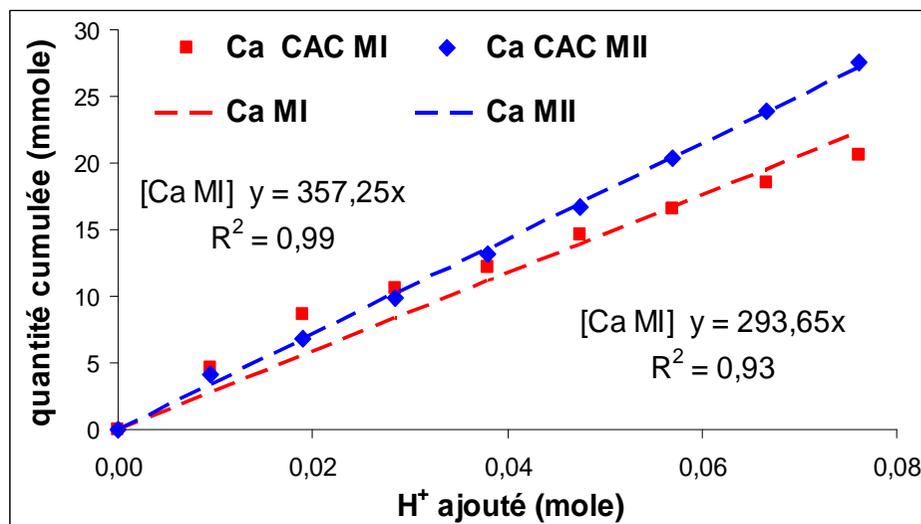
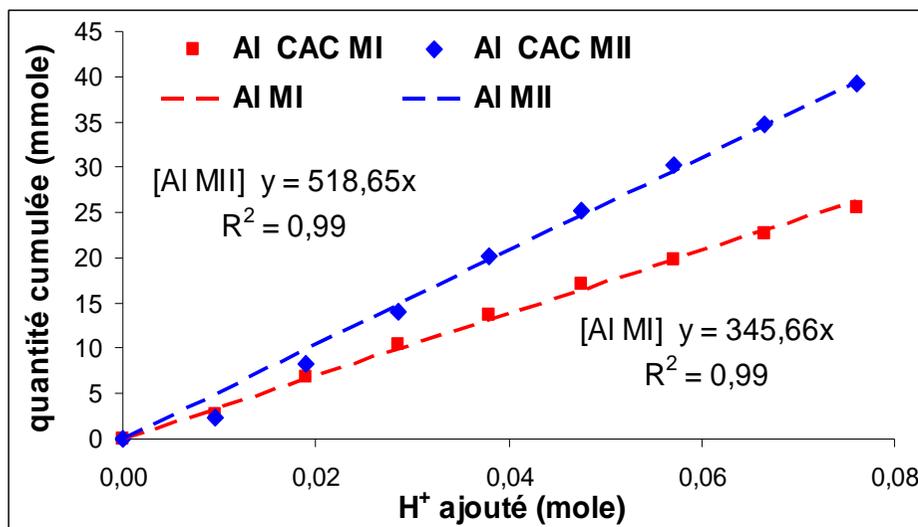


Figure 71 : Quantités cumulées des éléments (Ca, Al, Si) des mortiers armés CAC ainsi que la variation du pH des suspensions bactériennes de *A. thiooxidans* en fonction des ions H⁺ ajoutés

3-3 Observations de la microstructure à la fin des essais de biodétérioration des mortiers armés OPC et CAC

3-3-1 Observations à l'œil nu des échantillons

En observant une coupe transversale des échantillons cylindriques, il est aisé de différencier la partie endommagée de la pâte saine des mortiers armés à base de ciment Portland, puisque ces zones apparaissent respectivement jaune clair (couleur sable) et grise foncée. Le même phénomène est observé pour le mortier armé CAC. Toutefois, comme la partie saine de ces derniers est très claire, la partie endommagée apparaît comme plus foncée (figure 72).

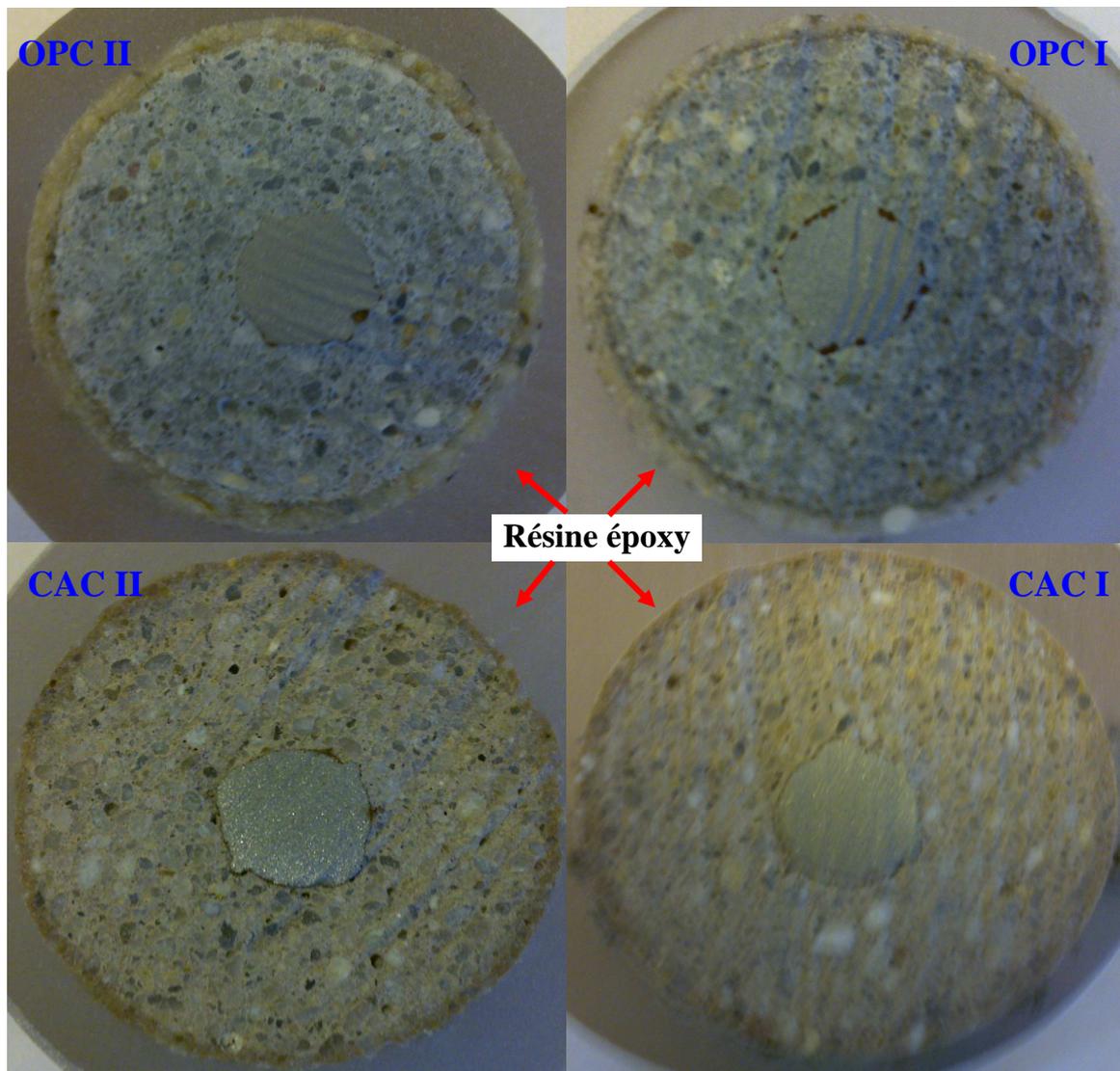


Figure 72 : Coupes transversales des mortiers armés OPC et CAC
(II = Milieu II et I = milieu I)

3-3-2 Test à la phénolphtaléine

La figure 73 montre les différentes épaisseurs des zones attaquées estimées par le test à la phénolphtaléine sachant que la coloration est toujours moins marquée dans le cas du mortier armé CAC.

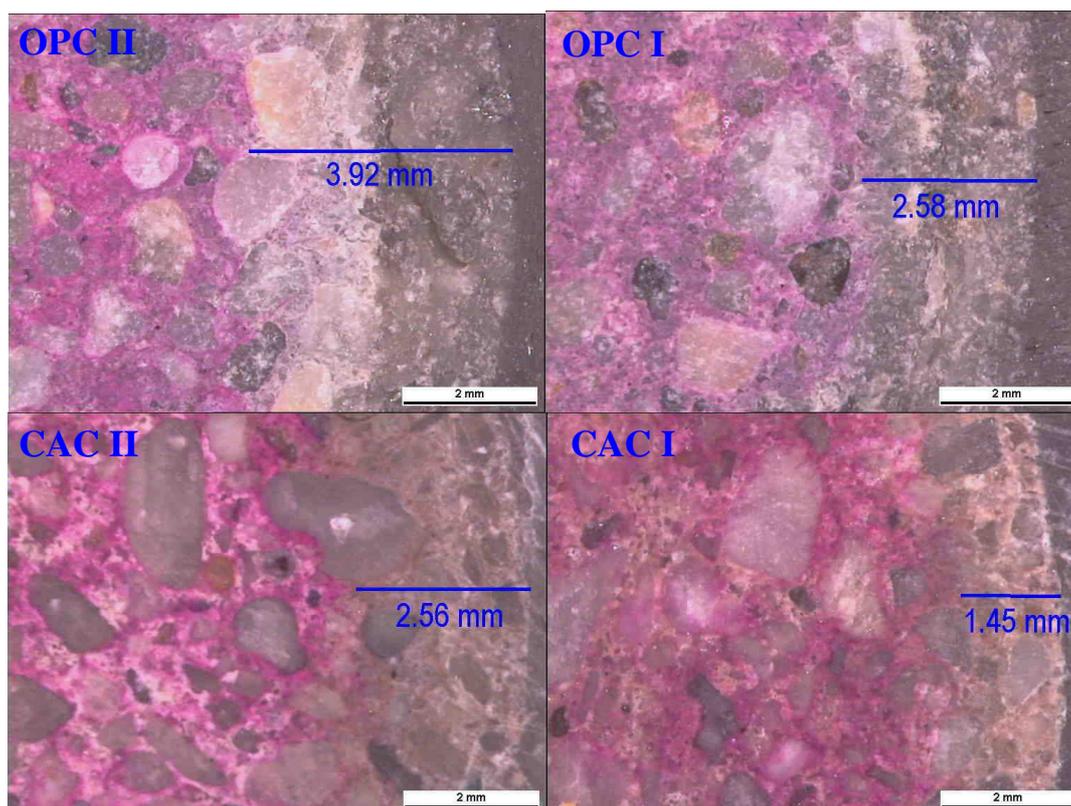


Figure 73 : Test à la phénolphtaléine des mortiers armés OPC et CAC après l'attaque acide par *A. thiooxidans* (II = Milieu II et I = milieu I)

Quel que soit le ciment utilisé, le milieu I semble être moins agressif que le milieu II, puisque l'épaisseur dégradée est plus faible. Ceci n'est pas en accord avec le taux de relargage des éléments, pour lequel le milieu I est légèrement plus agressif que le milieu II dans le cas des mortiers armés OPC.

	épaisseur dégradée (mm)		épaisseur dégradée (mm/mole H ⁺)	
	CAC	OPC	CAC	OPC
M I	1,45	2,58	11,44	20,35
M II	2,56	3,92	20,19	30,91

Tableau 11 : Epaisseurs dégradées (exprimées en mm et mm/mole H⁺) des mortiers armés OPC et CAC, déterminées à l'aide du test à la phénolphtaléine après 70 jours d'attaque par *A. thiooxidans*

3-3-3 Test à l'AgNO₃

Les résultats obtenus suite à la réaction par AgNO₃ sur les quatre mortiers étudiés sont représentés sur la figure 74. Les chlorures sont uniquement observés dans la zone dégradée (intermédiaire), puisque les phases contenant des chlorures ne sont pas stables dans la zone endommagée et donc sont inexistantes dans cette phase.

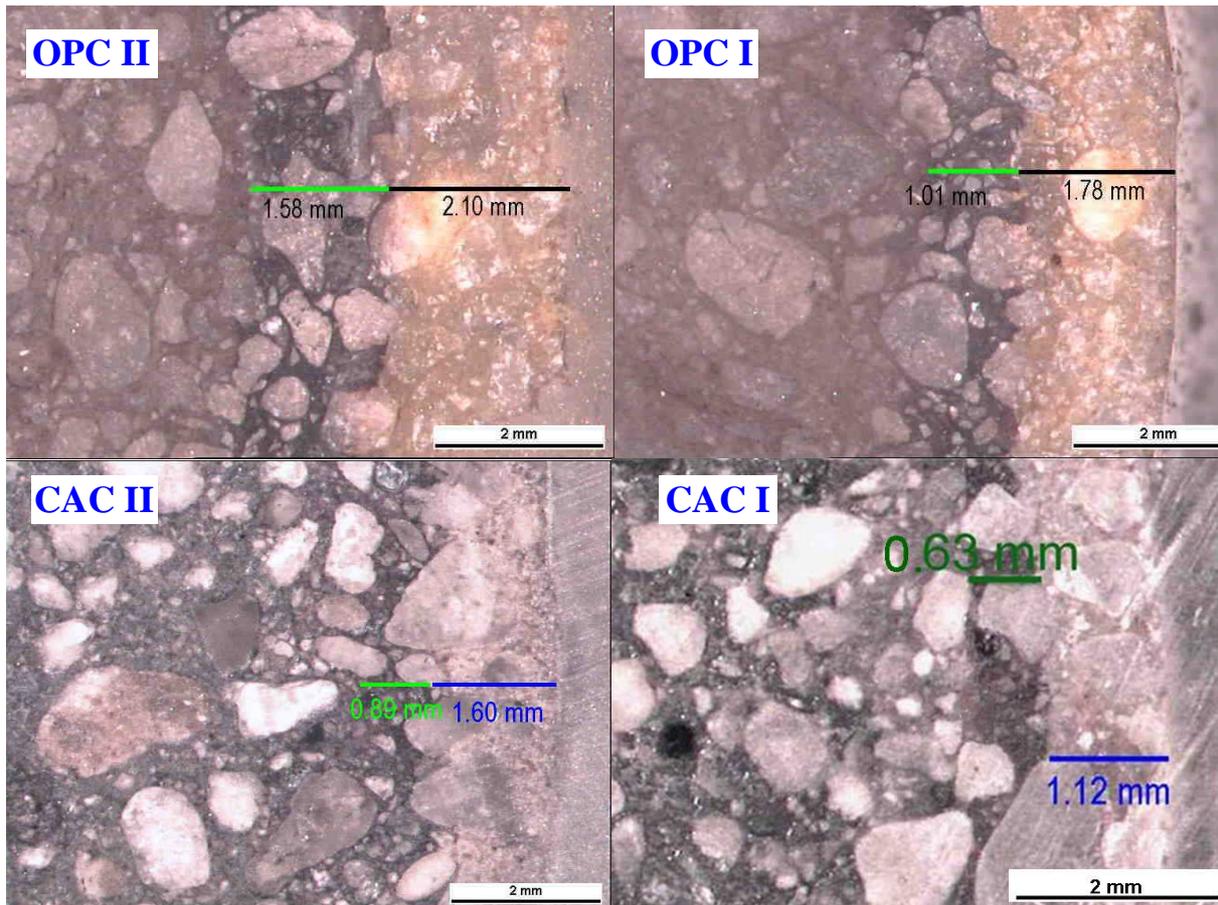


Figure 74 : Test à l'AgNO₃ des mortiers armés OPC et CAC après attaque par *A. thiooxidans* (le trait vert indiquant la zone de présence des chlorures (II = Milieu II et I = milieu I))

La diffusion des chlorures est plus rapide dans les mortiers armés OPC que dans les mortiers armés CAC. En dépit des différences de distribution poreuse entre les deux types de mortier, ces résultats sont certainement à corrélérer à la formation de sels de Friedel pour les mortiers armés CAC suite à la réaction entre les aluminates de calcium hydratés et les chlorures ; ces derniers étant davantage immobilisés que dans les mortiers armés OPC où les chlorures peuvent seulement s'adsorber sur C-S-H. Comme dans la première série d'essais, les chlorures sont encore loin de l'armature à la fin de cet essai.

	diffusion des chlorures (mm)	
	CAC	OPC
M I	1,78	2,79
M II	2,49	3,68

Tableau 12 : Profondeur de diffusion des chlorures dans les mortiers en fin de test de biodétérioration

3-3-4 Observations au microscope électronique à balayage (MEB)

a) Mortier armé OPC en présence d'une suspension de *A. thiooxidans* dans le milieu II

La figure 75 représente une coupe transversale du mortier armé à base du ciment Portland en fin d'essai de biodétérioration. Les flèches montrent les limites de trois zones observées comme lors de la première série d'essais, zone endommagée, zone dégradée et zone saine, en se basant sur le niveau de gris de chaque zone. En revanche, les cartographies EDS de ces zones montrent que la zone dégradée est légèrement plus large (figure 76).

← Sens de l'attaque

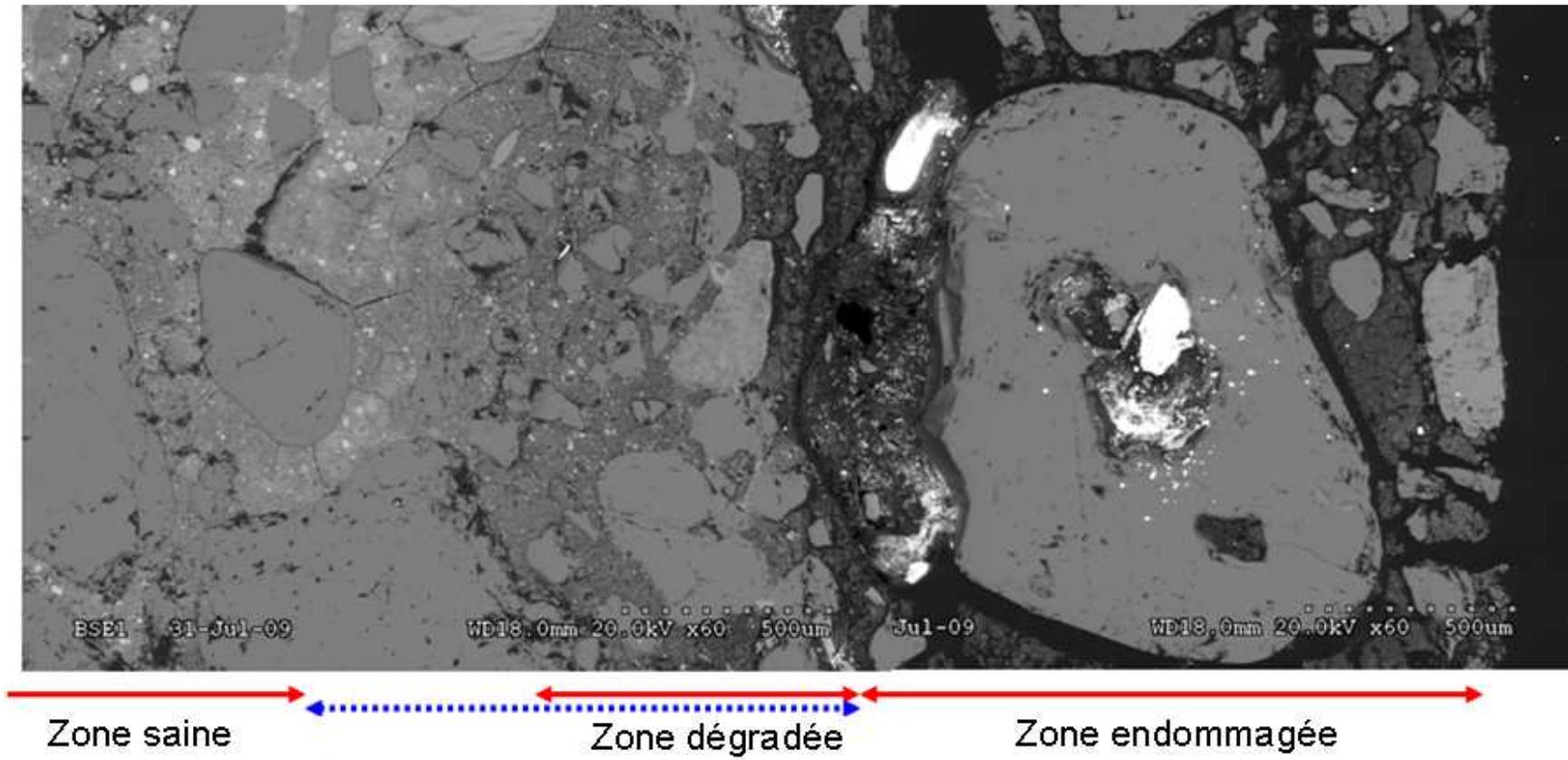


Figure 75 : Observations au MEB de l'échantillon de mortier armé OPC après biodétérioration par *A. thiooxidans* dans le milieu II

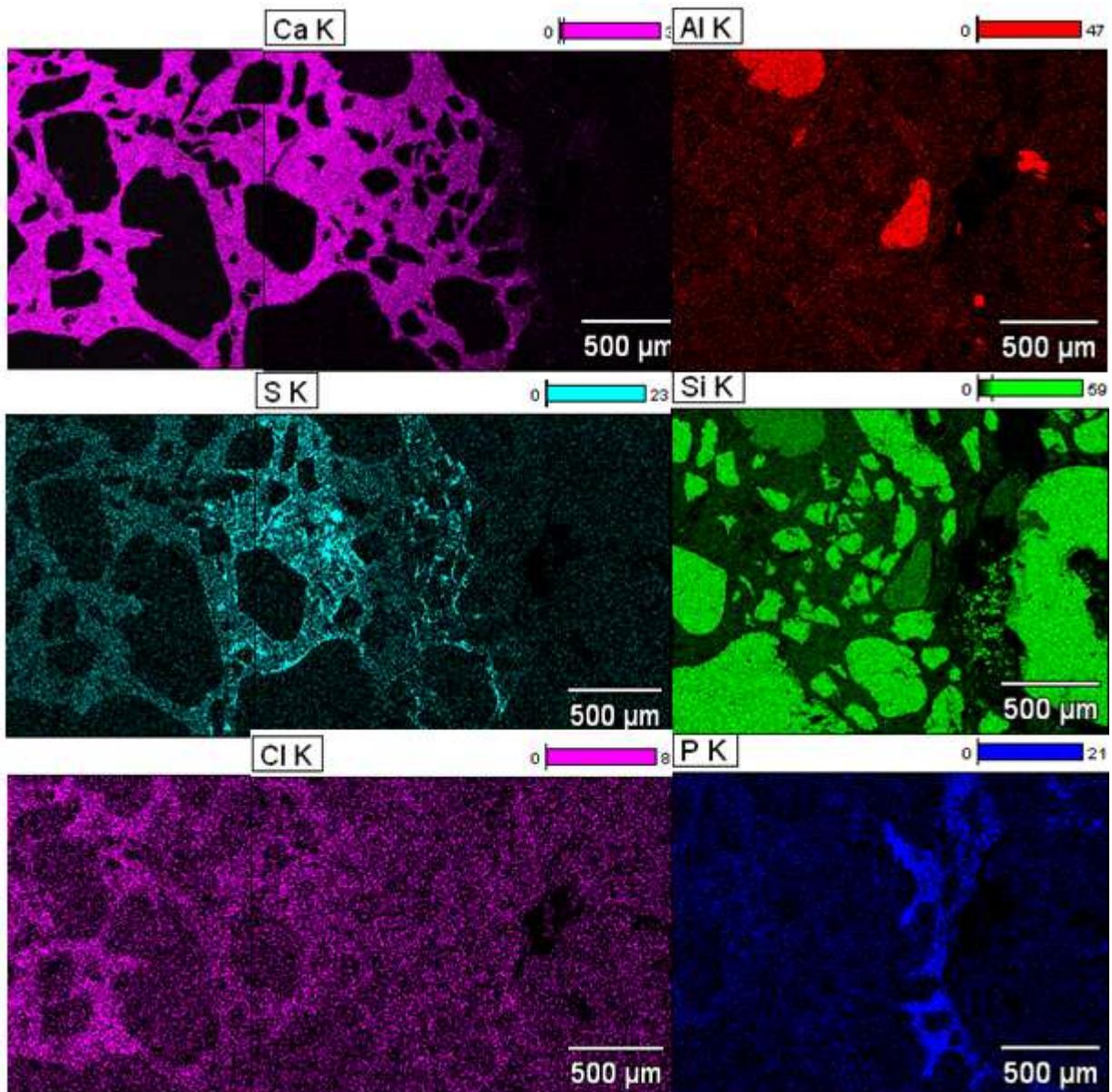


Figure 76 : Analyses par MEB-EDS du mortier armé OPC après biodétérioration par *A. thiooxidans* dans le milieu II. Les cartographies de la silice, d'aluminium et du phosphore concernent la surface externe de l'échantillon

Les analyses EDS montrent une zone endommagée de 1,5 à 1,8 mm d'épaisseur, qui contient principalement des grains de sable et un mélange des phases insolubles contenant un gel de silice avec un peu d'aluminium. Nous pouvons observer la présence abondante de phosphore qui pourrait être présent dans le biofilm bactérien ou avoir réagi en partie avec l'aluminium pour former des composés insolubles de type $\text{Al}(\text{PO}_4)$.

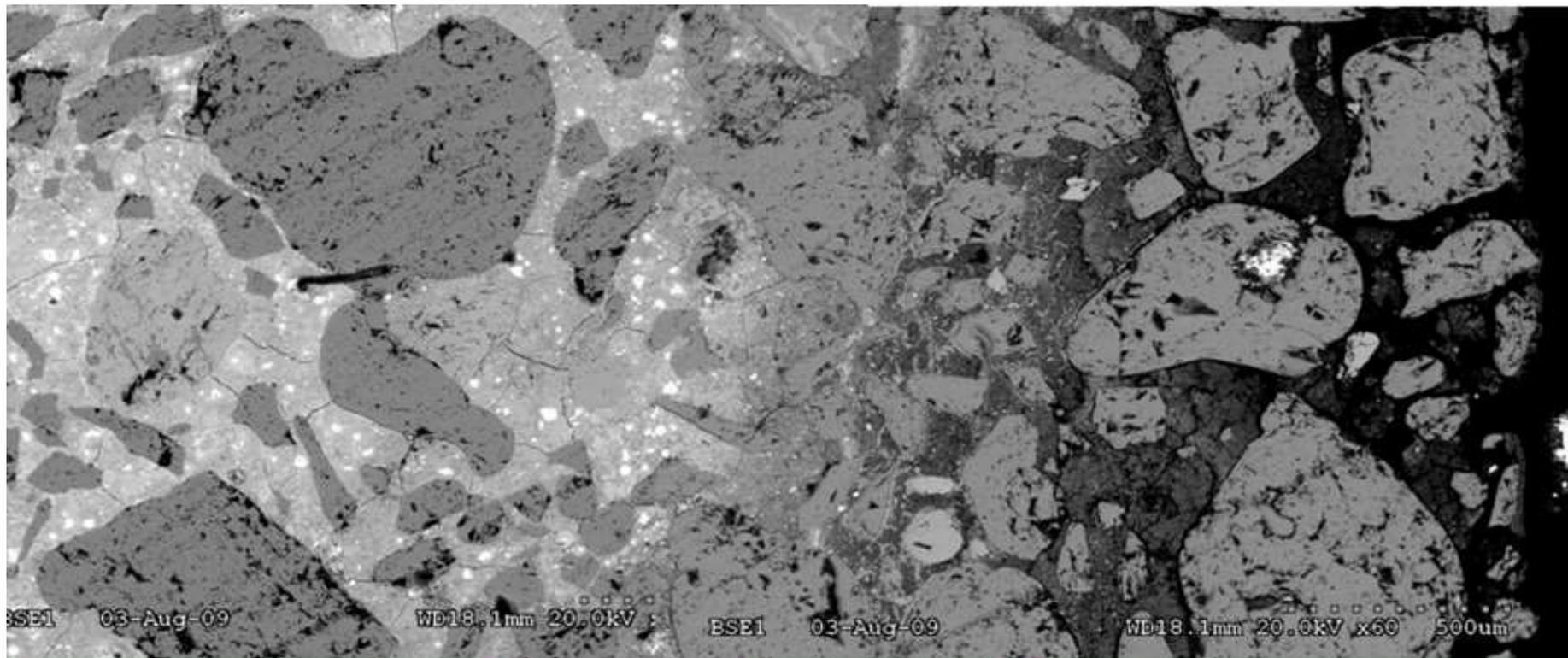
Il apparaît ensuite une zone dégradée (~1,5 mm d'épaisseur) où un gradient de calcium est observé ; celui-ci augmente en allant vers le cœur de l'échantillon. Dans cette zone, les sulfates qui réagissent avec les phases du mortier précipitent principalement sous forme de gypse et de façon secondaire en ettringite. Ces deux phases sont dissoutes par l'attaque acide lorsque la zone endommagée progresse vers l'intérieur de l'échantillon avec le temps.

Nous remarquons aussi la présence des chlorures dans la zone dégradée dont la concentration augmente en allant vers l'intérieur de l'échantillon. Le maximum de chlorure se situe à 2 mm de la surface. Ces résultats concordent avec ceux du test à l'AgNO₃ (figure 74). Dans la zone saine, les chlorures sont en très faible quantité indiquant qu'il n'y a pas eu de diffusion des chlorures dans cette zone. Toutefois, Le soufre et les chlorures sont détectés plus en profondeur de l'échantillon que la limite définie précédemment. Ce qui suggère que les photos réalisées au MEB ne peuvent pas délimiter avec précision la limite entre la zone faiblement dégradée et la zone saine.

b) Mortier armé OPC en présence d'une suspension de *A. thiooxidans* dans milieu I

Les observations MEB de l'échantillon de mortier armé OPC en fin d'essai de biodétérioration par *A. thiooxidans* dans milieu I sont représentées sur les figures 77 et 78.

← Sens de l'attaque



Zone saine

Zone dégradée

Zone endommagée

Figure 77 : Observations au MEB du mortier armé OPC après biodétérioration par *A. thiooxidans* dans le milieu I

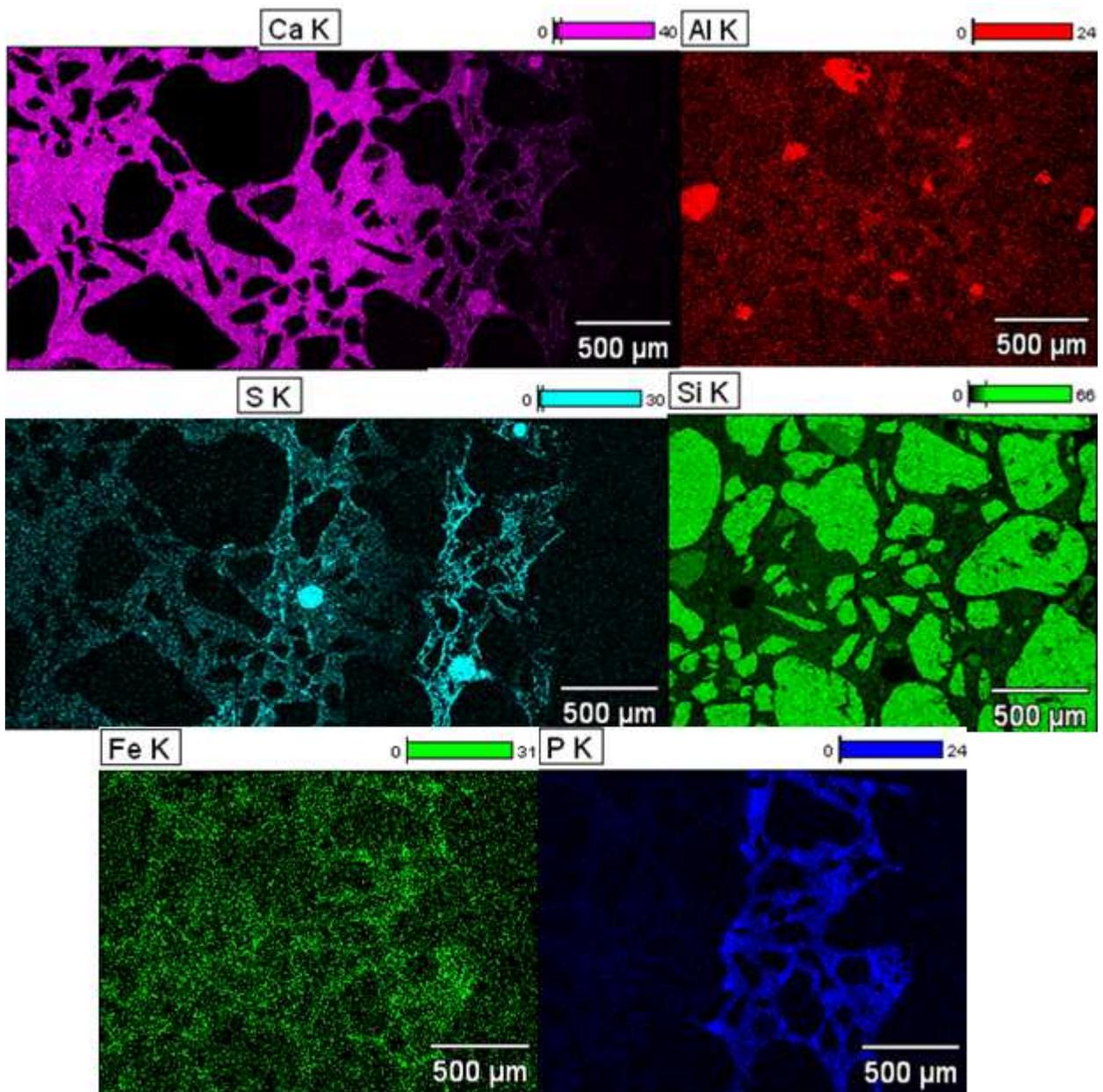


Figure 78 : Analyses par MEB-EDS du mortier armé OPC après attaque par *A. thiooxidans* dans le milieu I. Les cartographies de la silice, d'aluminium et du phosphore concernent la surface externe de l'échantillon

Les observations au MEB montrent que le mortier OPC, qui a subi l'attaque bactérienne dans le milieu I, présente une zone endommagée d'une épaisseur de 1,2 à 1,5 mm d'après le gradient du calcium. Cette zone est riche en silice et également en aluminium et en phosphore comme observé avec le milieu II.

La zone dégradée est d'une épaisseur de 0,8 à 1 mm. Elle contient probablement des C-S-H faiblement décalcifiés, mélangés avec du gypse et d'ettringite.

Dans cet échantillon, le gradient de chlorures n'est pas très marqué contrairement au milieu II. Toutefois, les analyses EDS montrent qu'il n'y a pas de différences minéralogiques au niveau des

deux zones altérées et que seule l'épaisseur des zones varie (tableau 13). Le milieu II conduit à une épaisseur dégradée plus importante ; comme cela a été mis en évidence par le test à la phénolphtaléine (tableau 13). Ce résultat est opposé à l'indice d'attaque défini à partir des éléments relargués en solution.

	Epaisseur zone fortement dégradée	Epaisseur zone +/- dégradée	total
OPC M II	1,5 ~ 1,8 mm	~ 1,5 mm	3 ~ 3,3 mm
OPC M I	1,2 ~ 1,5 mm	0,8 ~ 1 mm	2 ~ 2,5 mm

Tableau 13 : Epaisseurs dégradées des mortiers armés OPC à la fin du test de biodétérioration

c) Mortier armé CAC en présence d'une suspension de *A. thiooxidans* dans le milieu II

Les observations au MEB du mortier armé CAC dans le second essai avec le milieu II sont similaires à celles du premier essai. Une zone endommagée est observée à la surface de l'échantillon, d'environ 1 à 1,3 mm (figures 79 et 80). Dans cette zone, nous remarquons une forte décalcification de la matrice du mortier et la présence de grains de quartz (silice) entourés par un gel de AH_3 en présence de phosphore (formation possible de AlPO_4 et de taranakite mais également des formes plus complexes du phosphore dans le biofilm bactérien) avec des reliques de phases insolubles du ciment contenant du fer et du titane.

← Sens de l'attaque

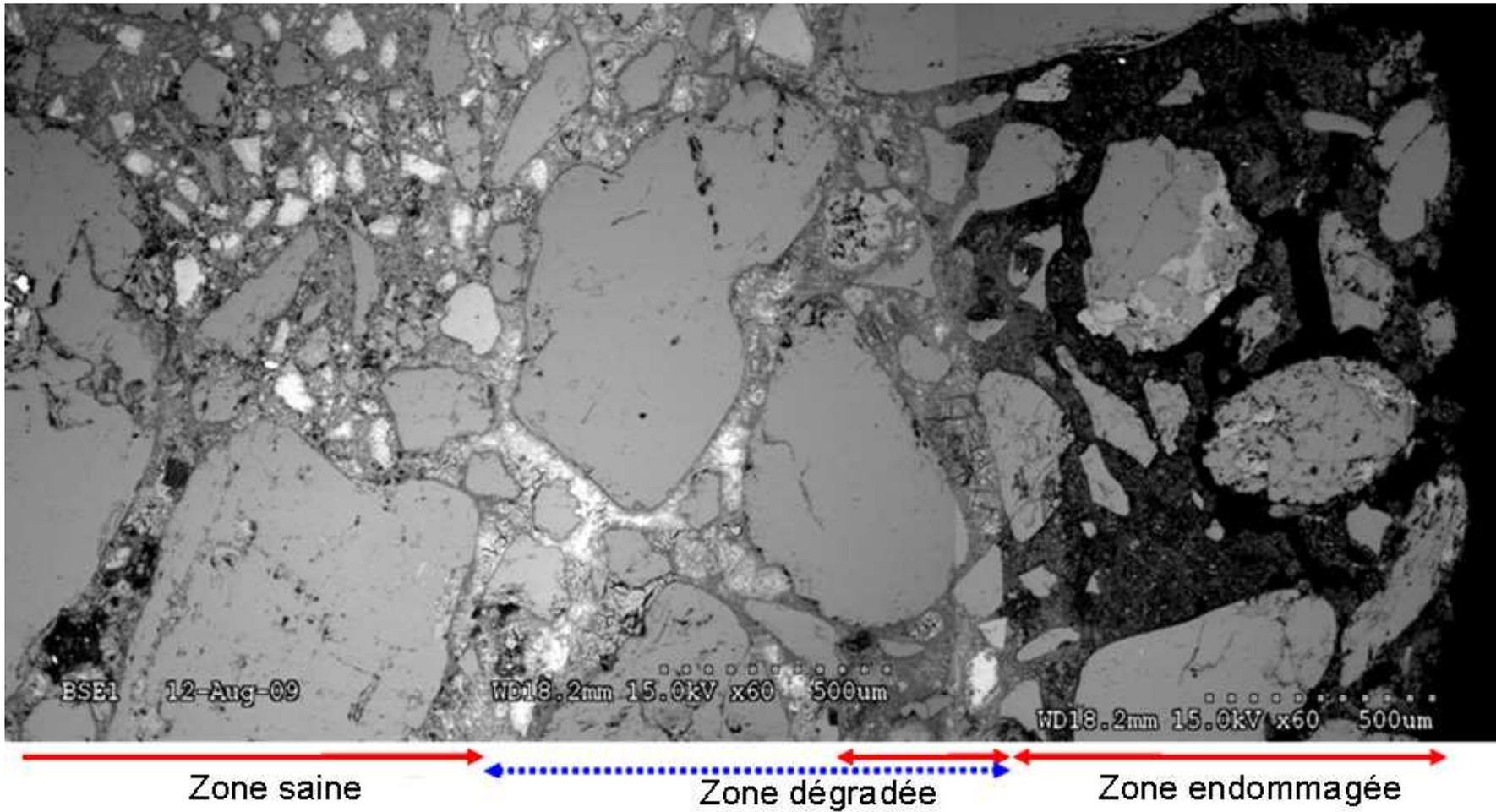


Figure 79 : Observations au MEB du mortier armé CAC en fin d'essai de biodétérioration en présence d'une culture de *A. thiooxidans* dans le milieu II

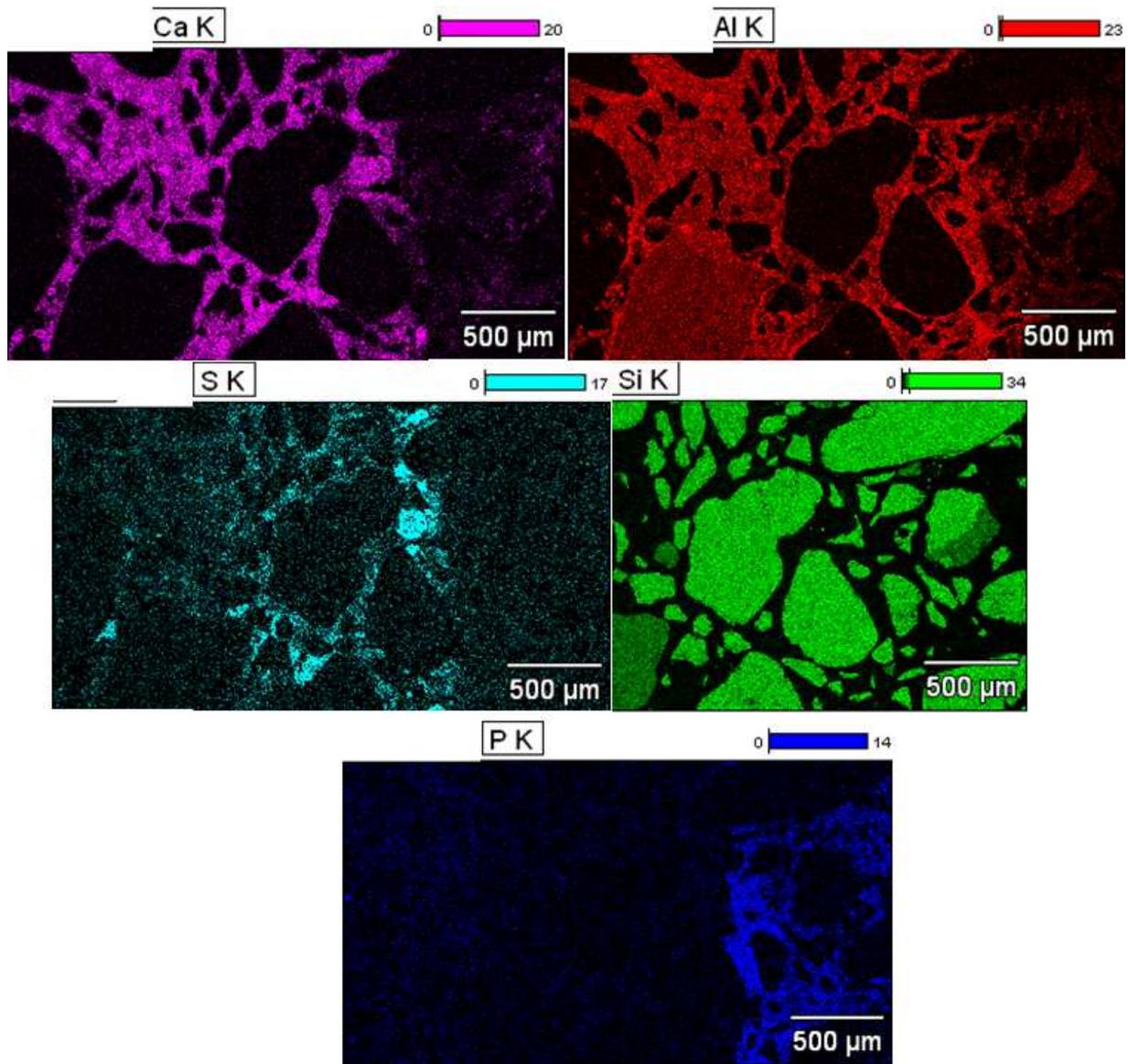


Figure 80 : Analyses par MEB-EDS des zones du mortier armé CAC en fin d'essai de biodétérioration en présence d'une suspension de *A. thiooxidans* dans le milieu II

La zone dégradée du mortier CAC a une épaisseur de 0,7 à 0,9 mm, qui est plus faible que celle observée pour le mortier OPC. Elle est toutefois plus épaisse que celle qui avait été observée lors de la première série d'essais. Cette zone est caractérisée par un front abrupt de la concentration en calcium, qui, en bordure externe, est accompagné d'une forte concentration en soufre indiquant la présence de gypse et certainement un peu d'ettringite.

A nouveau, aucun gradient de chlorures n'est observé avec le faible grandissement utilisé pour réaliser les cartographies. Néanmoins les résultats de la première série d'essais ont montré la présence de ce dernier à des grandissements plus forts.

d) Mortier armé CAC en présence d'une suspension de *A. thiooxidans* dans le milieu I

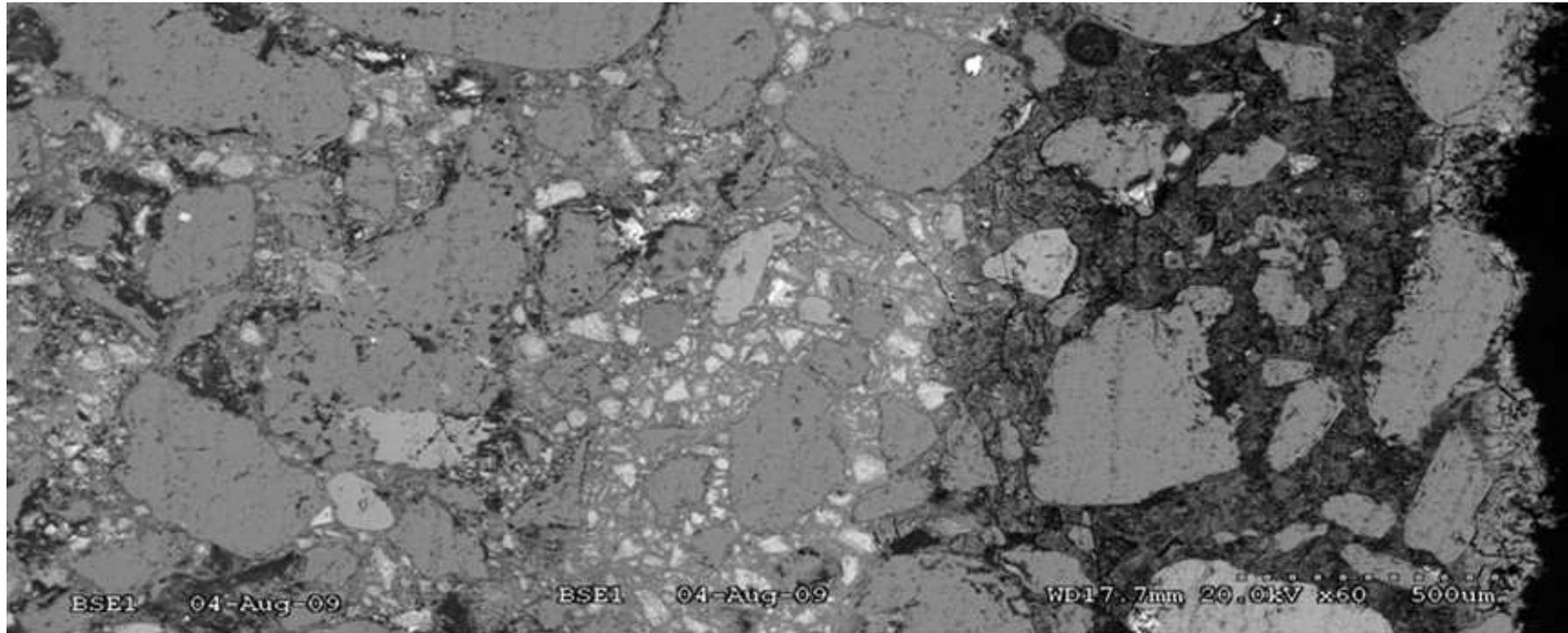
Nous retrouvons le même type d'attaque que pour les essais réalisés dans le milieu II. Toutefois, avec le milieu I, la zone endommagée a une épaisseur de 0,9 à 1 mm, donc légèrement plus faible qu'avec le milieu II (tableau 14). L'épaisseur de la zone dégradée a une épaisseur de 150 à 200 μm quand cette dernière est définie avec les niveaux gris (figure 81). Si l'on considère le gradient de diffusion du soufre (sulfates) et des chlorures, l'épaisseur de cette zone est plus grande et avoisine 0,9 à 1 mm (figure 82).

Les épaisseurs des zones altérées sont plus élevées quand l'attaque biologique des mortiers armés CAC est réalisée dans le milieu II (tableau 14).

	Epaisseur endommagée	Epaisseur dégradée	total
CAC M II	~ 1,3 mm	0,7 ~ 1,9 mm	2 ~ 3,2 mm
CAC M I	~ 0,9 mm	0,9 ~ 1 mm	1,8 ~ 1,9 mm

Tableau 14 : Epaisseurs des zones dégradées des mortiers armés CAC à la fin du test de biodétérioration

← Sens de l'attaque



Zone saine

Zone dégradée

Zone endommagée

Figure 81 : Observations au MEB du mortier armé CAC après attaque bactérienne de *A. thiooxidans* dans le milieu I

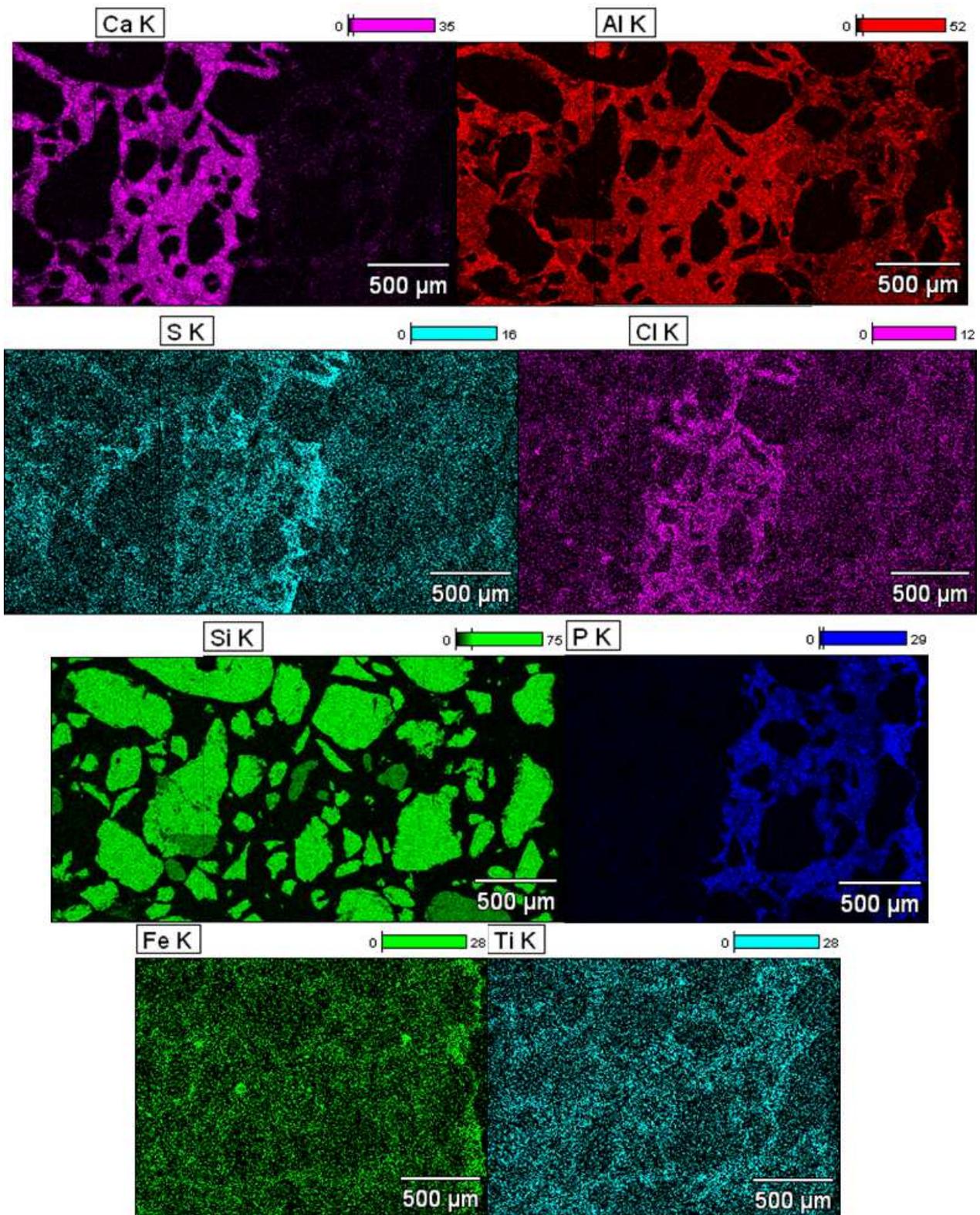


Figure 82 : Analyses par MEB-EDS des zones du mortier armé CAC après attaque par *A. thiooxidans* dans le milieu I. Les cartographies du fer, du titane et du phosphore concernent la surface externe de l'échantillon.

3-4 Synthèse des résultats vis-à-vis de l'impact des milieux sur la biodétérioration des mortiers armés

Les milieux I et II conduisent globalement au même mécanisme d'attaque conduisant à la formation d'une zone très endommagée d'épaisseur supérieure ou égale à une zone intermédiaire dégradée. La zone endommagée ne contient que des phases peu solubles comme le gel de silice et le gel de AH_3 . De façon opposée, des phases secondaires se forment dans la zone intermédiaire dégradée enrichie en ions sulfate et chlorure : le gypse et l'ettringite sont formés en quantité importante pour les deux types de mortier utilisés alors que le monochloroaluminate de calcium hydraté serait uniquement présent dans le mortier CAC. La forme différente de phosphore (phosphate et phosphore tricyclique) ne semble pas conduire à la formation de phases différentes contenant P. Des phases du type $AlPO_4$ sont susceptibles de se former sachant que le phosphore peut également faire partie du biofilm, conservé lors de la préparation des échantillons (même si son volume a diminué suite au séchage à $40^\circ C$).

Globalement, la majorité des phases du ciment, les hydrates ainsi que les phases secondaires formées par diffusion des ions sulfate et chlorure sont rapidement solubles lorsque le pH devient inférieur à 4 ; ce qui conduit à une rapide dissolution de ces phases laissant place dans la zone endommagée à des phases moins solubles comme le gel de silice et le gel de AH_3 . Toutefois, lorsque le pH est inférieur à 3, le gel de AH_3 semble être plus soluble que le gel de silice.

La cinétique de l'attaque et donc de relargage des éléments en solution dépend majoritairement d'un mécanisme de diffusion au sein de la pâte de ciment, auquel s'ajoute, à des échéances longues, une contribution additionnelle de la dissolution des phases peu solubles de la zone endommagée.

Les deux milieux conduisent toutefois à une différence d'intensité au niveau de l'altération des mortiers. Si l'on prend comme critère de différenciation l'épaisseur de la zone altérée (addition des épaisseurs des zones dégradée et endommagée), toutes les méthodes de mesure de cette épaisseur donne le même classement : le milieu II est plus agressif que le milieu I et les mortiers CAC sont plus résistants que les mortiers OPC (Tableau 15).

Si l'indice d'attaque est utilisé comme critère, nous retrouvons bien le meilleur comportement des mortiers CAC par rapport aux mortiers OPC. Le milieu II est également plus agressif dans le cas

du mortier CAC contrairement au mortier OPC (tableau 16). Toutefois, si nous utilisons la valeur trouvée lors de la première série d'essais faite sur mortiers armés OPC, le milieu II semble légèrement plus agressif que le milieu I.

	épaisseur dégradée (mm)			
	CAC I	CAC II	OPC I	OPC II
test à la phénolphtaléine	~ 1,4	~ 2,5	~ 2,6	~ 3,9
test à l'AgNO ₃	~ 1,8	~ 2,5	~ 2,8	~ 3,7
Observations au MEB	1,8 ~ 1,9	2 ~ 3,2	2 ~ 2,5	3 ~ 3,3

Tableau 15 : Epaisseurs de la zone dégradée des mortiers armés OPC et CAC par *A. thiooxidans* dans les milieux I et II

	Portland (OPC)						différence MI - MII		
	Al MI	Ca MI	Si MI	Al MII	Ca MII	Si MII	Al	Ca	Si
cumule (mmole)	1,95	70,18	7,62	2,32	64,41	6,13			
quantité de mortier (mole)	0,02	0,38	0,11	0,02	0,38	0,11			
% relargué	9,11	18,39	6,90	10,83	16,87	5,55	-1,72	1,51	1,35
H ⁺ (mole)	0,07608								
% normalisé / mole H ⁺	4,92	179,73	19,51	5,85	164,94	15,71	-0,93	14,79	3,81
Indice d'attaque	204			187			18		
	CAC						différence MI - MII		
	Al MI	Ca MI	Si MI	Al MII	CaMII	Si MII	Al	Ca	Si
cumule (mmole)	25,56	20,63	3,76	39,18	27,50	5,68			
quantité de mortier (mole)	0,32	0,22	0,03	0,32	0,22	0,03			
% relargué	7,96	9,29	13,42	12,21	12,39	20,29	-4,24	-3,10	-6,88
H ⁺ (mole)	0,07608								
% normalisé% mole H ⁺	58,93	47,37	8,63	90,35	63,15	13,05	-31,42	-15,78	-4,42
Indice d'attaque	115			167			-52		

Tableau 16 : Indice d'attaque pour les mortiers armés OPC et CAC dans les milieux I et II

4 - Reproductibilité de l'essai de biodétérioration de mortiers armés

L'essai de biodétérioration étant complexe, notamment au niveau de la reproductibilité de l'activité bactérienne, il est important d'évaluer sa reproductibilité. Pour cela, nous pouvons comparer les résultats obtenus avec le milieu II lors des deux séries d'essais même si la fréquence des renouvellements est différente.

4-1 Reproductibilité de l'évolution du pH

L'évolution du pH est très dépendante du nombre de renouvellement. Toutefois, nous pouvons constater des évolutions comparables pour les deux essais réalisés avec les mortiers armés OPC et CAC. Il y a néanmoins une chute moins rapide du pH au début du second essai avec le mortier OPC.

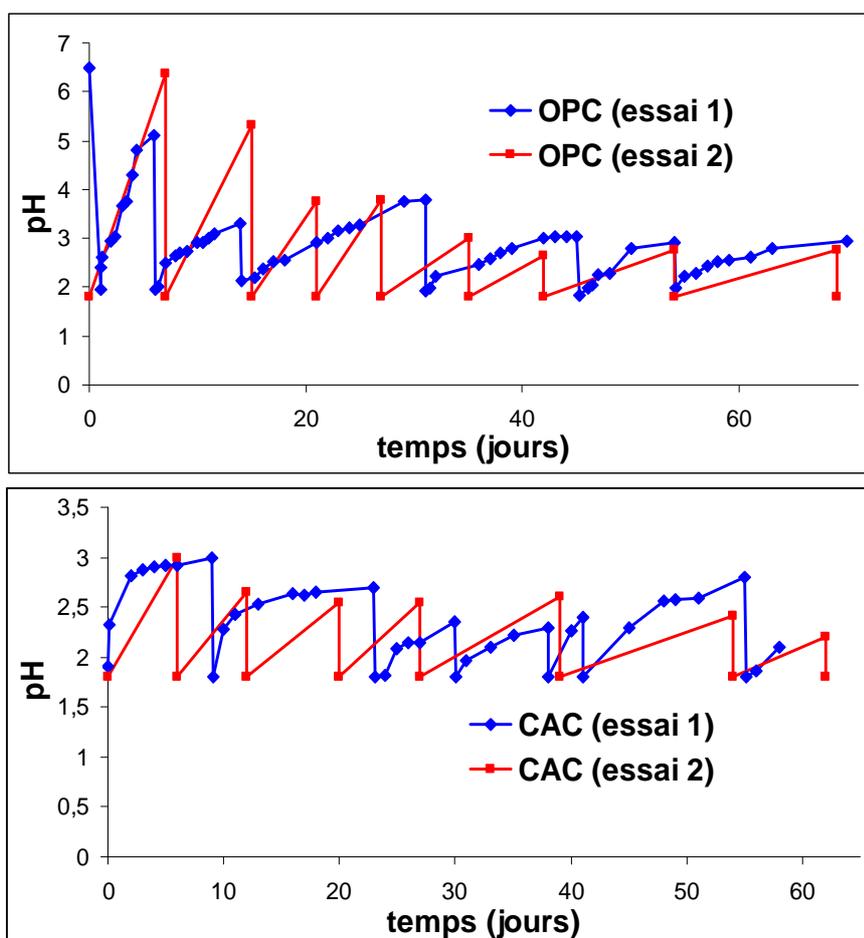


Figure 83 : Suivi du pH du milieu réactionnel en présence des mortiers armés OPC et CAC pour les deux séries d'essais avec le milieu II

4-2 Evolution des quantités cumulées des éléments lixiviés

Les quantités relarguées des éléments représentées en fonction de la quantité d'ions H^+ ajoutée durant l'expérience sont présentées sur la figure 84.

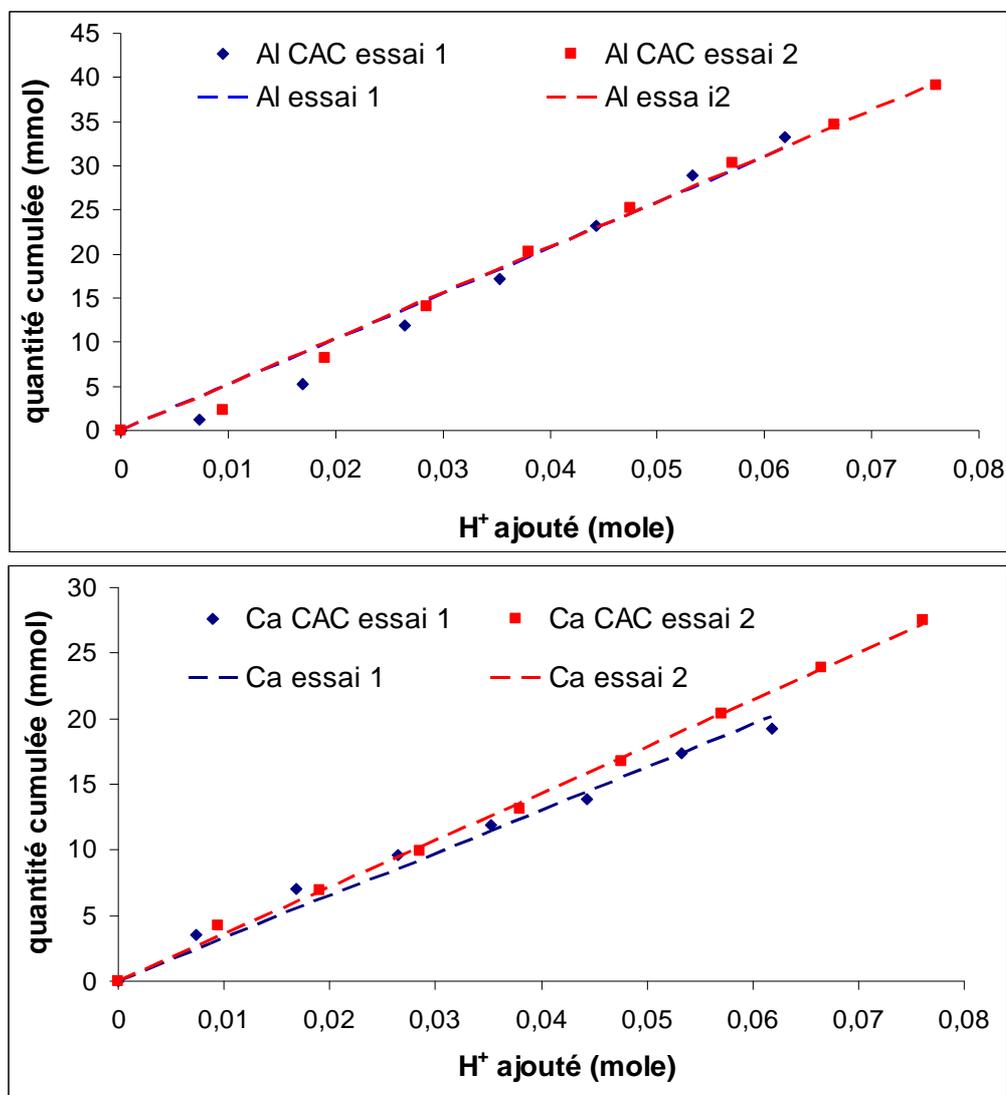


Figure 84 : Comparaison des quantités cumulées des éléments Ca et Al en fonction des ions H^+ ajoutés pour les mortiers armés OPC et CAC des deux séries d'essais utilisant le milieu II

Nous constatons une très bonne reproductibilité pour Ca et Al avec le mortier CAC. En revanche, la quantité de calcium relarguée pour le mortier OPC est nettement supérieure pour le premier essai, pour lequel le pH diminuait plus vite au début comparativement au second essai. Dans ce cas, la reproductibilité n'est pas établie avec certitude malgré la possibilité d'expliquer l'origine de la différence. Cette dernière peut aussi être mise en relation avec le paramètre que l'on considère constant, ici, à savoir, la production de H_2SO_4 par les bactéries entre deux

renouvellements. Si les bactéries, pour une raison inconnue, ont été moins actives, la quantité de H_2SO_4 sera moindre ; ce qui conduira à un relargage plus faible. Comme pour les courbes «quantités d'éléments relargués en fonction de la quantité d'ions H^+ », le terme en abscisse correspond au cumul des ions H^+ apportés par les renouvellements réalisés, une faible activité d'une seule des suspensions bactériennes utilisée lors des renouvellements se répercute pendant toute la durée de l'essai. Les essais de la troisième série (chapitre 6) tenteront d'apporter une réponse en estimant la quantité de H_2SO_4 produite par les bactéries entre deux renouvellements.

L'indice d'attaque permet de bien montrer l'impact des différents relargages. Ainsi cet indice est quasiment identique pour les mortiers CAC alors qu'il diffère pour les mortiers OPC (tableau 17).

éléments	OPC (essai I)			OPC (essai II)		
	Al	Ca	Si	Al	Ca	Si
quantité lixiviée (mmole)	3,66	71,13	8,18	2,32	64,41	6,13
mole d' H^+ ajoutées	0,073			0,076		
% normalisé /mole d' H^+ ajoutées	9,49	187,32	21,54	5,85	164,94	15,71
Indice d'attaque	218			187		

éléments	CAC (essai I)			CAC (essai II)		
	Al	Ca	Si	Al	Ca	Si
quantité lixiviée (mmole)	33,27	19,28	3,03	39,18	27,50	5,68
mole d' H^+ ajoutées	0,062			0,076		
% normalisé /mole d' H^+ ajoutées	94,30	54,40	8,56	90,35	63,15	13,05
Indice d'attaque	157			167		

Tableau 17 : Indice d'attaque des mortiers OPC et CAC pour les deux séries d'essais réalisés avec le milieu II

5 - Conclusion générale

Le dispositif expérimental, qui a été conçu, permet d'avoir une biodétérioration reproductible des mortiers dans des conditions contrôlées. Le mécanisme de biolixiviation en condition acide est contrôlé pour la diffusion des ions entre le mortier et la suspension bactérienne conduisant à des dissolutions et précipitations d'hydrates, de façon comparable à ce qui a été observé par de nombreux auteurs pour des solutions moins acides. Toutefois, si l'on considère l'évolution de la quantité cumulée des ions dissous, il semblerait que pour des temps longs d'attaque, un terme réactionnel lié à la dissolution de phases peu solubles s'ajoute à l'apport des ions issus de la diffusion. En conséquence, pour avoir des essais comparables, il est nécessaire d'apporter des quantités voisines d'ions H^+ , mais aussi, d'avoir une durée de l'essai équivalente. La représentation de la quantité cumulée des ions dissous en fonction de la quantité

d'ions H^+ ajoutée à chaque renouvellement permet de bien comparer les résultats obtenus lors des différents essais. Toutefois, deux points restent à être améliorés pour la dernière série d'essais qui sera présentée au chapitre 6. Premièrement, il convient d'essayer d'estimer la quantité de H_2SO_4 produite par les bactéries entre chaque renouvellement, puisque, jusqu'à présent, nous supposons cette dernière constante et donc équivalente pour chaque essai. Deuxièmement, le bilan de matière pour les éléments Ca, Si et Al relargués n'est pas totalement juste, puisque nous n'avons pas mesuré le relargage de ces éléments lors de la prélixiviation. L'étape de prélixiviation est identique pour chaque série d'essai, et cette phase ne modifie donc pas les résultats obtenus, mais conduit à ce que la proportionnalité de la quantité d'ions accumulés en solution en fonction de la racine du temps démarre généralement au second renouvellement et non pas au premier renouvellement. En effet, un certain temps est nécessaire pour qu'un régime stationnaire de diffusion s'établisse après la prélixiviation.

La biodétérioration conduit, après plusieurs mois, à des épaisseurs altérées significatives (plusieurs mm), présentant deux principales zones : une zone endommagée très altérée en contact avec la suspension et une zone intermédiaire moins altérée entre la zone endommagée et le cœur sain du mortier non altérée. Comme la minéralogie des pâtes des deux mortiers est différente, les zones altérées présentent des minéralogies différentes et conduisent à une intensité de biodétérioration différente. Toutefois, contrairement à des lixiviations par des solutions ayant un pH plus élevé, la zone endommagée, qui constitue le stade ultime d'altération, présente une épaisseur bien plus grande dans nos conditions fortement acides. De façon opposée, la zone intermédiaire est moins épaisse. Ceci est le signe d'une attaque plus sévère en conditions fortement acides, conduisant donc à une dissolution bien plus marquée de toutes les phases. Ainsi, dans la zone endommagée, qui est très poreuse, le coefficient de diffusion des ions doit être proche de celui des ions en solution ; d'où une contribution additionnelle possible pour les ions relargués due à la dissolution des phases peu solubles, qui sont respectivement un gel de SiO_2 ou d' AH_3 pour les mortiers OPC et CAC. Toutefois, la présence d'un biofilm est observée à la surface des mortiers, qui est fortement associé aux phases peu solubles de la zone endommagée. Il serait donc intéressant d'estimer l'effet du biofilm qui peut être comparable à une phase intermédiaire entre le mortier et la suspension ayant des propriétés spécifiques au niveau du transport de matière. Ce point sera abordé dans le chapitre 6 avec des essais, pour lesquels le biofilm sera éliminé par grattage de la surface des mortiers à chaque renouvellement.

L'intensité de la biodétérioration pour les différents mortiers peut être estimée par plusieurs critères. En premier lieu, nous avons défini un indice d'attaque à partir des éléments majoritaires relargués en solution (Ca, Si et Al). Cet indice d'attaque permet de confirmer de façon quantitative que les mortiers à base de ciment CAC sont moins biodétériorés que ceux à base de ciment OPC dans nos conditions expérimentales. Ainsi, l'essai de biolixiviation pourrait servir de test afin d'évaluer la performance de diverses formulations de matériaux cimentaires vis-à-vis de la biodétérioration par *Acidithiobacillus thiooxidans*. L'indice d'attaque semble donner des résultats plus précis que la mesure de l'épaisseur altérée lors de l'observation d'une coupe transversale des cylindres de mortiers à condition que l'activité bactérienne soit constante (puisque cette dernière n'est pas mesurée dans ces premières séries d'essais). Toutefois, la mesure de l'épaisseur altérée ne nécessite pas forcément des observations sous MEB, puisque les tests à la phénolphtaléine ou à l'AgNO₃ conduisent généralement au même classement des mortiers vis-à-vis de leur résistance à la biodétérioration.

Le milieu de culture a aussi une influence sur l'intensité de la biodétérioration puisque l'indice d'attaque indique que la biodétérioration est plus intense en présence du milieu II que du milieu I, et ceci surtout vis-à-vis du mortier CAC. Ainsi, réaliser le test dans le milieu II ne change pas l'ordre vis-à-vis de la résistance à la biodétérioration, le mortier CAC reste plus résistant que le mortier OPC vis-à-vis d'une attaque acide. Toutefois, l'utilisation du milieu II réduit considérablement l'écart entre eux. Pour la troisième série d'essais, nous avons donc utilisé le milieu II, qui représente les conditions les plus défavorables, permettant ainsi de réaliser des essais de plus faibles durées dans une logique d'utilisation de ce dernier comme un test de performance entre différentes formulations.

CHAPITRE 5 - Essais de lixiviation par des solutions acides (H₂SO₄ et HCl)

1 - Introduction

Les résultats des essais présentés au chapitre précédent indiquent qu'il convient de mieux contrôler la prélixiviation des mortiers avant le test de biodétérioration. Pour y parvenir, il a été décidé de faire une prélixiviation par HCl qui doit être rapide et reproductible et aussi permettre de connaître la quantité lixiviée de Ca, Si et Al. HCl a été choisi par rapport à H₂SO₄ pour ne pas avoir la même attaque acide que lors de l'essai de biodétérioration qui est fait à la suite sachant que la diffusion de chlorures dans la pâte de ciment lors de la prélixiviation peut aussi permettre d'induire une corrosion plus rapide de l'armature d'acier.

Ainsi, ce chapitre présente les résultats d'essais de lixiviation par des solutions de HCl à pH de 2 selon une méthodologie identique à celle utilisée lors des essais de biodétérioration en utilisant le même dispositif expérimental et les mêmes critères pour le renouvellement de la solution. Les essais ont été réalisés pendant 55 jours à 30°C. Ces résultats seront donc utilisés pour définir les conditions de prélixiviation mais aussi pour comparer l'intensité d'une lixiviation par un acide fort vis-à-vis de l'attaque biologique, afin de commencer à apporter des éléments de réponse à notre questionnement initial sur l'équivalence entre acides minéraux ou biogénérés. Ainsi, pour compléter cette démarche, des essais de lixiviation par des solutions de H₂SO₄ à pH de 2 ont également été réalisés. Ceci permettra de comparer l'effet de ces deux acides forts.

Cette série d'essais utilise des cylindres de mortiers plus petits (diamètre 2,25 cm et hauteur 7 cm) ; ce qui ne permettra pas une comparaison directe des résultats avec ceux présentés au chapitre précédent contrairement à la troisième série d'essais de biodétérioration (chapitre 6). La réduction de la taille des cylindres de mortier et donc l'augmentation du ratio entre le volume de la suspension et le volume du mortier (ce ratio passe de 8 à 22), ont été motivées par le fait que nous avons observé une diminution du pH lors des essais de biodétérioration plus lente avec le mortier OPC qu'avec le mortier CAC. Ceci biaise quelque peu la comparaison entre ces deux types de mortiers puisque la solubilité des phases est dépendante du pH. Ainsi nous pouvons espérer que l'utilisation de cylindres de mortier plus petits conduise à une variation du pH plus

proche entre les mortiers mais également, à une corrosion de l'armature en acier plus rapide puisque l'épaisseur d'enrobage est réduite.

2 - Résultats

2-1 Suivi du pH pendant l'essai de lixiviation du mortier armé OPC en présence des solutions acides

Le pH chute un peu plus rapidement au début de l'essai en présence de H_2SO_4 . L'évolution du pH est ensuite très voisine entre les deux acides à partir du 4^{ème} renouvellement (figure 85). Le pH diminue ensuite lentement pour atteindre en fin d'expérience un pH de 2,2.

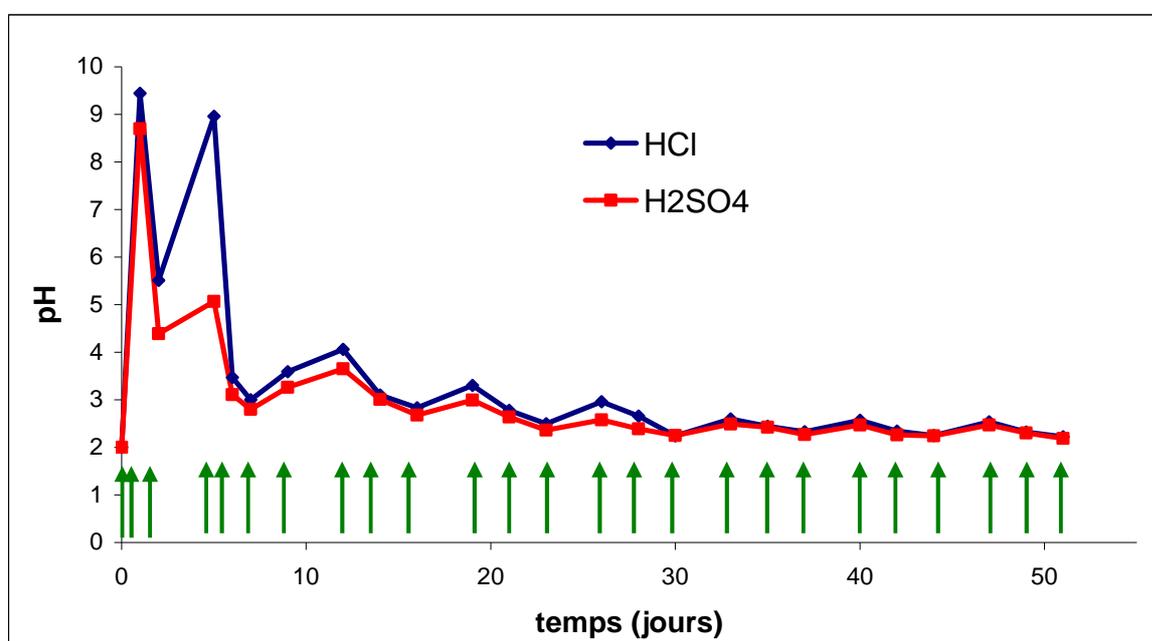


Figure 85 : Suivi du pH des solutions acides (H_2SO_4 ou HCl) en contact du mortier OPC
(→ = renouvellement de la solution d'acide)

2-2 Suivi des éléments lixiviés pendant l'essai de lixiviation du mortier armé OPC en présence des solutions acides

Dans ces essais, pour lesquels la quantité cumulée des éléments relargués est mesurée dès le début, une très bonne proportionnalité de la fraction cumulée de Ca et Si est obtenue en fonction de la racine du temps dès le premier prélèvement (figure 86).

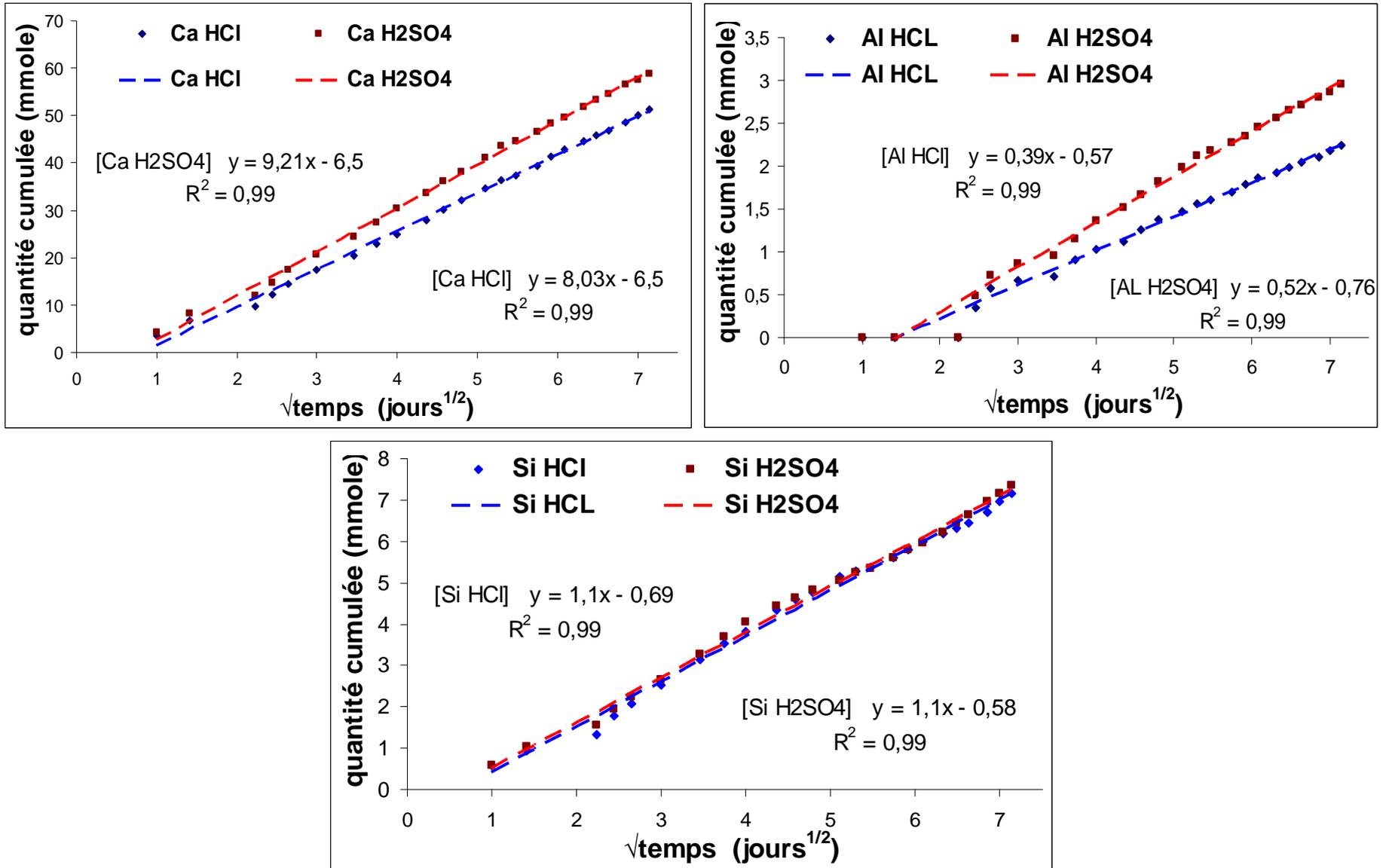


Figure 86 : Quantités relarguées des éléments (Ca, Al, Si) en fonction de la racine du temps des mortiers armés OPC lixiviés par des solutions de HCl et H₂SO₄ (pH = 2)

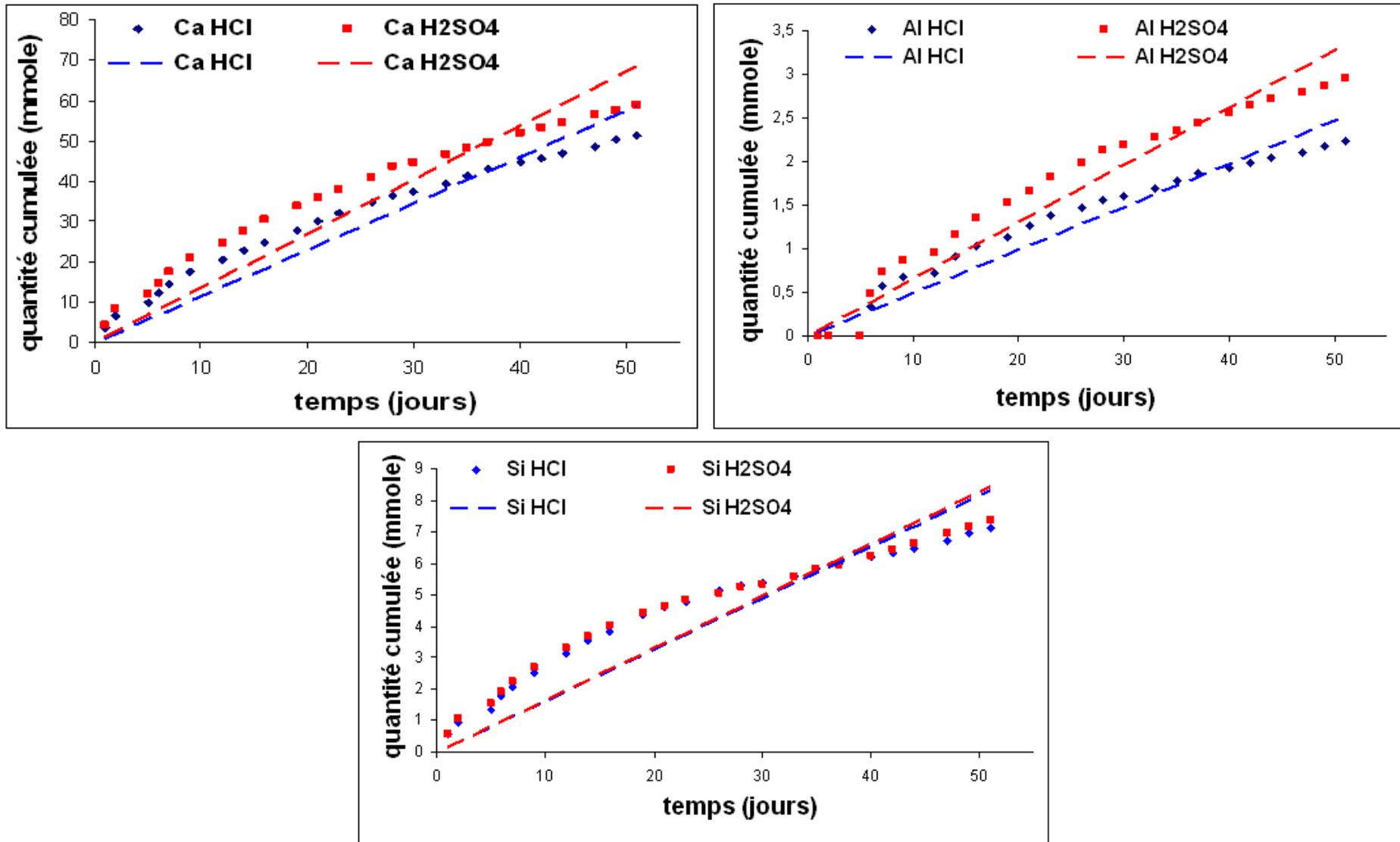


Figure 87 : Quantités relarguées des éléments (Ca, Al, Si) en fonction du temps des mortiers armés OPC lixiviés par des solutions de HCl et H₂SO₄ (pH = 2)

Pour Al, il convient d'arriver à des pH inférieurs à 4 pour accumuler cet élément en solution comme cela avait été remarqué lors des essais de biodétérioration. Ceci est à mettre en relation avec la solubilité des phases formées et certainement de AH_3 . Ces résultats confirment que la diffusion induisant diverses dissolution-précipitation de phases est le mécanisme principal qui gouverne le relargage des ions en solution. Ceci est un accord avec la non proportionnalité de la quantité cumulée des éléments relargués en fonction du temps (figure 87).

On constate également que l'attaque par H_2SO_4 est plus forte que l'attaque par HCl puisque le relargage des ions Ca et Al est plus élevé en présence de H_2SO_4 que de HCl. Cela pourrait être dû à la double acidité de l'acide sulfurique par rapport à l'acide chlorhydrique.

La quantité cumulée de l'élément Ca relargué en fonction de la quantité d'ions H^+ apportée à chaque renouvellement varie en fonction du temps de l'expérience (figure 88). Le calcium est lixivié en plus grande quantité au début de l'essai. Ceci est lié à des modifications de la teneur en calcium des phases contenues dans la zone altérée au cours de l'essai. L'étude de la microstructure permettra d'étayer ce point.

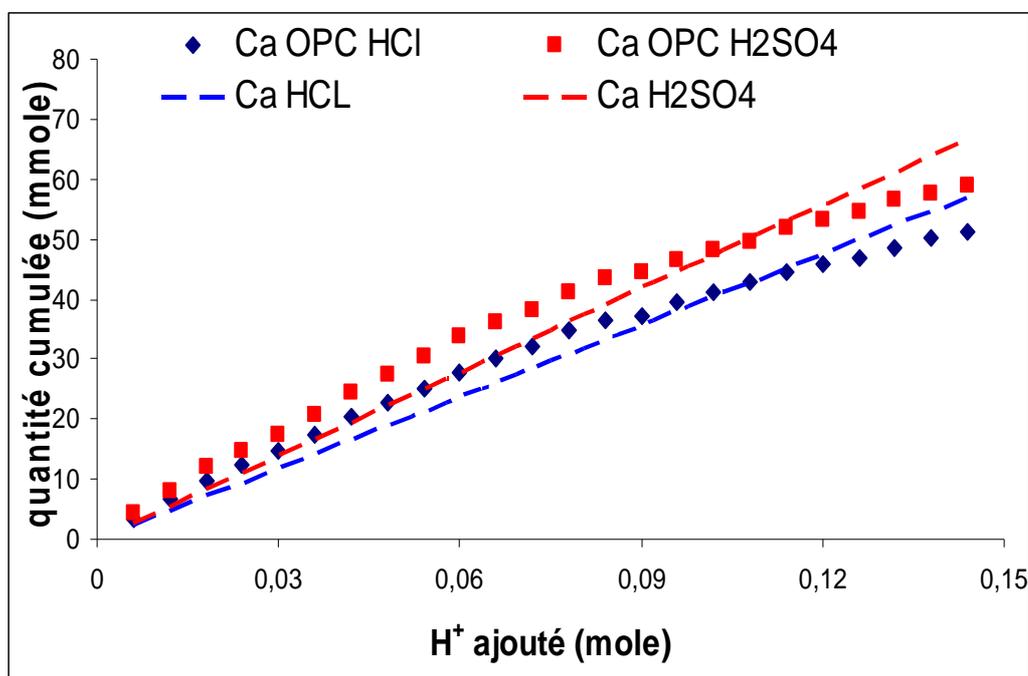


Figure 88 : Quantité relarguée du Ca par les mortiers armés OPC en fonction des ions H^+ ajoutés à chaque renouvellement des solutions acides

2-3 Suivi du pH pendant l'essai de lixiviation du mortier armé CAC en présence des solutions acides

Les deux acides conduisent globalement à la même évolution du pH (Figure 89). L'augmentation du pH lors des premiers renouvellements est faible. Après le premier renouvellement, le pH augmente seulement de deux unités, alors que pour le mortier armé OPC, l'augmentation est de l'ordre de sept unités. Toutefois, après 55 jours, le pH est du même ordre de grandeur que celui obtenu pour le mortier armé OPC.

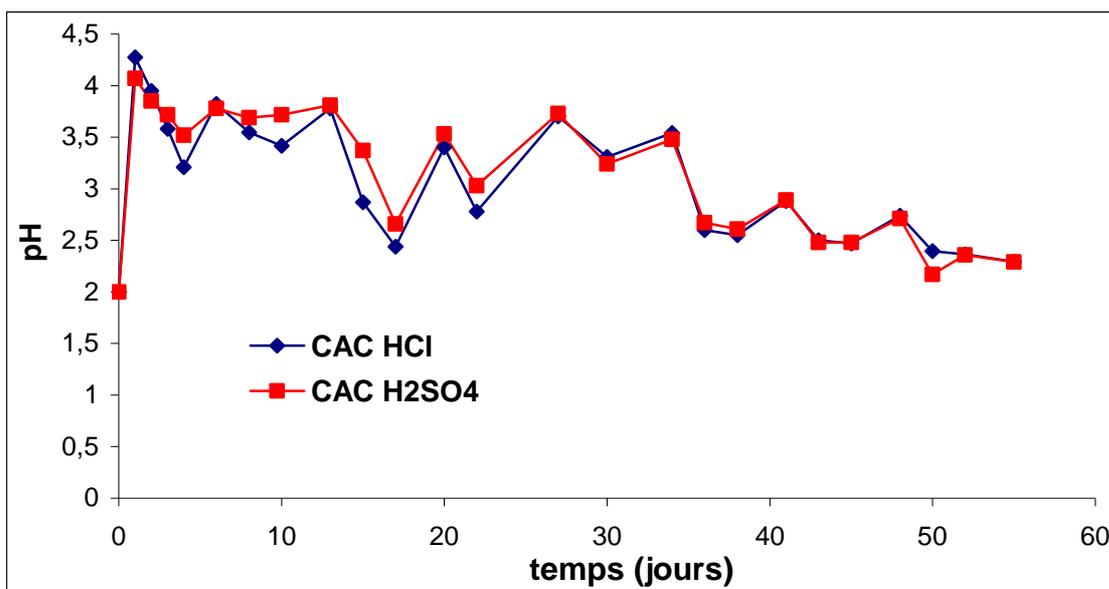


Figure 89 : Suivi du pH des solutions d'acides en contact avec les mortiers armés à base du ciment alumineux

2-4 Suivi des éléments lixiviés pendant l'essai de lixiviation du mortier armé CAC en présence des solutions acides testées

La quantité cumulée des éléments relargués indique que H_2SO_4 conduit à une attaque plus forte que HCl (figure 90) comme observé dans le cas du mortier OPC. Cependant, la quantité cumulée des éléments relargués ne présente pas une aussi bonne proportionnalité avec la racine du temps que celle obtenue avec le mortier OPC. On observe deux régimes de proportionnalité, le second conduisant à un relargage plus rapide pour les 9 derniers renouvellements lorsque le pH reste inférieur à 3. Ce type de comportement avait déjà été observé pour la première série d'essais de biodétérioration dans le cas du mortier OPC. Nous avons fait l'hypothèse d'une contribution additionnelle à la diffusion vis-à-vis de l'accumulation des ions en solution suite à des réactions de dissolution.

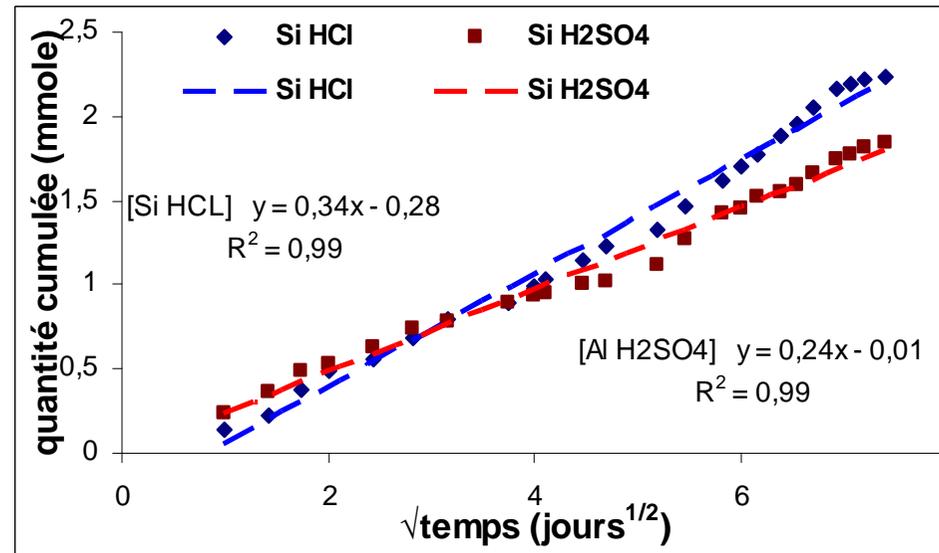
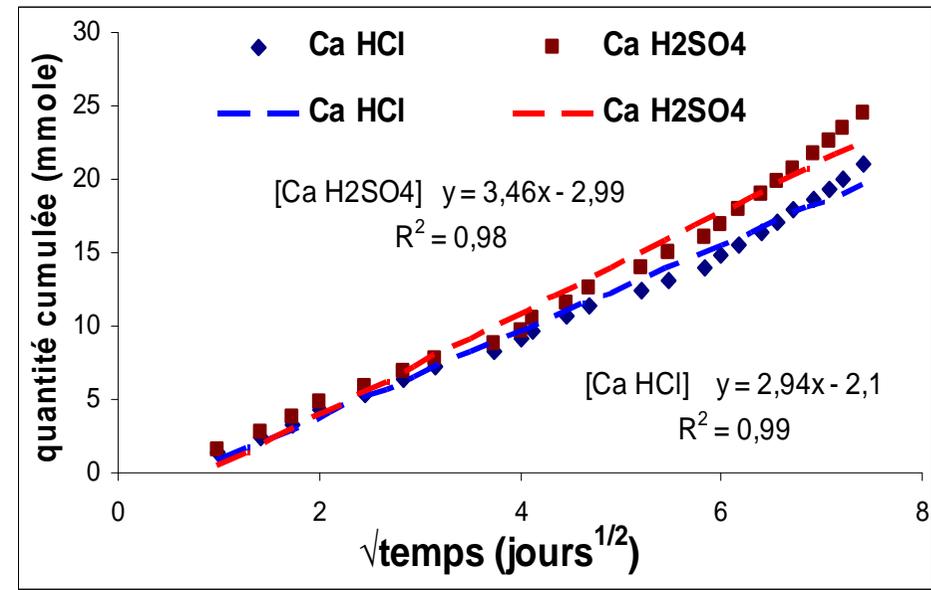
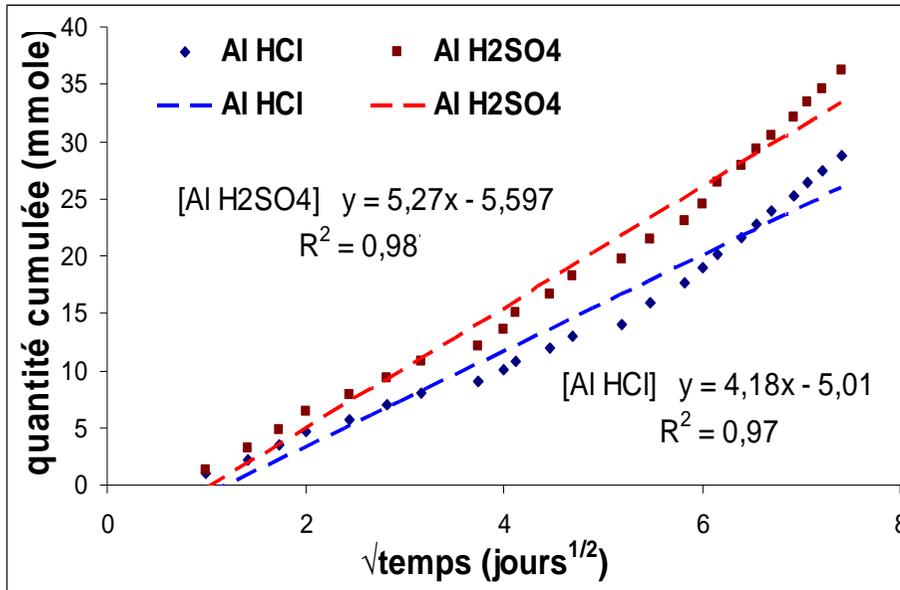


Figure 90 : Quantités relarguées des éléments (Ca, Al, Si) en fonction de la racine du temps des mortiers armés CAC lixiviés par des solutions de HCl et H₂SO₄ (pH = 2)

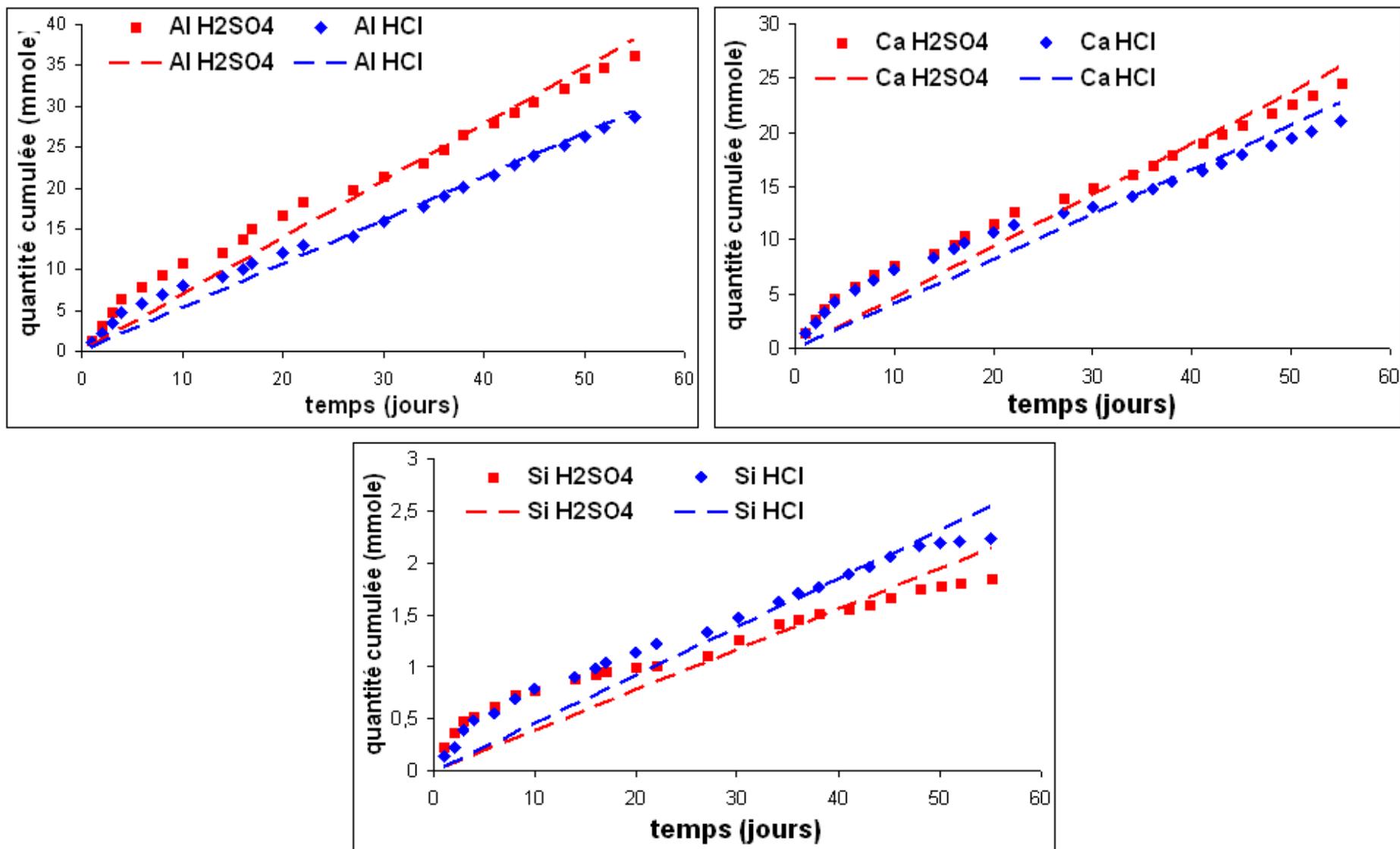


Figure 91 : Quantités relarguées des éléments (Ca, Al, Si) en fonction du temps des mortiers armés CAC lixiviés par des solutions de HCl et H₂SO₄ (pH = 2)

Ceci pourrait aussi être le cas dans cet essai puisque une bonne proportionnalité de la quantité cumulée des éléments relargués en fonction du temps est observée pour Al et dans une moindre mesure pour Ca (figure 91). Ce n'est pas le cas pour Si, comme cela a toujours été observé dans les essais de biodégradation précédents. Ainsi, de façon opposée au mortier OPC, la quantité cumulée des éléments Al et Ca relargués est proportionnelle à la quantité d'ions H^+ apportée à chaque renouvellement (figure 92). Cette proportionnalité est quasi parfaite avec H_2SO_4 .

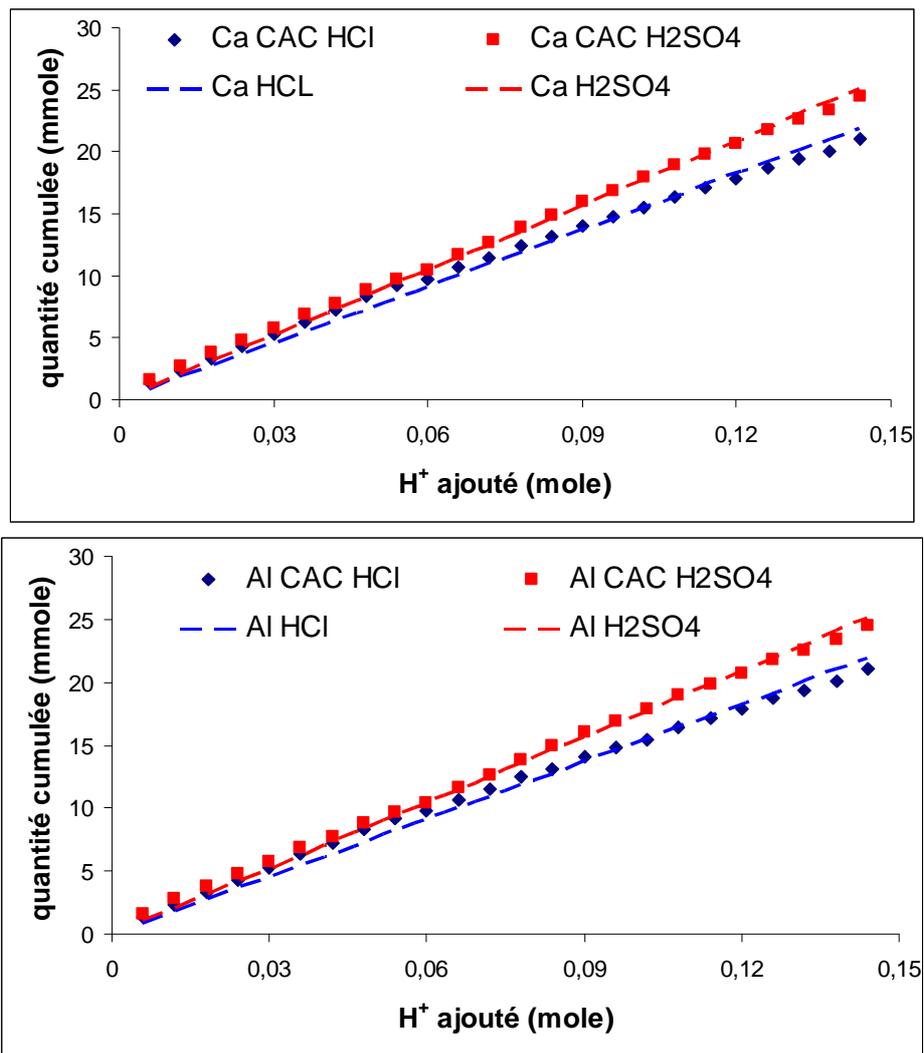


Figure 92 : Quantités relarguées de Ca et Al par les mortiers armés OPC en fonction des ions H^+ ajoutés

2-5 Observations de la microstructure des mortiers armés OPC à la fin de l'essai de lixiviation

2-5-1 Observations à la loupe binoculaire

Les observations à la loupe binoculaire des mortiers OPC montrent également que l'attaque par l'acide sulfurique est plus agressive que celle par de l'acide chlorhydrique en considérant l'épaisseur de la zone altérée (figure 93). Ceci est en accord avec les conclusions tirées des quantités des éléments Ca, Al et Si relarguées en solution au paragraphe précédent.

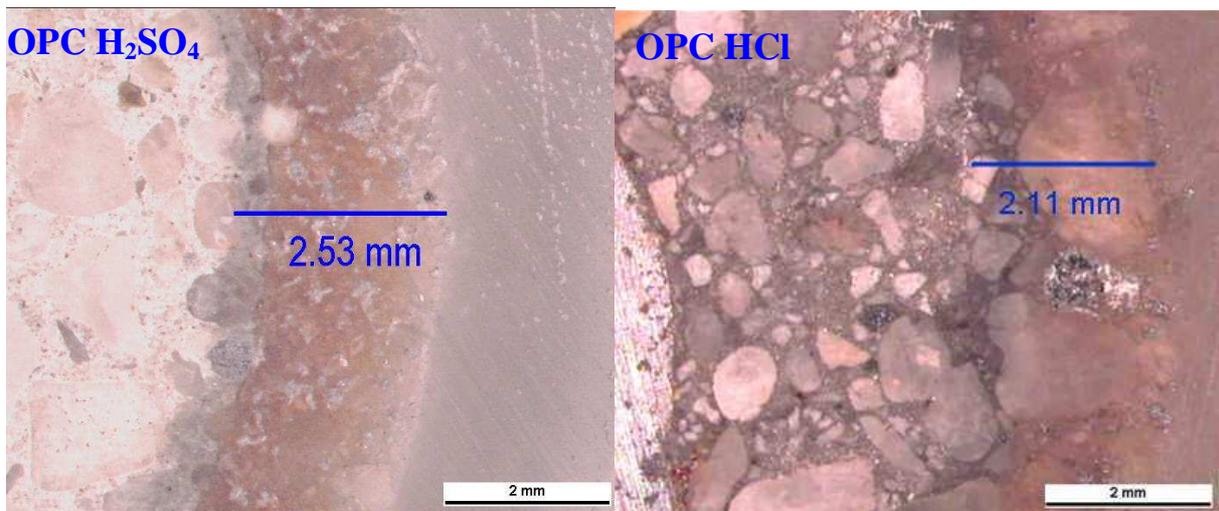


Figure 93 : Observations à la loupe binoculaire des mortiers armés OPC à la fin de l'attaque acide

2-5-2 Test à la phénolphtaléine

L'épaisseur dégradée définie par le test à la phénolphtaléine est elle aussi plus grande avec l'acide sulfurique que l'acide chlorhydrique et les valeurs trouvées sont très proches de celles obtenues avec une simple observation à la loupe : 2,1 mm pour le mortier armé attaqué par HCl et de 2,4 mm pour le mortier armé attaqué par H₂SO₄ (figure 94).

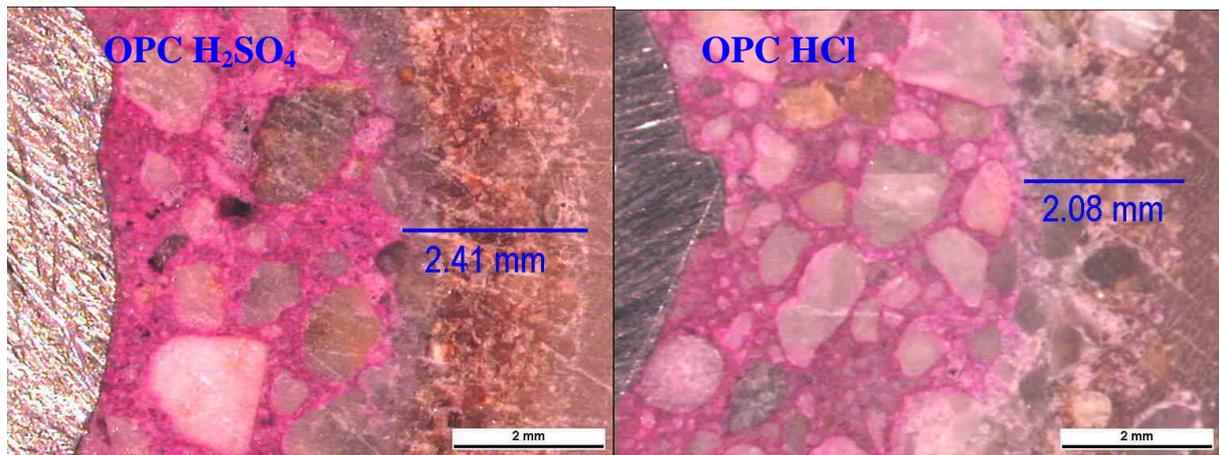


Figure 94 : Test à la phénolphtaléine des mortiers armés OPC après l'attaque acide par des solutions de HCl et H₂SO₄ à pH = 2

2-5-3 Test à l'AgNO₃

Ce test a été effectué uniquement sur l'échantillon soumis à l'attaque par l'acide chlorhydrique (Figure 95). On ne trouve pas de chlorures dans la zone la plus altérée, puisque les phases contenant ces derniers ne sont pas stables dans cette zone. Les chlorures indiquent par contre l'épaisseur de la zone intermédiaire dégradée. Ainsi, l'épaisseur de cette zone est de 2.09 mm, ce qui est cohérent avec les autres mesures réalisées.

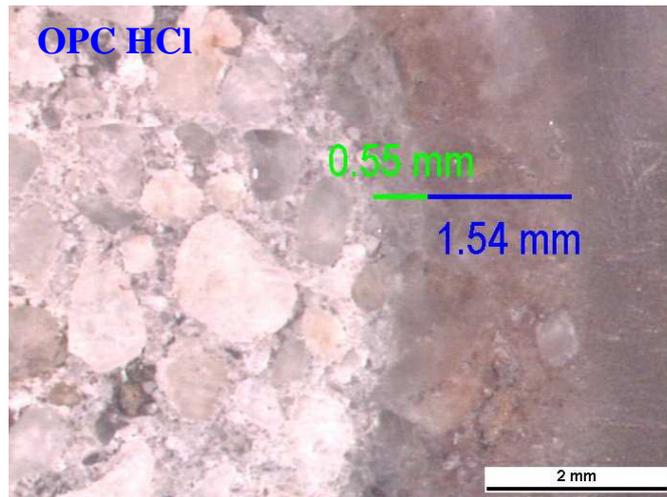


Figure 95 : Test à l'AgNO₃ du mortier armé OPC après attaque par une solution de HCl (pH = 2)

2-6 Observations de la microstructure du mortier armé CAC à la fin de l'essai de lixiviation

2-6-1 Observations à la loupe binoculaire

Les observations à la loupe binoculaire montrent que quel que soit l'acide utilisé, l'épaisseur de la zone dégradée est comparable, de l'ordre de 1,6 mm (figure 96). Le type d'acide utilisé ne semble pas modifier le degré d'altération du mortier armé CAC contrairement à ce qui avait été déduit des quantités des éléments Ca, Al et Si relarguées en solution.

Si nous comparons les résultats obtenus à ceux du mortier OPC, l'épaisseur dégradée est nettement plus faible dans le cas du mortier CAC. Ceci est en accord avec la meilleure résistance des mortiers CAC observées dans les essais de biodétérioration.

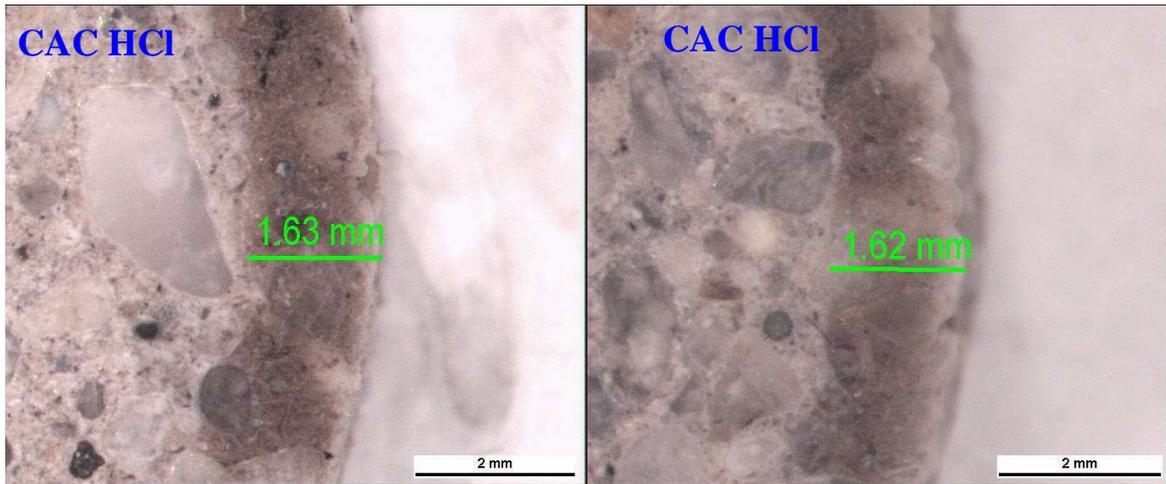


Figure 96 : Observations à la loupe binoculaire des mortiers armés CAC après attaque acide par des solutions de HCl et H₂SO₄ (pH = 2)

2-6-2 Test à la phénolphtaléine

L'épaisseur de la zone altérée est également similaire avec les deux acides testés et voisine de 2,50 mm (figure 97). Toutefois, dans ce cas, nous arrivons à des conclusions opposées vis-à-vis de la performance des mortiers : le mortier OPC serait un peu plus résistant que le mortier CAC. Ceci démontre à nouveau que la mesure des épaisseurs dégradées serait un critère moins fiable que la mesure de l'indice d'attaque calculé à partir des éléments dissous, afin de déterminer la performance relative de différents mortiers.

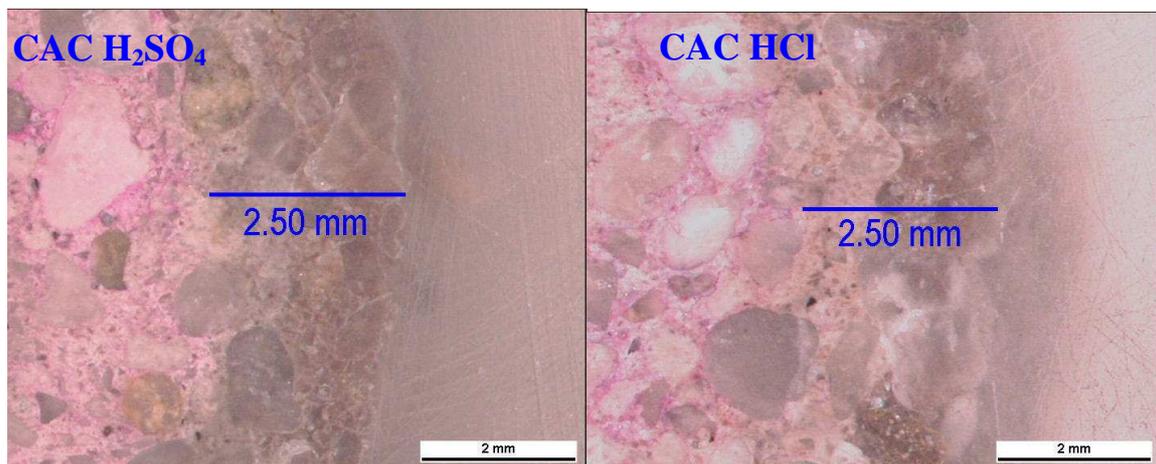


Figure 97 : Test à la phénolphthaléine des mortiers armés CAC après attaque acide par des solutions de HCl et H₂SO₄ (pH = 2)

2-6-3 Test à l'AgNO₃

Le test à l'AgNO₃ du mortier CAC montre une zone claire de 2 mm d'épaisseur, mais ne délimite pas une zone bien nette de diffusion des chlorures (figure 98). Cela est peut être dû

au fait que les ions chlorures réagissent avec les aluminates de calcium pour former le sel de Friedel. Ceci réduirait donc la quantité d'ions chlorure libres de la porosité du mortier susceptibles de réagir pour former AgCl.

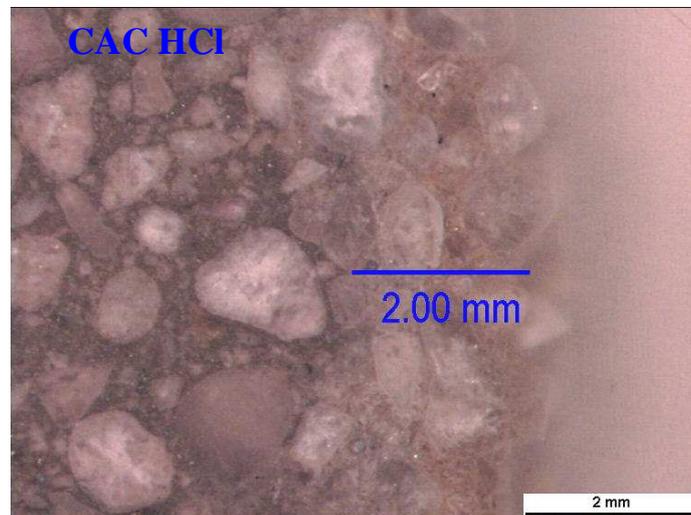


Figure 98 : test à l'AgNO₃ du mortier armé CAC après l'attaque par une solution de HCl (pH = 2)

2-7 Observations au MEB des mortiers armés OPC et CAC

Les différentes techniques simples permettant d'estimer l'épaisseur dégradée peuvent conduire à des conclusions opposées vis-à-vis de la résistance relative de mortiers lors d'une attaque acide. Comme déjà indiqué, une même épaisseur dégradée mesurée par ces méthodes, peut l'être plus ou moins, conduisant donc à une intensité de l'attaque différente. Ainsi, des observations par MEB ont été réalisées à la fois pour évaluer si une technique plus précise donnerait les résultats escomptés et aussi pour comparer les mécanismes d'attaque entre une attaque acide et l'attaque biologique étudiée précédemment.

2-7-1 Cas du mortier armé OPC après attaque par une solution de HCl (pH =2)

Trois zones sont observées comme lors des essais de biodétérioration (figure 99) :

- à la surface, une zone très altérée où il ne reste pratiquement que les grains de sable. Cette zone d'une épaisseur 1,3 à 1,7 mm est à nouveau appelée ici « zone endommagée »,
- une zone intermédiaire inférieure à 1 mm, plus faiblement altérée et à nouveau appelée « zone dégradée »,
- une zone saine où la quantité d'éléments est comparable à celle d'un mortier non attaqué.

← Sens de l'attaque acide

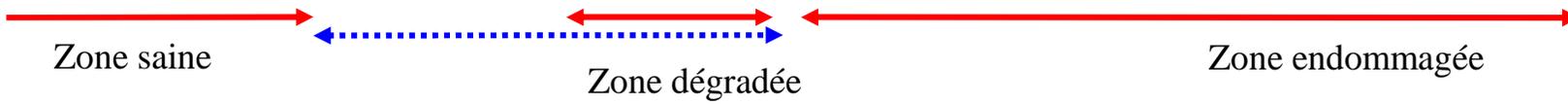
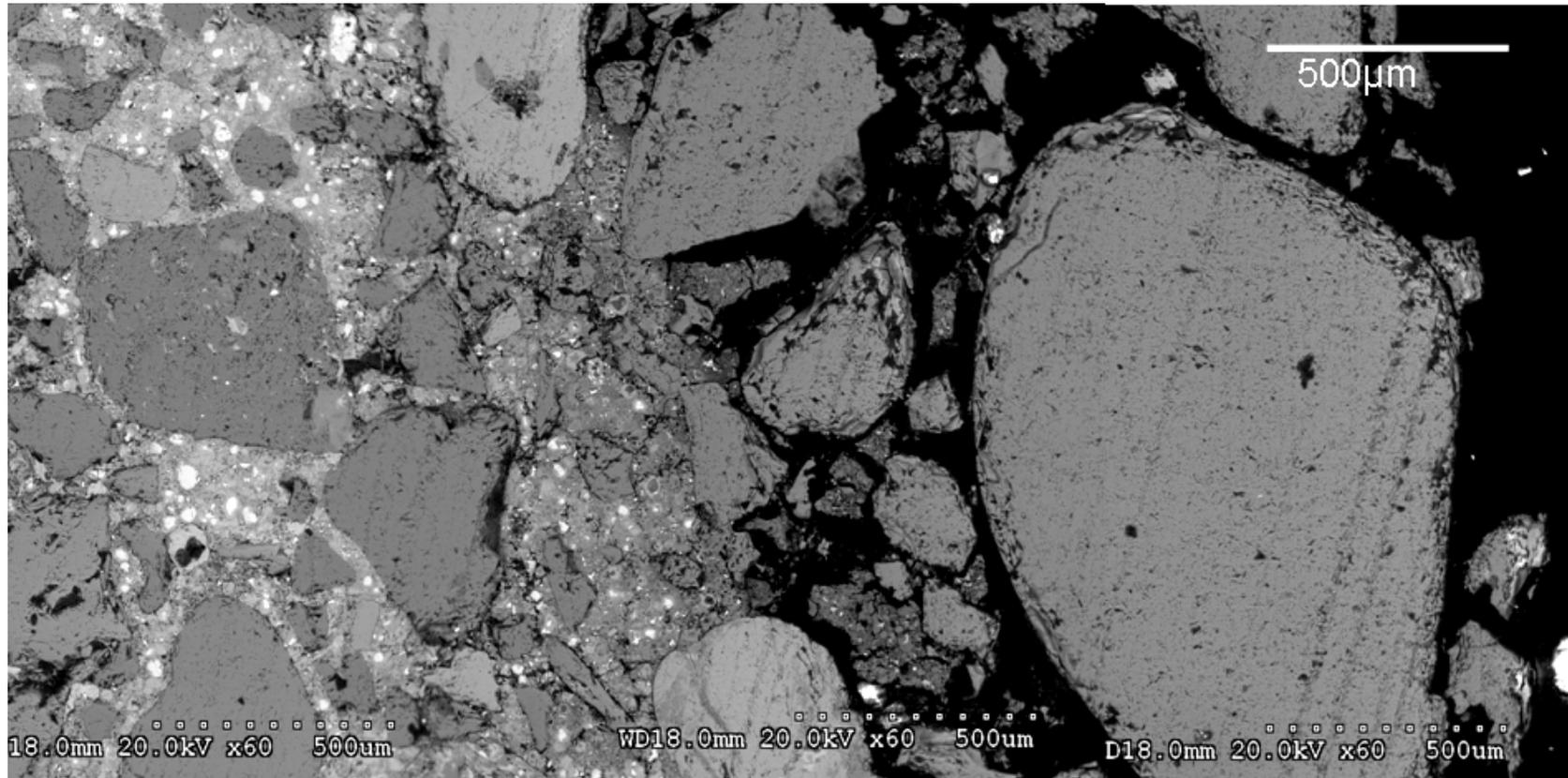


Figure 99 : Observations au MEB du mortier armé OPC après attaque par une solution de HCl à pH 2

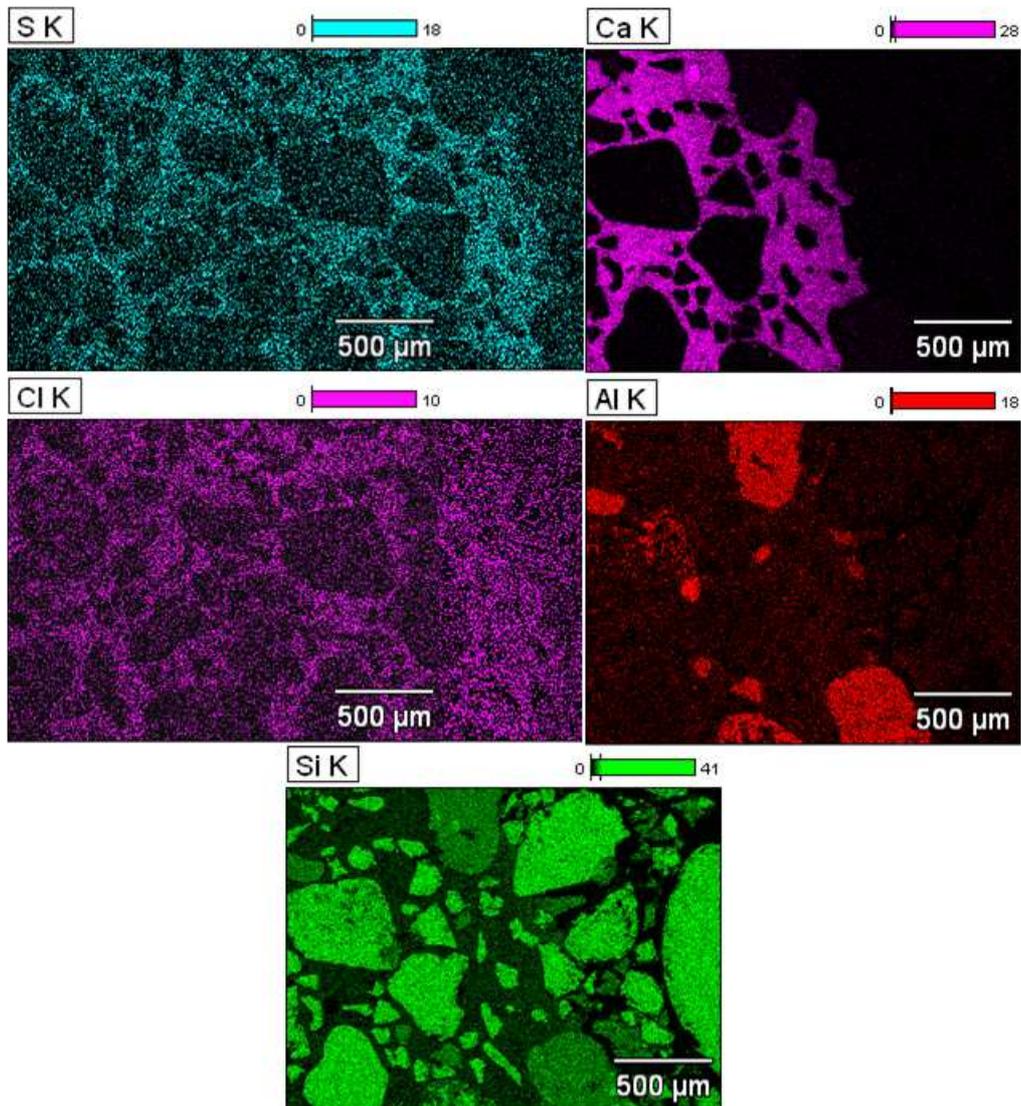


Figure 100 : Analyses par MEB-EDS des zones du mortier armé OPC après une attaque acide par une solution de HCl à pH 2

Dans la zone endommagée, on remarque l'absence de tout élément excepté Si, qui correspond aux grains de quartz du sable et à des zones contenant un gel de silice (figure 100). Ainsi, contrairement à l'attaque par biolixiviation, cette zone a une porosité encore bien plus grande. Il n'y a pas de biofilm et les grains de sable restent à la surface certainement par les frottements induits par les contacts entre les grains. Pourtant, quand on observe cette zone, les grains de sable semblent par endroit très espacés et le fait de couler la résine a peut être légèrement écarté ces derniers. Ceci aurait pour conséquence de produire une épaisseur de la zone endommagée plus grande que la réalité.

La zone dégradée débute par un front net de calcium accompagné d'un petit gradient de soufre, qui pourrait être associé à la précipitation de gypse. Bien qu'il n'y ait pas de sulfates

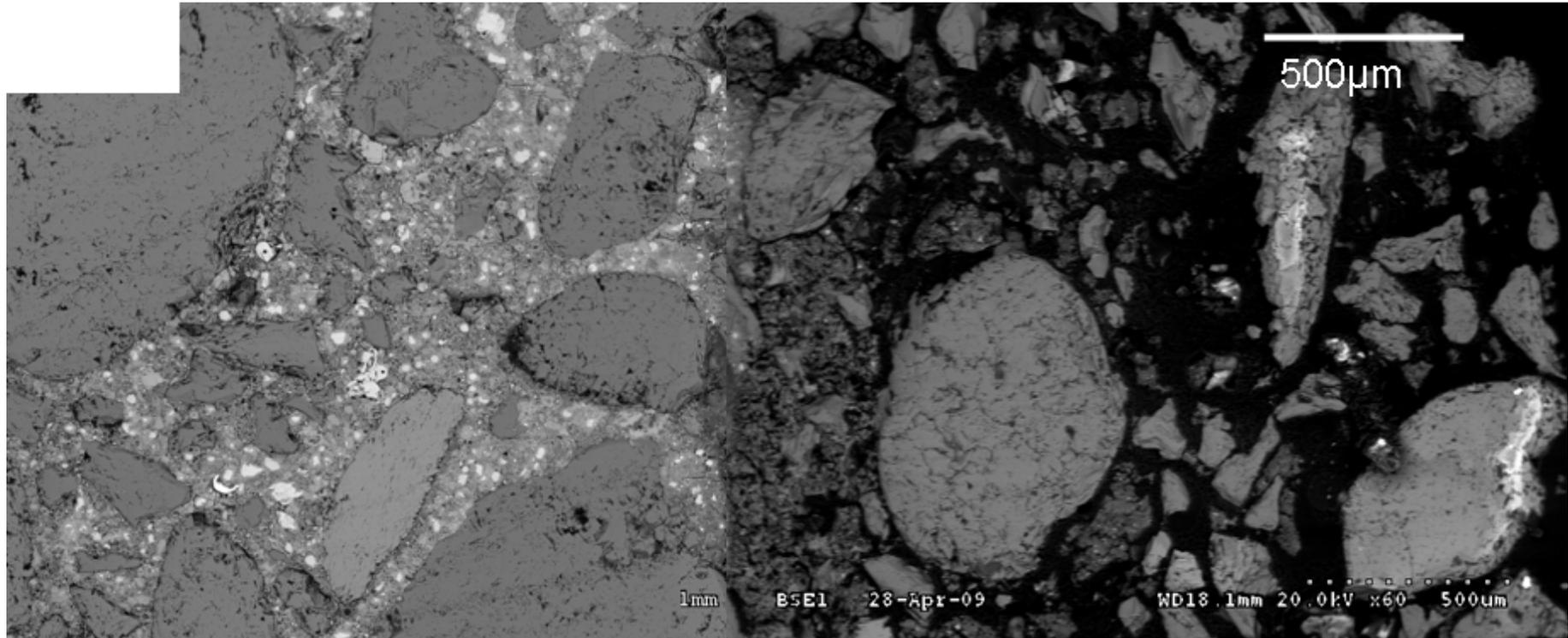
apportés par la solution, ceci n'est pas un artéfact. En effet, il y a des sulfates dans le ciment Portland, conduisant à la formation d'ettringite dans la pâte de ciment. Cette phase n'est pas stable à l'interface entre la zone dégradée et la zone endommagée à cause d'un pH trop faible contrairement au gypse qui peut être stable à des pH plus faibles.

La profondeur de pénétration des chlorures est de 1 mm ce qui permet de donner une estimation de l'épaisseur de la zone dégradée. Toutefois, quand nous observons la microstructure au niveau de cette zone, elle ne semble pas ou seulement très peu altérée en dépit de la pénétration de chlorures. Si nous considérons le gradient de S indiquant la destruction de l'ettringite au profit du gypse, l'épaisseur de cette zone serait inférieure à 0.5mm. Ainsi, l'épaisseur de cette zone devrait être plus faible que celle mesurée avec les chlorures si l'on souhaite comparer l'intensité de l'attaque mesurée avec l'épaisseur dégradée ou l'indice d'attaque (calculé à partir des ions relargués dans la phase aqueuse).

2-7-2 Cas du mortier armé OPC après attaque par une solution de H_2SO_4

Nous retrouvons les trois zones habituelles avec toutefois la présence d'une forte quantité de gypse dans la zone endommagée du côté de la zone dégradée (figure 101). L'épaisseur de la zone dégradée peut être estimée par le gradient de concentration en S (figure 102) en supprimant la partie de la zone endommagée riche en gypse ; cette dernière est de 300 à 400 μm . ce qui est bien moindre que ce qui avait été estimé avec le gradient de chlorures pour l'attaque par HCl.

← Sens de l'attaque acide



Zone saine

Zone dégradée

Zone endommagée

Figure 101 : Observations au MEB du mortier armé OPC après attaque par une solution de H_2SO_4 à pH 2

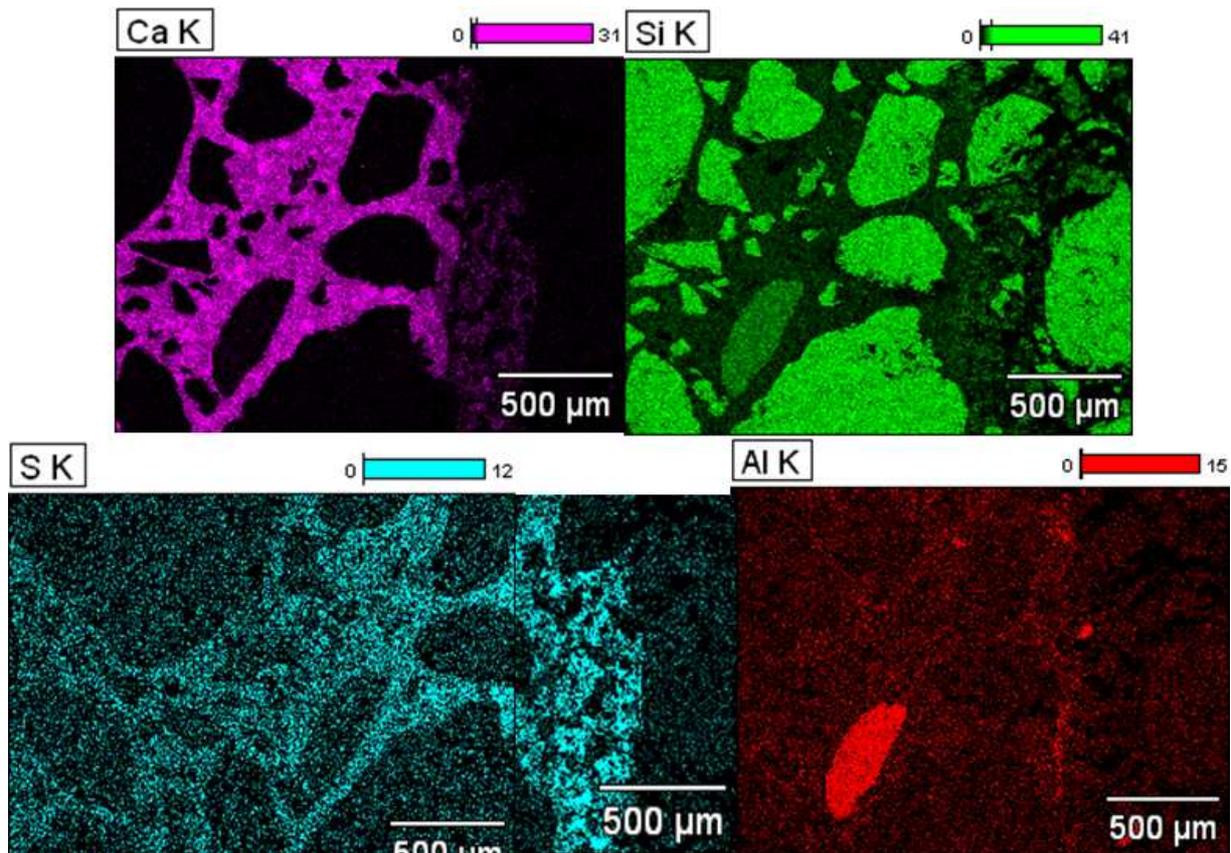


Figure 102 : Analyses par MEB-EDS du mortier armé OPC après l'attaque par une solution de H_2SO_4 à pH 2

2-7-3 Cas du mortier armé CAC après attaque par une solution de HCl (pH =2)

Les observations au MEB indiquent la présence des trois zones habituelles (figure 103). La difficulté liée à la détermination précise de l'épaisseur de la zone dégradée demeure. Si nous considérons le gradient d'ions chlorures, l'épaisseur serait d'environ 1,5 mm alors que si nous considérons le gradient de S induit par la déstabilisation certainement de l'ettringite pour former du gypse (le ciment CAC contient aussi un peu de S), l'épaisseur serait de 100 µm (figure 104).

La zone endommagée contient un gel de AH_3 en faible quantité, signe que les conditions de pH sont suffisamment basses à la fin de l'essai pour dissoudre de façon intense cette phase.

← Sens de l'attaque acide

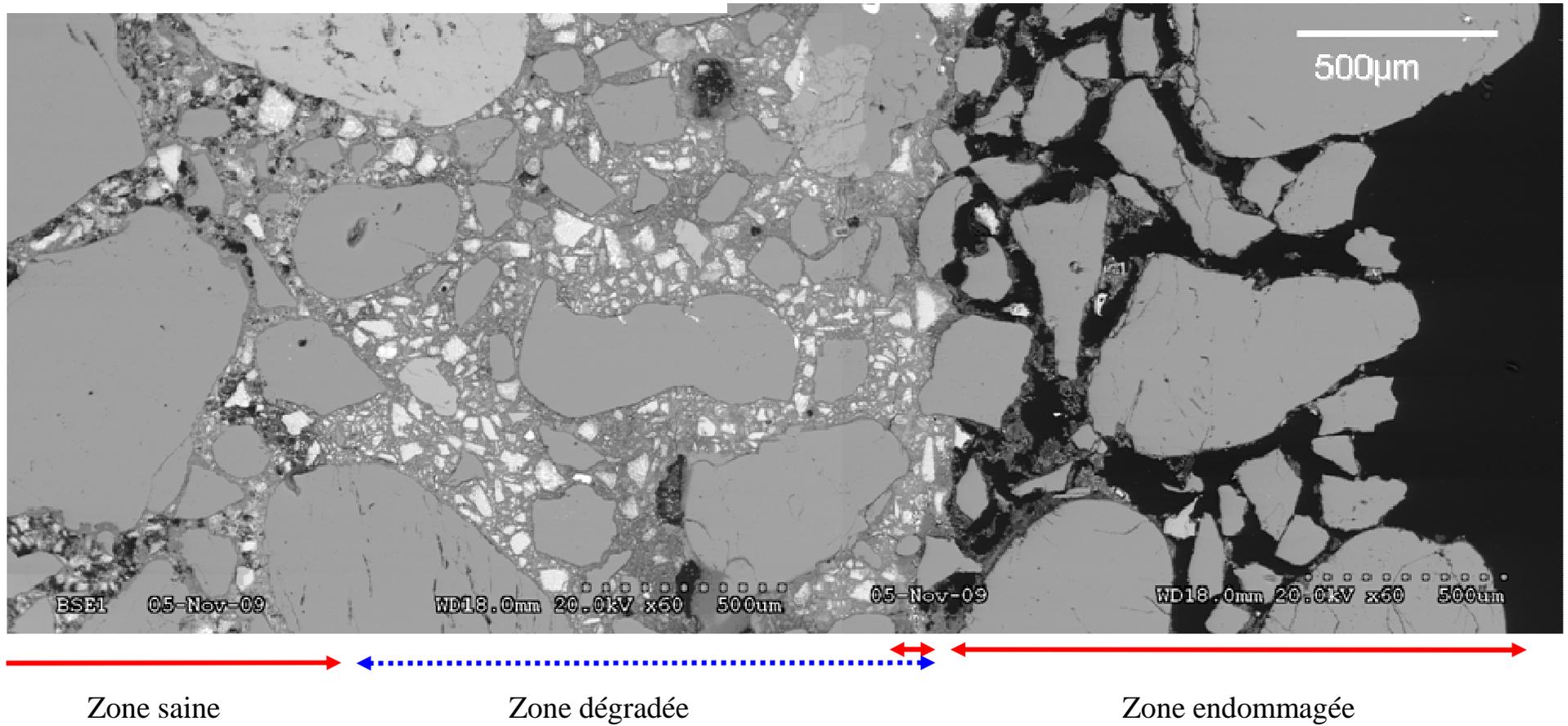


Figure 103 : Observations au MEB du mortier armé CAC après attaque par une solution de HCl à pH 2

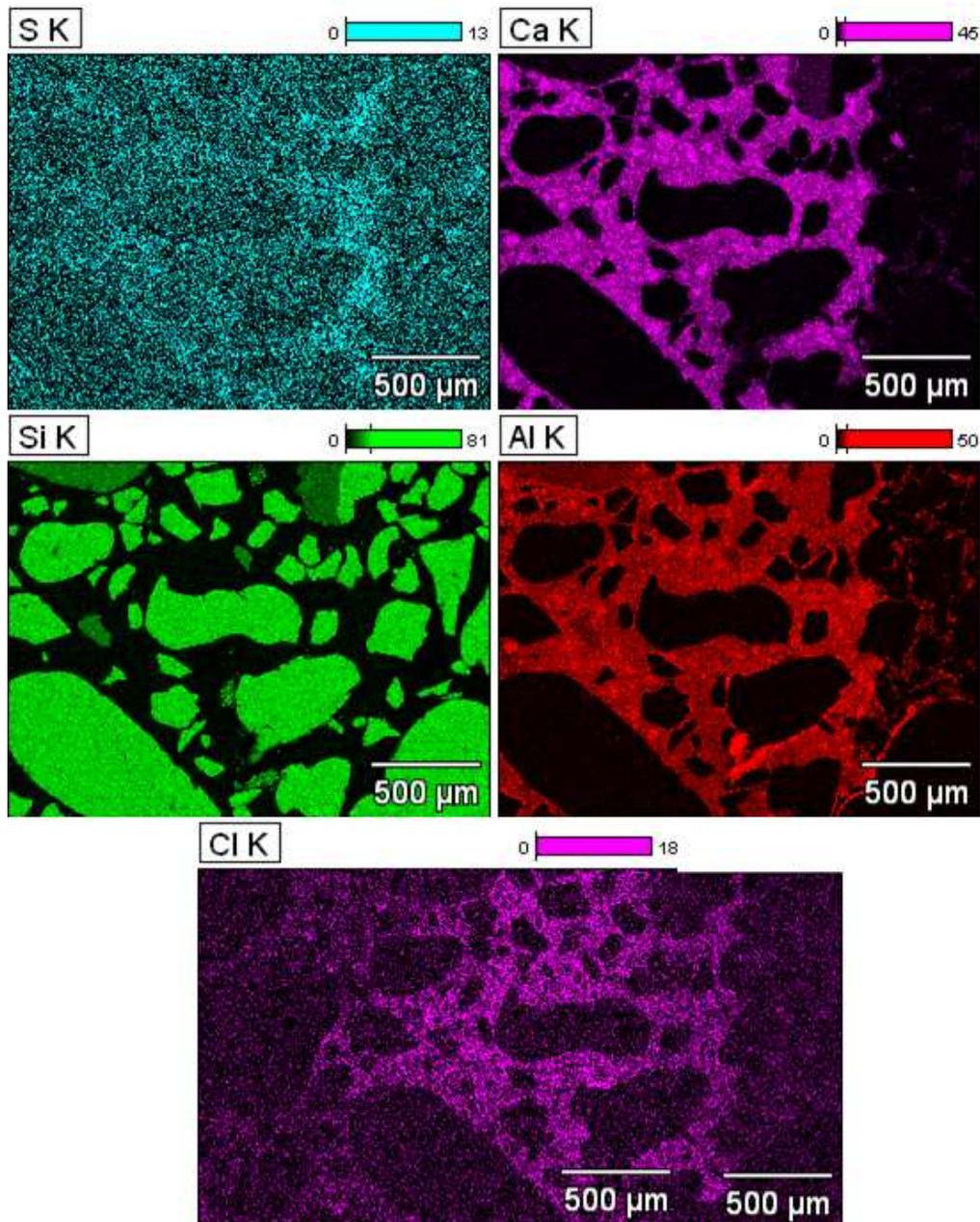


Figure 104 : Analyses par MEB-EDS du mortier armé CAC après l'attaque par une solution de HCl à pH 2

2-7-4 Cas du mortier armé CAC après attaque par une solution de H₂SO₄

Les observations par MEB sont en accord avec celles faites lors de l'attaque par HCl (figure 105). La zone endommagée a une épaisseur comprise entre 1,5 et 1,7 mm. L'épaisseur de la zone dégradée mesurée par le gradient de S varie entre 0,3 et 0,5 mm (figure 106).

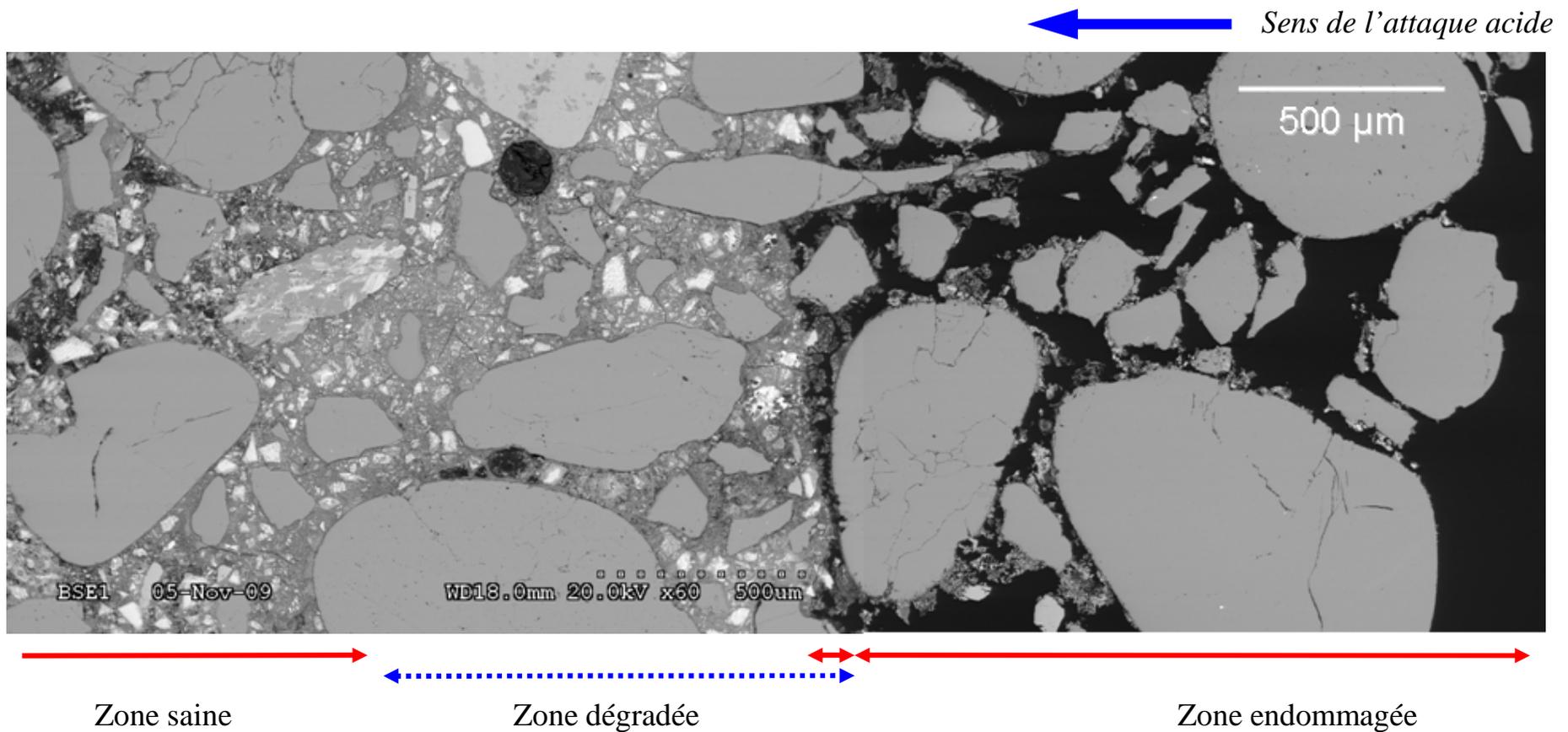


Figure 105 : Observations au MEB du mortier armé CAC après attaque par une solution de H_2SO_4 à pH 2

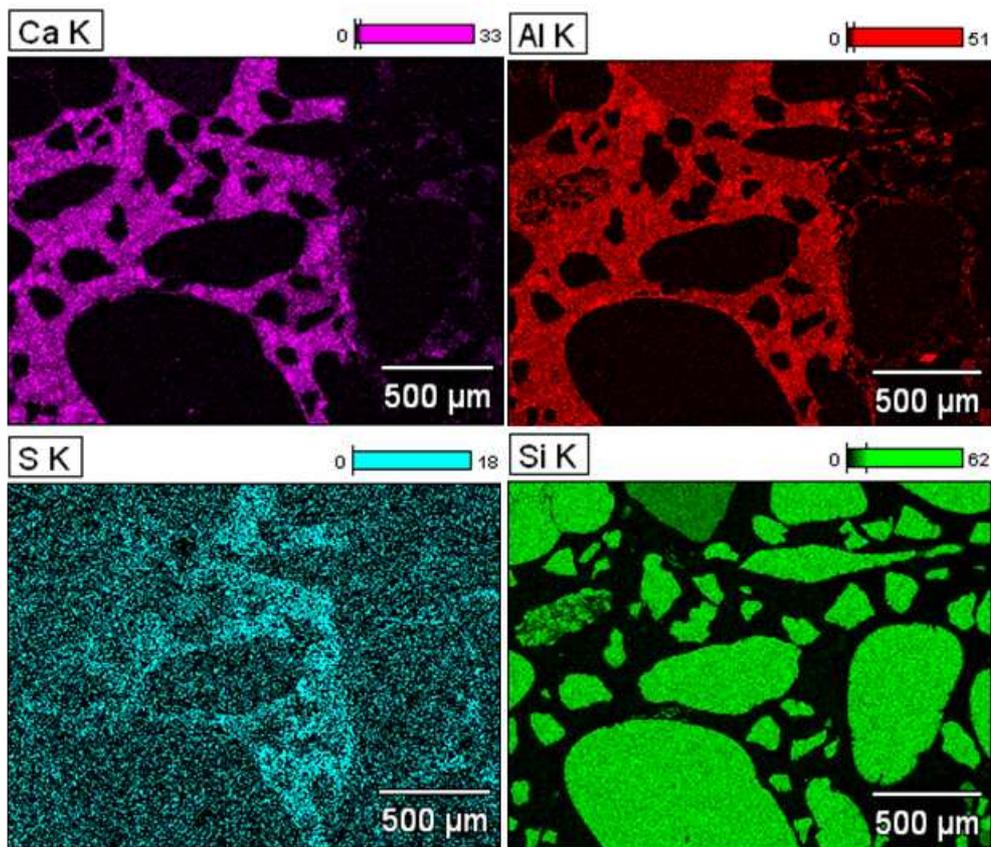


Figure 106 : Analyses par MEB-EDS du mortier CAC après attaque par une solution de H_2SO_4 à pH 2

2-8 Synthèse des résultats

Les essais de lixiviation des mortiers par des solutions de H_2SO_4 à pH de 2 conduisent globalement au même mécanisme d'attaque que celui observé lors des essais de biodétérioration, avec toutefois, des simplifications notamment au niveau de la zone endommagée puisqu'il y a absence de biofilm. Ceci conduit à une zone endommagée encore plus poreuse que dans le cas des essais de biodétérioration.

Durant ces essais, la quantité cumulée des éléments dissous est totale, ce qui a permis de confirmer les résultats des essais de biodétérioration vis-à-vis d'une cinétique de relargage contrôlée par la diffusion. Toutefois, aux temps longs, la présence d'une source additionnelle d'ions ne dépendant pas d'un phénomène diffusif, mais directement liée à la dissolution des phases dans la zone endommagée, semble à nouveau avoir été mise en évidence. La zone endommagée est en effet à nouveau plus épaisse que la zone dégradée, signe que la dissolution complète des phases intervient peu de temps après les mécanismes purement diffusifs.

L'indice d'attaque (tableau 18) indique sans équivoque que les mortiers CAC résistent mieux aux deux types d'attaques acides que les mortiers OPC. Ce dernier indique également que l'attaque par H₂SO₄ à pH de 2 est plus forte que l'attaque par HCl à pH de 2 quel que soit le type de mortier utilisé.

	OPC H ₂ SO ₄ (E/C = 0,5)			OPC HCl (E/C = 0,5)		
	Al	Ca	Si	Al	Ca	Si
%normalisé /mole H ⁺	11,32	228,74	28,67	8,58	199,29	27,81
Indice d'attaque	269			236		
	CAC H ₂ SO ₄ (E/C = 0,5)			CAC HCl (E/C = 0,5)		
	Al	Ca	Si	Al	Ca	Si
%normalisé /mole H ⁺	126,99	85,50	6,47	100,71	73,55	7,84
Indice d'attaque	219			182		

Tableau 18 : Indice d'attaque pour les mortiers OPC et CAC en fonction du type d'acide testé

L'utilisation de l'épaisseur dégradée estimée par MEB, comme indicateur de l'intensité de l'attaque acide, conduit à des conclusions bien moins précises que l'indice d'attaque principalement à cause de l'incertitude de la mesure de l'épaisseur de la zone dégradée (tableau 19). Ceci est bien plus flagrant avec ces essais, pour lesquels il n'y a pas une incertitude sur la quantité des ions H⁺ totale au niveau des ions H⁺ produit par les bactéries entre deux renouvellements.

	épaisseur de la zone endommagée (mm)	épaisseur de la zone dégradée (mm)	Somme des zones dégradées (mm)
OPC HCl	1,3 ~ 1,7	0,5~ 1,0	1,8 ~ 2,7
OPC H ₂ SO ₄	2	0.3 à 0.4	2.3 ~ 2.4
CAC HCl	1,2 ~ 1,5	0,1 ~ 1,5	1,3 ~ 3,0
CAC H ₂ SO ₄	1,5 ~ 1,7	0,3 ~ 0,5	1,8 ~ 2,2

Tableau 19 : Epaisseurs dégradées estimées au MEB des mortiers armés OPC et CAC suite aux attaques acides

L'attaque par une solution de H₂SO₄ à pH de 2 réalisée ici sur le mortier OPC a montré une attaque plus importante par rapport aux essais effectués avec une solution de H₂SO₄ à pH de 4 (Albert 2002). Ceci est cohérent avec le fait que les quantités relarguées des éléments sont quasi

directement proportionnelles à la quantité d'ions H^+ ajoutée (figure 88) mais aussi à une plus grande solubilité des phases.

Les essais réalisés avec HCl nous permettent également de définir les conditions de prélixiviation, qui seront utilisées dans la troisième série d'essais (chapitre 6). Pour le mortier OPC, il convient de faire 4 renouvellements pour être certains d'avoir un pH inférieur à 5. Nous avons donc décidé de faire subir le même traitement au mortier CAC malgré qu'un seul renouvellement soit suffisant pour atteindre des pH inférieurs à 5. Ces 4 renouvellements seront effectués sur 5 jours.

CHAPITRE 6- Utilisation de l'essai comme un test de performance et comparatif avec une attaque acide

1 - Introduction

Pour cette dernière série d'essais, toutes les améliorations de l'essai définies à partir de la compréhension des mécanismes mis en jeu, ont été appliquées :

- la prélixiviation a été optimisée par une prélixiviation de 5 jours par HCl à pH de 2 afin d'avoir un pH de surface inférieur à 5. Ceci permet d'obtenir un bilan de masse total comprenant la période de prélixiviation. Ainsi, toutes les courbes présentées tiendront compte de cette période contrairement au chapitre 4. Des échantillons seront également observés à la fin de la prélixiviation pour s'assurer que seuls quelques microns en surface de l'échantillon ont été altérés.
- Les cylindres de mortier ayant le plus petit diamètre (2,5 cm) seront utilisés comme pour les essais de lixiviation par les acides forts (chapitre 5) afin d'avoir une évolution du pH de la suspension comparable entre mortiers OPC et CAC.
- Le milieu II, qui est le plus agressif, a été utilisé.
- Le dosage des ions sulfates au début et à la fin des renouvellements sera effectué, afin d'essayer de déterminer la quantité de H_2SO_4 générée par les bactéries entre chaque renouvellement.

Deux objectifs principaux ont été poursuivis dans cette troisième série d'essai de biodétérioration. Premièrement, essayer d'apporter des réponses à certaines hypothèses faites au niveau des mécanismes mis en jeu lors de la biodétérioration et notamment :

- Estimer l'effet du biofilm sur l'intensité de l'attaque en comparant des essais dans lesquels le biofilm se forme et d'autres où ce dernier n'a pas le temps de se développer à cause d'un grattage de la surface à chaque renouvellement.
- Estimer l'impact d'une meilleure microstructure de la pâte de ciment, conduisant à un coefficient de diffusion plus faible avec des essais faits avec des mortiers de E/C différents. Durant ces essais, les mortiers seront également grattés afin de ne prendre en compte que l'effet de la diffusion dans la zone dégradée, pour laquelle l'effet de l'E/C est le paramètre majeur.

- Comparer pour une même quantité d'ions H^+ ajoutés au système l'attaque générée par H_2SO_4 provenant de l'acide sulfurique ou généré par les bactéries. Pour cela, les essais de biodétérioration seront comparés aux essais de lixiviation par H_2SO_4 réalisés au chapitre 5. Toutefois, comme il a été mis en évidence des effets additionnels des constituants des milieux suite aux différences observées entre milieux I et II (chapitre 4), des essais complémentaires de lixiviation ont été réalisés avec la suspension correspondant à la culture bactérienne ajoutée à chaque renouvellement mais dans laquelle les bactéries ont été éliminées par filtration. Cet essai est le meilleur témoin possible pour évaluer l'effet additionnel que les bactéries génèrent entre les renouvellements.

La figure 107 regroupe la nomenclature des différents essais réalisés :

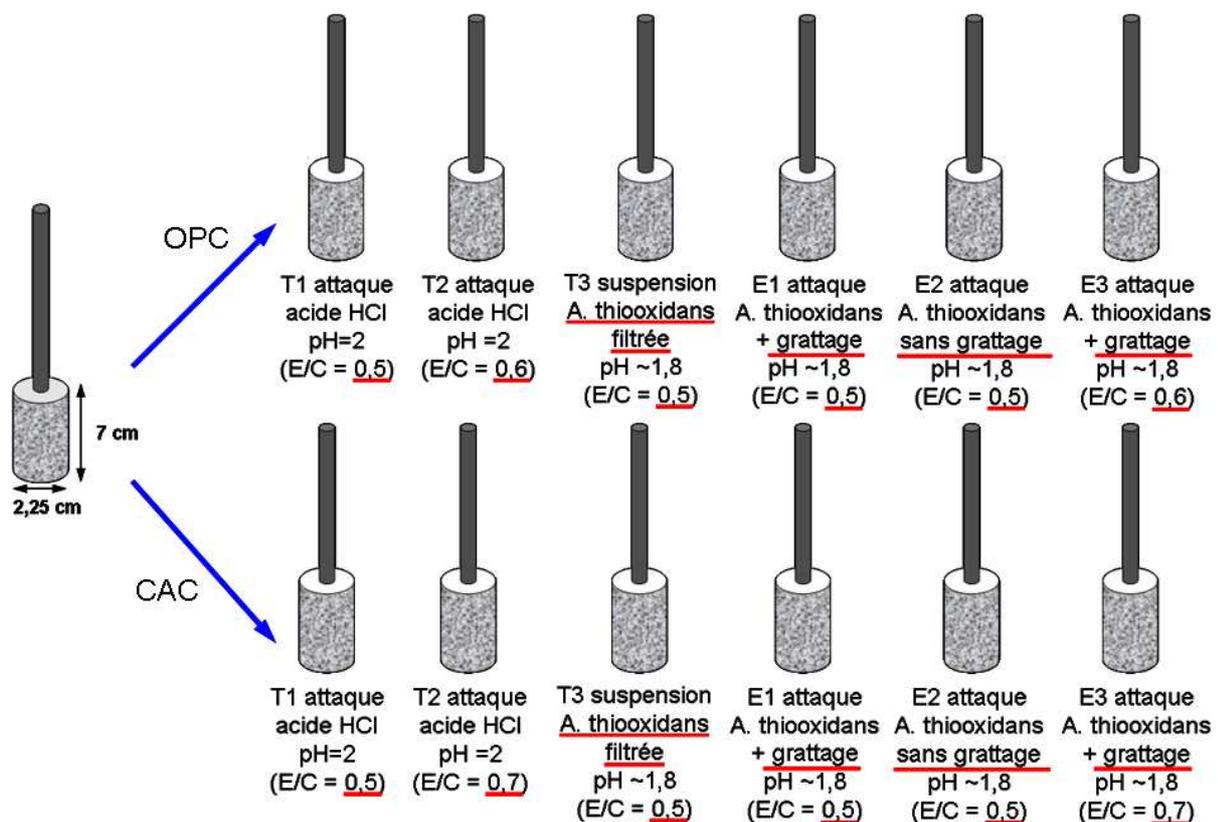


Figure 107 : Récapitulatif des différentes conditions appliquées pour chaque type de mortier armé

La première étape consiste à effectuer, sur tous les échantillons, une lixiviation par une solution de HCl à pH 2, afin de baisser le pH de la surface à 5. Les échantillons nommés T1 et T2 sont sacrifiés après 5 jours suite à la prélixiviation pour observer à la loupe binoculaire l'état de la microstructure au démarrage de l'essai de biodétérioration. D'autre part, les quantités des éléments lixiviés sont dosées pour tous les échantillons.

Un échantillon (nommé T3) est mis en contact avec une suspension bactérienne acide (pH 1,8~1,9) filtrée à 0,2 μm . Cet essai sert de témoin et permet d'évaluer l'attaque additionnelle des bactéries dans le milieu réactionnel par comparaison avec l'essai de biodétérioration.

L'attaque bactérienne par *A. thiooxidans* est effectuée sur les échantillons de mortier armé OPC et CAC nommés E1, E2 et E3. Les mortiers armés E1 et E2 ont un rapport E/C de 0,5 dont l'un est gratté à chaque renouvellement de la suspension (E1) et l'autre non (E2). Le mortier armé E3 a un rapport E/C de 0,6 (OPC) et 0,7 (CAC) et est gratté à chaque renouvellement de la suspension bactérienne. Le grattage est effectué à l'aide d'une petite brosse à poils fins, afin de ne pas appliquer une puissante abrasion physique des échantillons. Dans ce cas, la partie endommagée et le biofilm, si ce dernier est présent, sont éliminés. Nous rappelons ici que les mortiers OPC de E/C égal à 0,6 et les mortiers CAC de E/C égal à 0,7, ont la même porosité totale. Ainsi en dépit d'une distribution poreuse différente, ces deux mortiers sont plus comparables que les mortiers OPC et CAC de même E/C.

Le deuxième objectif est de continuer à évaluer lequel des différents critères testés est le plus pertinent pour déterminer l'intensité de l'attaque. Nous avons démontré dans les chapitres précédents que la mesure de l'épaisseur dégradée ne semblait pas être aussi précise que l'indice d'attaque défini dans ce travail. Dans cette partie, nous avons voulu évaluer la pertinence du critère le plus souvent utilisé, à savoir la perte de masse. Ainsi, les mortiers ont été légèrement grattés à la fin de chaque expérience, afin de déterminer leur perte de masse.

2 - Résultats de la 3^{ème} série d'essais de biodétérioration

Les observations des échantillons T1 et T2 ayant subi uniquement la prélixiviation par HCl ne permettent pas d'observer une zone altérée par une observation à la loupe binoculaire (figure 108). Ainsi la zone altérée durant la prélixiviation à une épaisseur qui reste inférieure à une dizaine de microns.

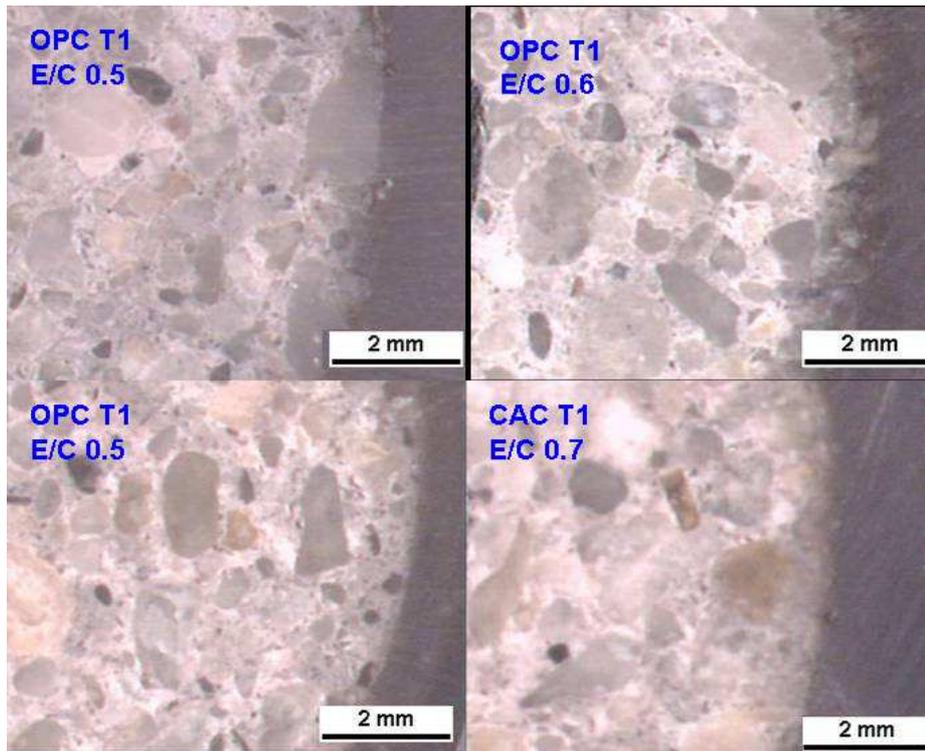


Figure 108 : Observations à la loupe binoculaire des échantillons T1 et T2 à la fin de la prélixiviation par une solution de HCl

2-1 Suivi du pH lors des essais de biodétérioration

La figure 109 montre l'évolution du pH du milieu réactionnel mis en contact des mortiers armés OPC et CAC. La première partie correspond à la prélixiviation par HCl (durée de 5 jours) et la seconde à l'attaque biologique. Nous constatons que la prélixiviation permet d'obtenir un pH de la suspension qui ne dépasse pas 5 conduisant ainsi à des conditions optimales de croissance de *A. thiooxidans*.

D'autre part, après la prélixiviation, le pH de la suspension est quasiment identique entre mortiers OPC et CAC. Cette similitude de pH est nécessaire pour comparer les mortiers OPC et CAC dans les mêmes conditions. En effet, des pH différents conduisent à des différences de solubilités des phases présentes dans le mortier. Toutefois, les essais de type T3 montrent une plus grande différence entre les mortiers OPC et CAC et conduisent à une diminution plus lente du pH. Ceci est certainement à corréliser avec l'apport additionnel de H_2SO_4 par les bactéries dans les essais de type E1, E2 et E3 contrairement aux essais de type T3.

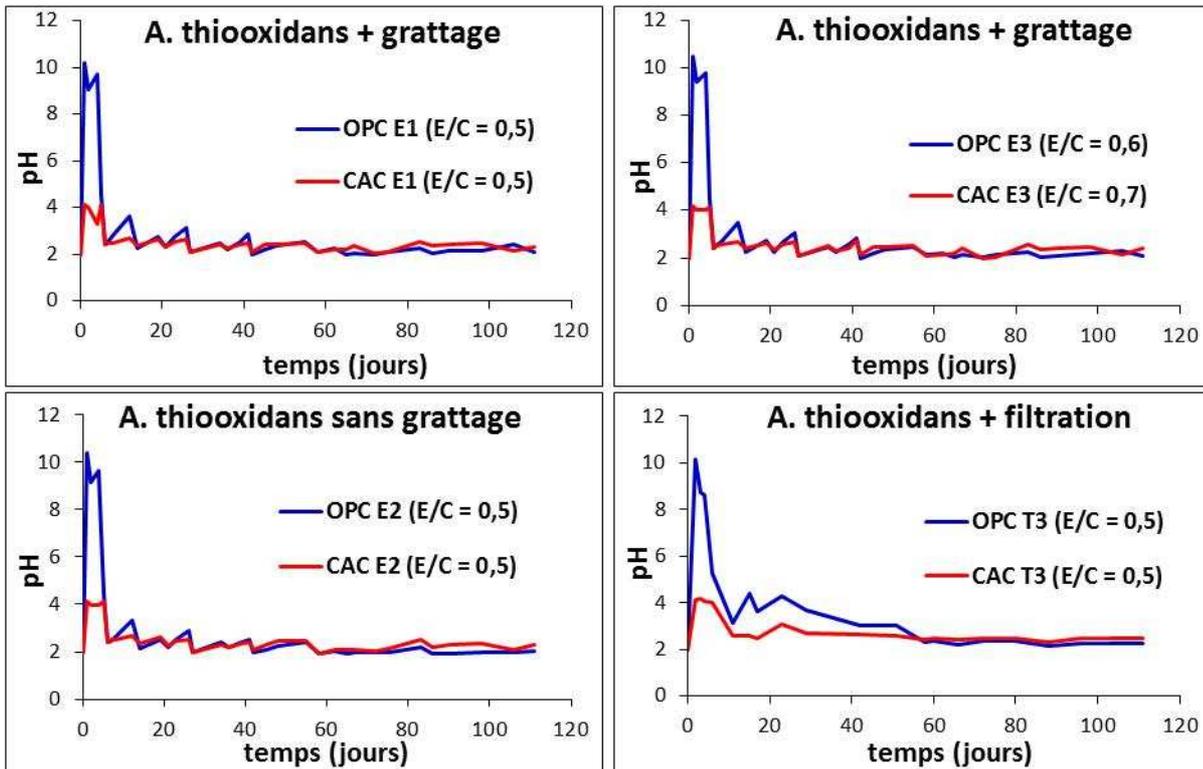


Figure 109 : Suivi du pH des suspensions bactériennes de *A. thiooxidans* en contact des mortiers CAC et OPC au cours du temps (les 5 premiers jours correspondent à la prélixiviation par HCl)

Comme le suivi du pH suit une évolution comparable pour les essais E1, E2 et E3, une moyenne a été calculée à partir de ces valeurs (figure 110).

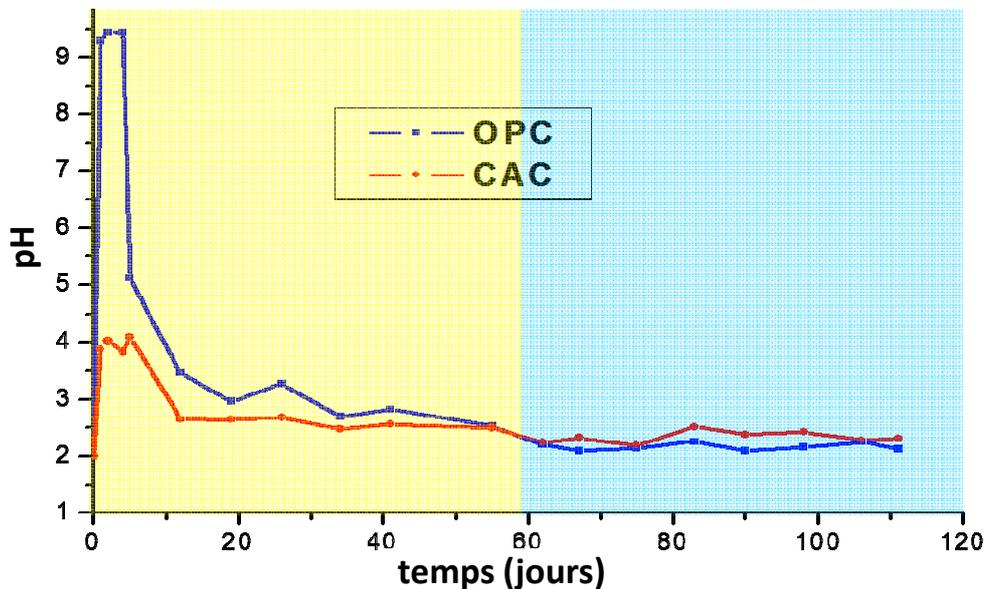


Figure 110 : Moyennes du suivi du pH lors des essais de biodétérioration de mortiers armés OPC et CAC (diamètre de 2,25 cm). Les points représentent les renouvellements.

L'évolution du pH conduit à deux parties distinctes:

- 1^{ère} partie (jaune) (0 à 62 jours): le pH des solutions en contact avec les mortiers OPC est plus élevé que celui des mortiers CAC.

- 2^{ème} partie (bleu) (62 à 111 jours) : de façon opposée, le pH des suspensions en contact avec les mortiers CAC est plus élevé que celui des mortiers OPC.

On retrouve bien ici une des observations faites *in-situ* dans les égouts qui montre que le pH des zones réalisées avec un ciment CAC ont un pH supérieur à celles réalisées avec un ciment OPC. Ce résultat avait aussi été observé lors de l'attaque acide (HCl et H₂SO₄) (figure 111). On peut supposer que cette différence serait plus marquée si le pH de la suspension bactérienne était encore plus bas.

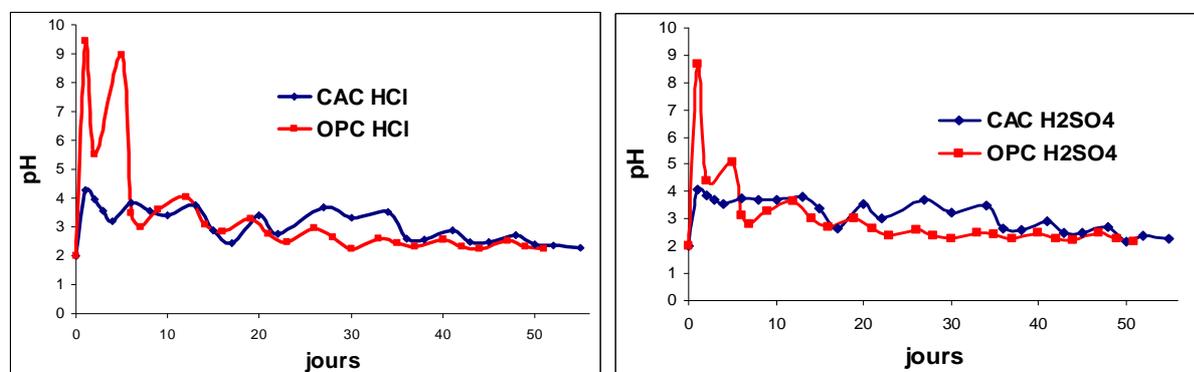


Figure 111 : Suivi du pH des mortiers armés OPC et CAC (diamètre = 2.25 cm) durant l'attaque acide (HCl et H₂SO₄) à pH 2

2-2 Quantité des éléments lixiviés au cours des essais de biodétérioration

Les quantités cumulées lixiviées sont présentées en fonctions de la quantité d'ions H⁺. La quantité d'ions H⁺ représente la quantité d'ions H⁺ calculée à partir du pH de la suspension avant chaque renouvellement. Cette valeur ne tient pas compte de l'acide, qui sera produite par l'activité bactérienne entre chaque renouvellement. Une correction de cette quantité sera faite à la fin de ce chapitre.

2-2-1 Cas des mortiers OPC

Le calcium étant relargué en quantité la plus conséquente, les différences entre échantillons sont plus facilement mises en évidence avec cet élément (figure 112). On constate que :

1- Les échantillons E1 (E/C = 0,5) et E3 (E/C = 0,6) montrent des quantités relarguées en calcium comparables. Ainsi une augmentation du rapport E/C n'a donc pas d'effet sur l'intensité de l'attaque pour des échantillons grattés.

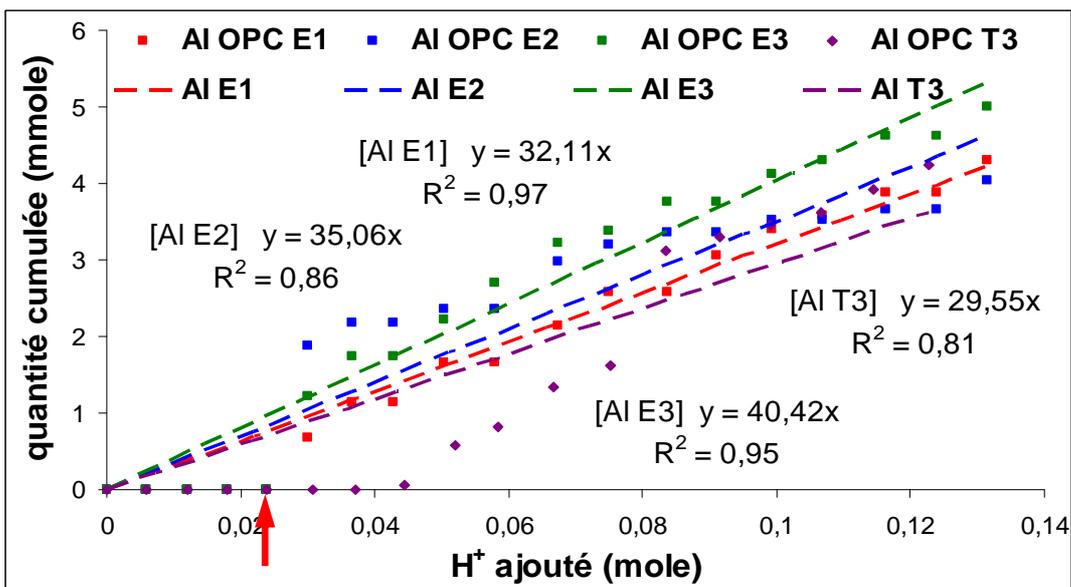
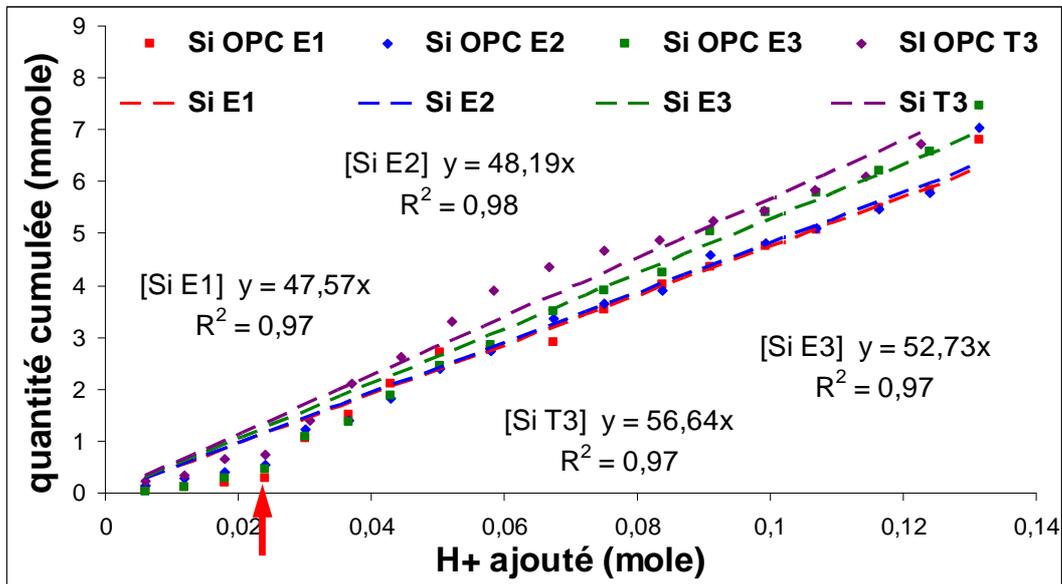
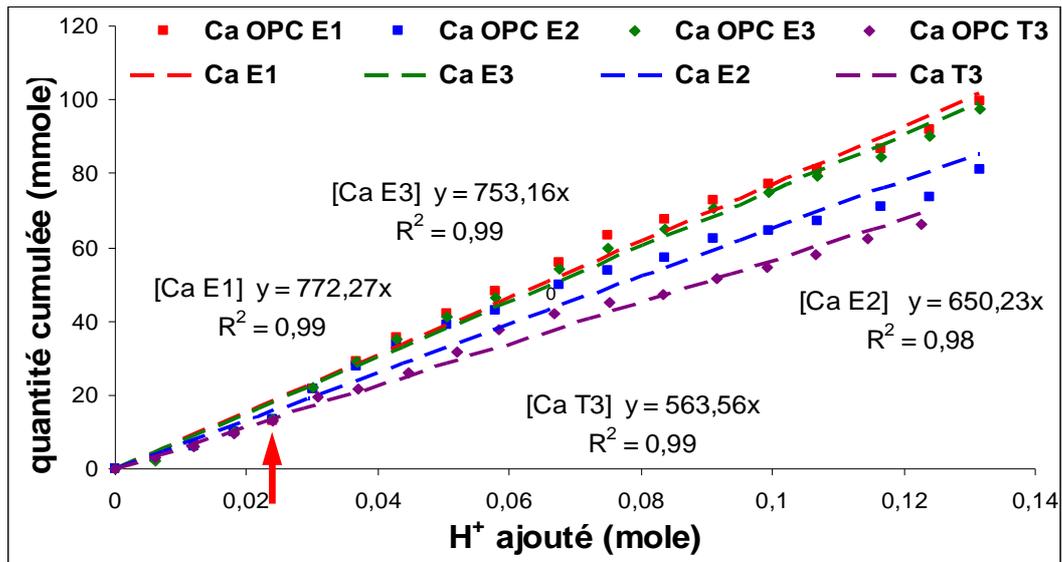
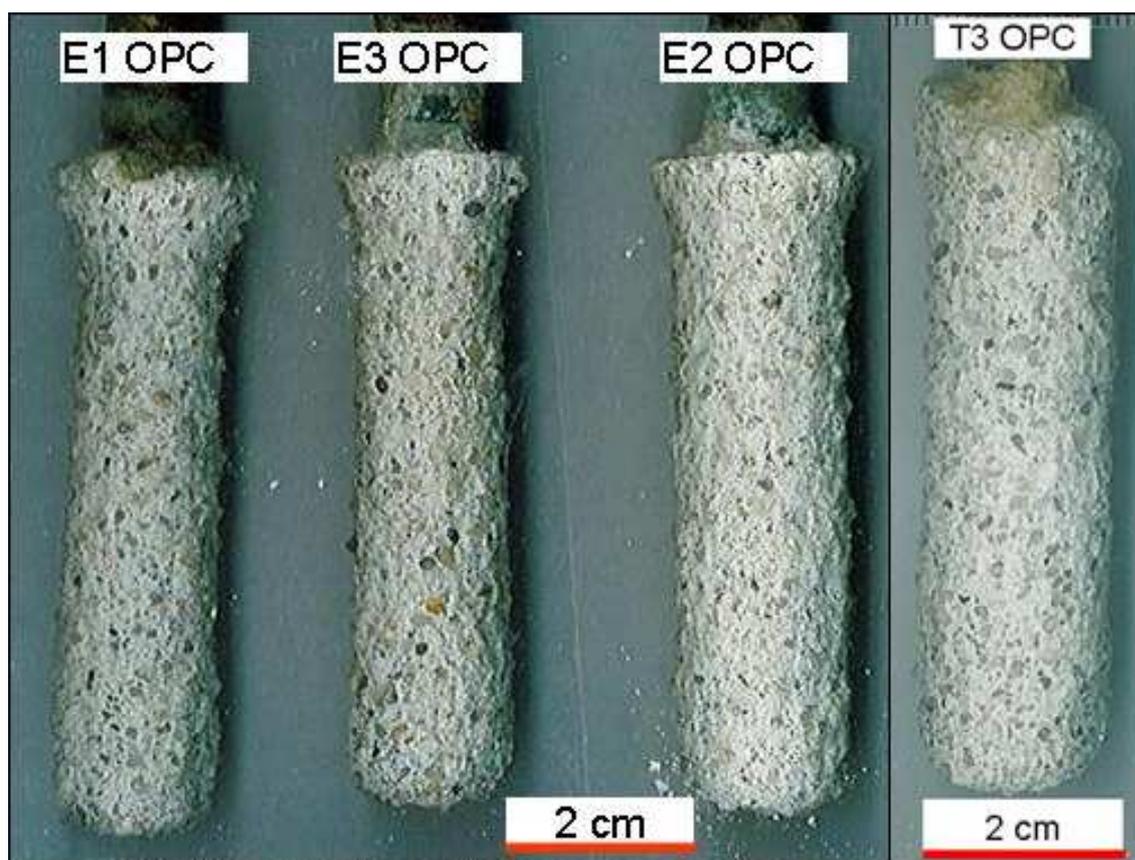


Figure 112 : Quantité cumulée des éléments Al, Ca et Si en fonction de la quantité d'ions H^+ ajoutée dans le réacteur (→ début de l'attaque biologique acide)

2- l'ajout d'un paramètre physique (grattage) sur les échantillons augmente le relargage du calcium. En effet, la quantité relarguée de calcium de l'échantillon E2 (E/C = 0,5) non gratté est plus faible que celle de l'échantillon E1 (E/C = 0,5) gratté.

3- la quantité de calcium relarguée par l'échantillon T3 se fait avec la même vitesse que lors de la prélixiviation : il n'y a pas de changement de pente des courbes contrairement aux échantillons E1, E2 et E3. Ceci est la preuve que les bactéries génèrent une quantité de H₂SO₄ additionnelle conduisant à une plus forte dissolution du mortier.

Pour les éléments Al et Si, nous pouvons aisément tirer les mêmes conclusions entre T3 et E1, E2 et E3. Les différences sont néanmoins nettement moins flagrantes au niveau de l'effet du E/C ou de l'effet du grattage. La figure 113 montre l'état d'altération des mortiers armés à la fin du test de biodétérioration après grattage et indique la perte de masse des mortiers. Les différences de perte de masse sont en accord avec les quantités relarguées de calcium : les mortiers E1 et E3 sont les plus altérés par rapport au mortier E2 et au témoin T3.



OPC					
T1	T2	T3	E1	E2	E3
1,03	1,47	18,93	31,29	25,94	32,75

Figure 113 : Etat des mortiers armés OPC et la perte de masse de ces échantillons (g) à la fin du test de biodétérioration

2-2-2 Cas des mortiers CAC

Pour les échantillons E1, E2 et E3, les quantités cumulées des éléments Ca, Al et Si sont supérieures par rapport au témoin T3 (figure 114) de façon comparable au mortier OPC. Ceci confirme que dans le cas des mortiers CAC, il y a aussi une activité bactérienne conséquente entre chaque renouvellement.

En revanche, les différences entre les échantillons E1, E2 et E3 sont moins marquées même si, d'une façon générale, E1 et E3 semblent être plus altérés que E2. Ceci est en accord avec la mesure de la perte de masse (figure 115) qui néanmoins indique des différences bien plus marquées en E1-E2 et E3-E2, avec des valeurs proches de celles des mortiers OPC.

2-3 Comparaison de l'intensité des attaques entre perte de masse et indice d'attaque

Comme nous venons de l'indiquer la perte de masse des mortiers OPC et CAC est quasiment identique pour une même série, et par conséquent, ce critère ne permet pas de différencier ces deux types de mortiers (tableau 20).

OPC					
T1	T2	T3	E1	E2	E3
1,03	1,47	18,93	31,29	25,94	32,75

CAC					
T1	T2	T3	E1	E2	E3
0,91	1,00	18,77	30,36	25,42	32,02

Tableau 20 : Perte de masse (en g) des échantillons de mortier armé OPC et CAC à la fin du test de biodétérioration

Ceci peut s'expliquer par le fait que la majorité de la perte de masse est due aux grains de quartz, qui ne subissent pas d'attaque comparativement à la pâte de ciment (notamment dans la zone endommagée). Ainsi, il est plus difficile de différencier les échantillons avec ce critère qu'en utilisant l'indice d'attaque établi à partir des éléments relargués en solution à partir de la dissolution de la pâte de ciment (tableau 21).

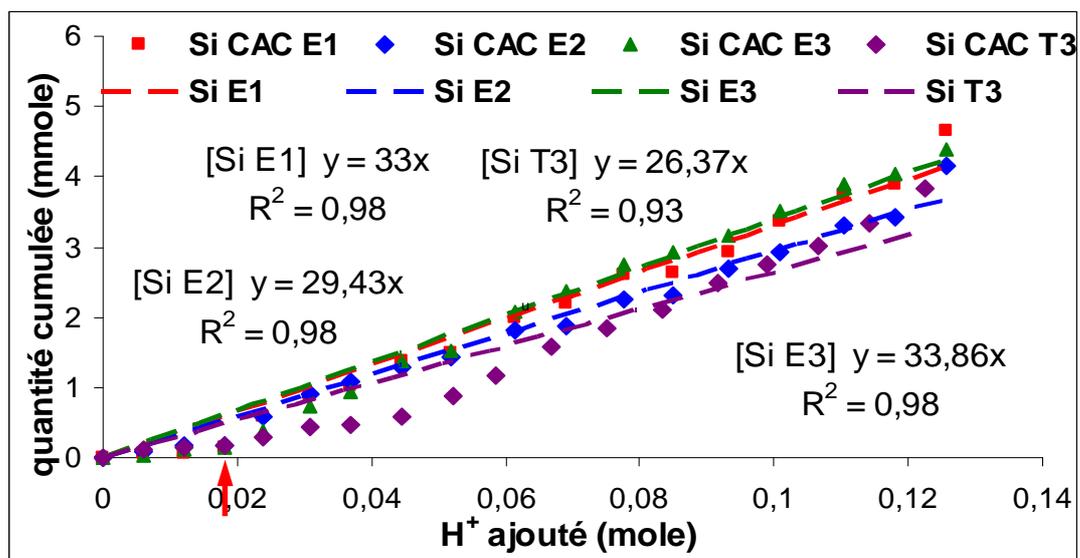
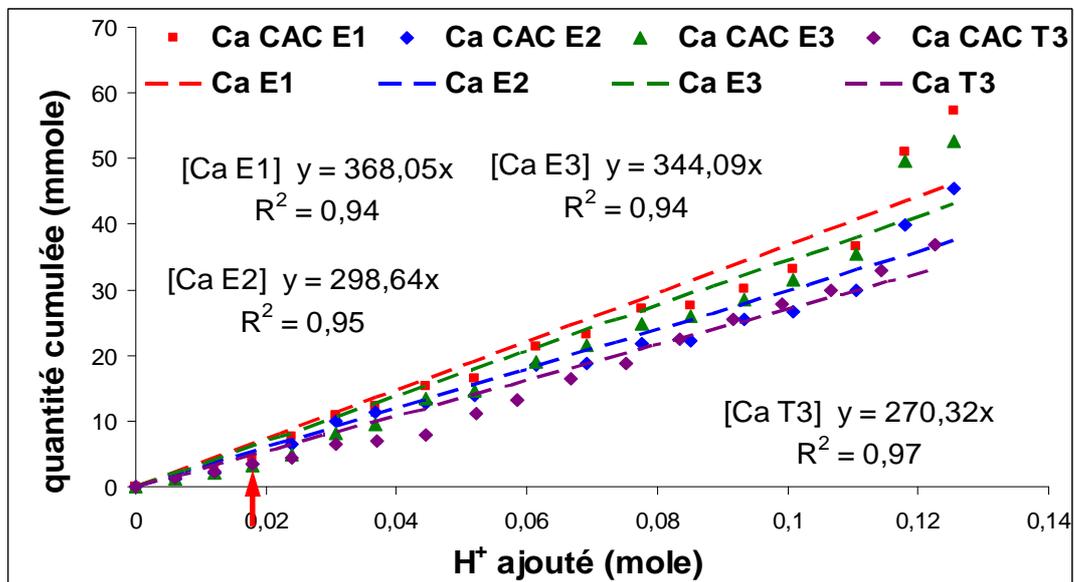
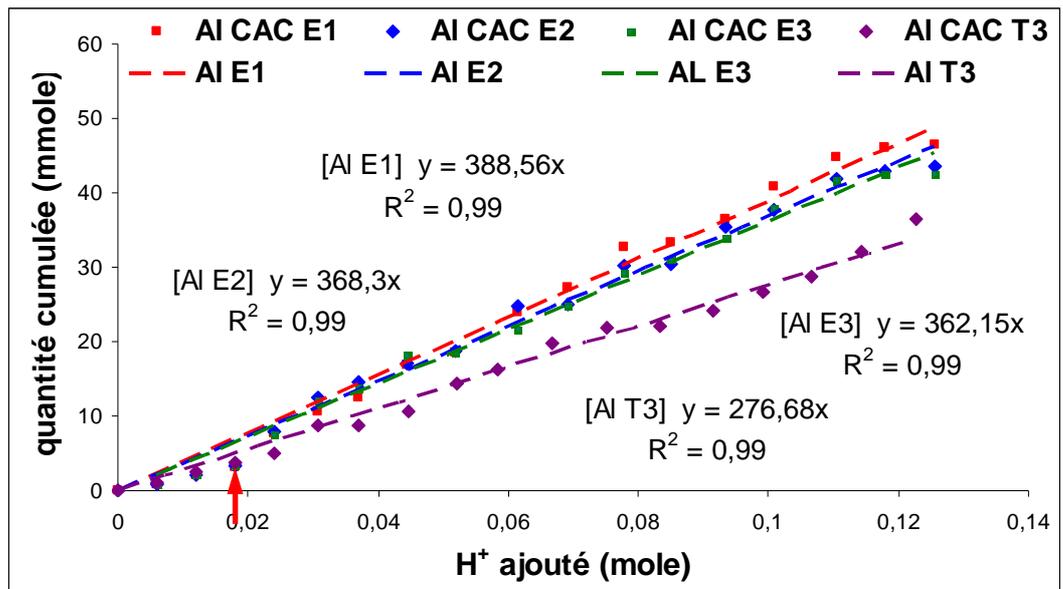
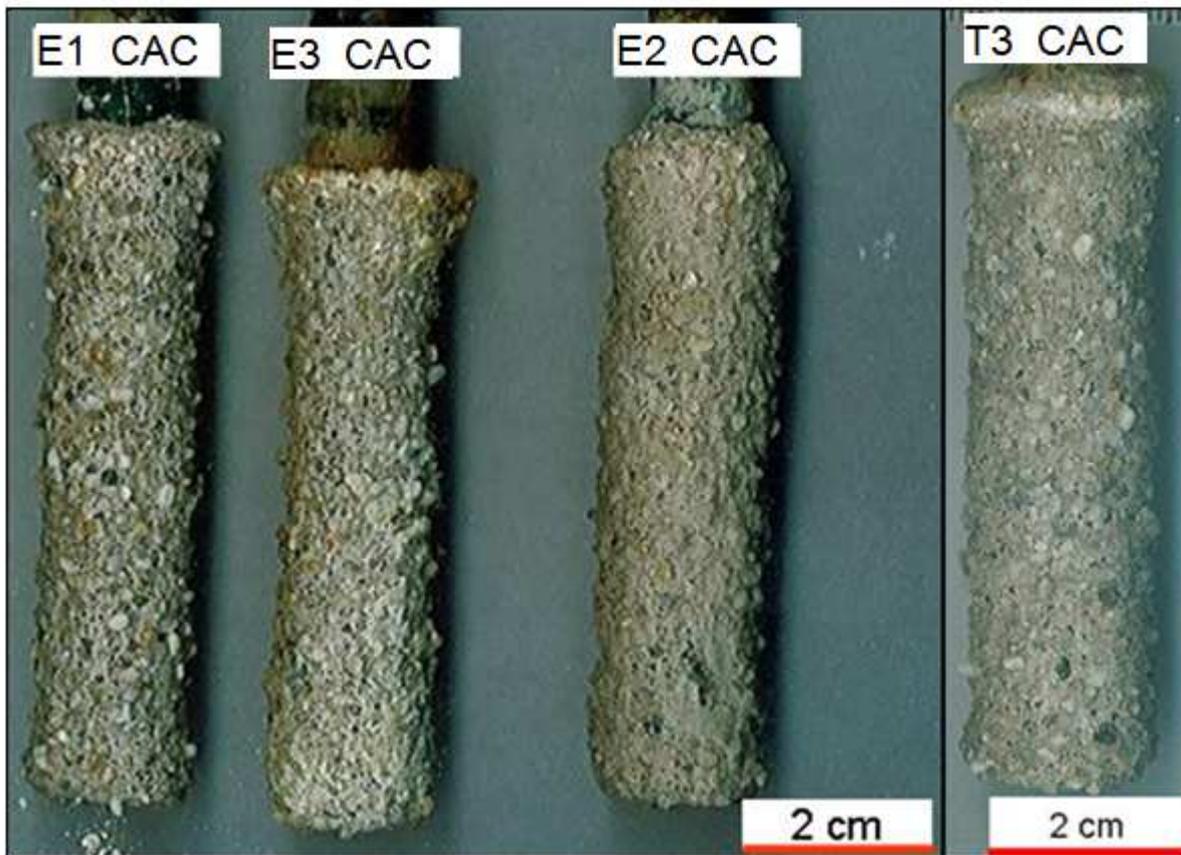


Figure 114 : Quantités cumulées relarguées des éléments Al, Ca et Si en fonction de la quantité d'ions H⁺ ajoutée dans le réacteur (→ début de l'attaque biologique acide)



Perte de masse des mortiers CAC (g)					
T1	T2	T3	E1	E2	E3
0,91	1,00	18,77	30,36	25,42	32,02

Figure 115 : Etat des échantillons de mortier armé CAC et perte de masse (g) de ces échantillons à la fin du test de biodétérioration

Les valeurs de l'indice d'attaque pour les différents essais confirment bien sans équivoque que :

- les mortiers CAC sont toujours moins altérés que les mortiers OPC dans les conditions de nos essais,
- le fait d'enlever le biofilm et la zone endommagée, conduit bien à une attaque plus marquée. Comme la porosité de la zone endommagée est très importante, on peut faire l'hypothèse que la présence d'un biofilm ralentirait les phénomènes de transport de matière,
- la porosité de la microstructure conduisant à des variations du coefficient de diffusion dans cette dernière, n'est pas le facteur principal de résistance à ces attaques acides qui conduisent très rapidement à la dissolution quasi-totale de la pâte de ciment. Le paramètre de première importance serait la solubilité des phases formées en conditions

acides. Ceci est à moduler si l'on tient compte de la corrosion des armatures en acier ou des tuyaux en fonte puisque les parties en acier ou en fonte sont plus rapidement atteintes par les ions si le coefficient de diffusion est plus grand même si cette diffusion ne conduit pas à une altération de la pâte de ciment,

- Les bactéries sont bien actives lors des essais, ce qui conduit à générer une quantité additionnelle de H₂SO₄ et donc un relargage additionnels de Ca, Si et Al en solution. Si l'on souhaite comparer l'intensité des attaques entre les essais de biodétérioration et les essais de lixiviation par des solutions acides (dans des gammes de pH comparables), il est donc indispensable de corriger l'indice d'attaque calculé en tenant compte de la quantité réelle d'ions H⁺ et non pas celle uniquement apportée par les suspensions bactériennes à chaque renouvellement. Ceci fait l'objet du paragraphe suivant.

	E1 OPC			E2 OPC		
	Al	Ca	Si	Al	Ca	Si
%normalisé /mol H ⁺	18,08	425,25	28,99	16,99	345,70	29,94
Indice d'attaque	472			393		
	E1 CAC			E2 CAC		
	Al	Ca	Si	Al	Ca	Si
%normalisé /mol H ⁺	186,94	229,06	18,69	174,62	181,95	16,69
Indice d'attaque	435			373		
	E3 OPC			T3 OPC		
	Al	Ca	Si	Al	Ca	Si
%normalisé /mol H ⁺	21,36	424,96	32,14	19,079	302,150	30,730
Indice d'attaque	478			352		
	E3 CAC			T3 CAC		
	Al	Ca	Si	Al	Ca	Si
%normalisé /mol H ⁺	178,50	219,68	11,69	150,40	150,68	15,82
Indice d'attaque	410			317		

Tableau 21 : Indice d'attaque pour les différents essais de biodétérioration

3 - Comparaison entre l'attaque biologique et l'attaque chimique

Un de nos objectifs est de comparer pour une même quantité d'ions H⁺ ajoutée au système l'attaque générée par H₂SO₄ provenant de l'acide sulfurique ou générée par l'activité bactérienne. La comparaison des quantités de Ca, Si et Al relarguées lors de l'essai T3 ou l'essai d'attaque par H₂SO₄, montre que l'attaque induite par le milieu sans bactérie (essai T3), chimiquement plus complexe que H₂SO₄, conduit à une attaque légèrement plus forte (Figure 116). Ainsi on ne peut pas comparer directement les essais de biodétérioration à une attaque générée par H₂SO₄. Nous comparerons donc les résultats de biodétérioration corrigés au niveau de la quantité des ions H⁺ aux essais T3 qui serviront ainsi de référence.

La quantité d'ions H⁺ apportée lors des essais de biodétérioration provient d'une part des ions H⁺ contenus dans la suspension bactérienne apportés à chaque renouvellement (cette quantité est celle qui a toujours été utilisée pour présenter les résultats) et d'autre part des ions H⁺ générés par l'activité bactérienne entre deux renouvellements. Pour estimer l'activité bactérienne entre deux renouvellements, il convient donc de connaître la quantité de H₂SO₄ produite par les bactéries. Cette quantité peut être estimée avec l'augmentation de la concentration en ions sulfate du milieu réactionnel entre la fin et le début du renouvellement. Toutefois, cette méthode restera une approximation puisqu'une partie des ions sulfate peuvent précipiter sous forme de gypse et d'ettringite en quantité variable en fonction du pH du milieu réactionnel.

Il est également possible de calculer la quantité maximale de H₂SO₄ produite par les bactéries, si elles utilisaient toute la quantité de thiosulfates apportés par le milieu II. Il suffit de considérer la réaction d'oxydation des thiosulfates par *A. thiooxidans* proposée par (Masau R. J. Y., Key Oh J. et al. 2001) :



Ainsi, chaque renouvellement apporterait au maximum 0,04 moles d'ions H⁺ puisque le milieu II contient 5g/L de Na₂S₂O₃.5H₂O. Ainsi si la suspension bactérienne à un pH de 1,8, 0,096 moles d'ions H⁺ sont apportés lors du renouvellement et il reste 75% d'ions H⁺ potentiellement biogénérables.

Le dosage des sulfates a été effectué par chromatographe ionique et les résultats ont été très variables et difficiles à interpréter. En effet quel que soit le type de ciment testé, il y parfois une

consommation des ions sulfate laissant supposer une forte précipitation de phases contenant ces derniers et d'autres renouvellements font apparaître une accumulation des ions sulfate comme escomptés. Nous n'avons donc pas utilisé les résultats expérimentaux mais nous avons essayé de déterminer la quantité minimale d'ions H^+ à ajouter pour que les quantités relarguées lors de l'essai E2 correspondent à l'essai T3 en faisant l'hypothèse que l'effet d'un ion H^+ biogénéré et le même qu'un ion H^+ apporté directement par H_2SO_4 déjà généré. Ceci est en accord avec les résultats de (Rogers, Knight et al. 2003). Le calcium a été utilisé pour le mortier OPC et Al pour le mortier CAC.

Les résultats sont représentés sur la figure 117 pour le mortier OPC et sur la figure 118 pour le mortier CAC. Pour le mortier OPC, il suffit d'ajouter 0.002 mole d'ions H^+ supplémentaire à chaque renouvellement pour arriver à reproduire correctement la courbe obtenue lors de l'essai T3 : ceci représente 0.03 mole d'ions H^+ sur toute la durée du test soit une quantité d'ions H^+ produite par les bactéries égale à 26% du total des ions H^+ (hors prélixiviation). Nous constatons également que si la quantité maximale était produite et était efficace pour altérer le mortier (c'est-à-dire non consommée par d'autres mécanismes acido-basique au sein du milieu réactionnel ou au niveau du biofilm), l'intensité de l'attaque sera bien moins forte que la référence définie par T3. Pour le mortier CAC, il convient d'ajouter en moyenne plus d'ions H^+ supplémentaire à chaque renouvellement pour s'approcher de la courbe T3 : 0.0035 mole d'ions H^+ . Sur la durée de l'essai, ceci représente 0.049 mole d'ions H^+ supplémentaires soit 46% en plus que les ions H^+ apportés par le milieu réactionnel lors de l'ensemble des renouvellements.

Ces résultats confirment qu'il y a bien une activité bactérienne lors de nos essais de biodétérioration et permettent une première quantification de celle-ci. Ainsi comme supposé, dans ces essais, où le pH est toujours inférieur à 5, l'activité bactérienne est quasi constante pour toutes les périodes entre deux renouvellements. En effet, une bonne approximation de l'essai T3 (référence) est obtenue par ajout de quantité constante d'ions H^+ pour simuler l'activité bactérienne aussi bien pour le mortier OPC que le mortier CAC. En revanche, il semblerait que l'activité bactérienne soit plus forte dans le cas des mortiers CAC. Si ce point était confirmé, cela aurait bien évidemment une influence sur le calcul de l'indice d'attaque qui serait encore plus faible pour le mortier CAC. Toutefois, ceci ne changerait pas l'ordre vis-à-vis de la résistance aux attaques acides, les mortiers CAC présentant de façon encore plus nette une meilleure performance que les mortiers OPC. Ces résultats indiquent aussi que dans nos expériences, les

concentrations en ions aluminates, qui restent inférieures à 10 mmole/L, n'induisent pas un effet biocide.

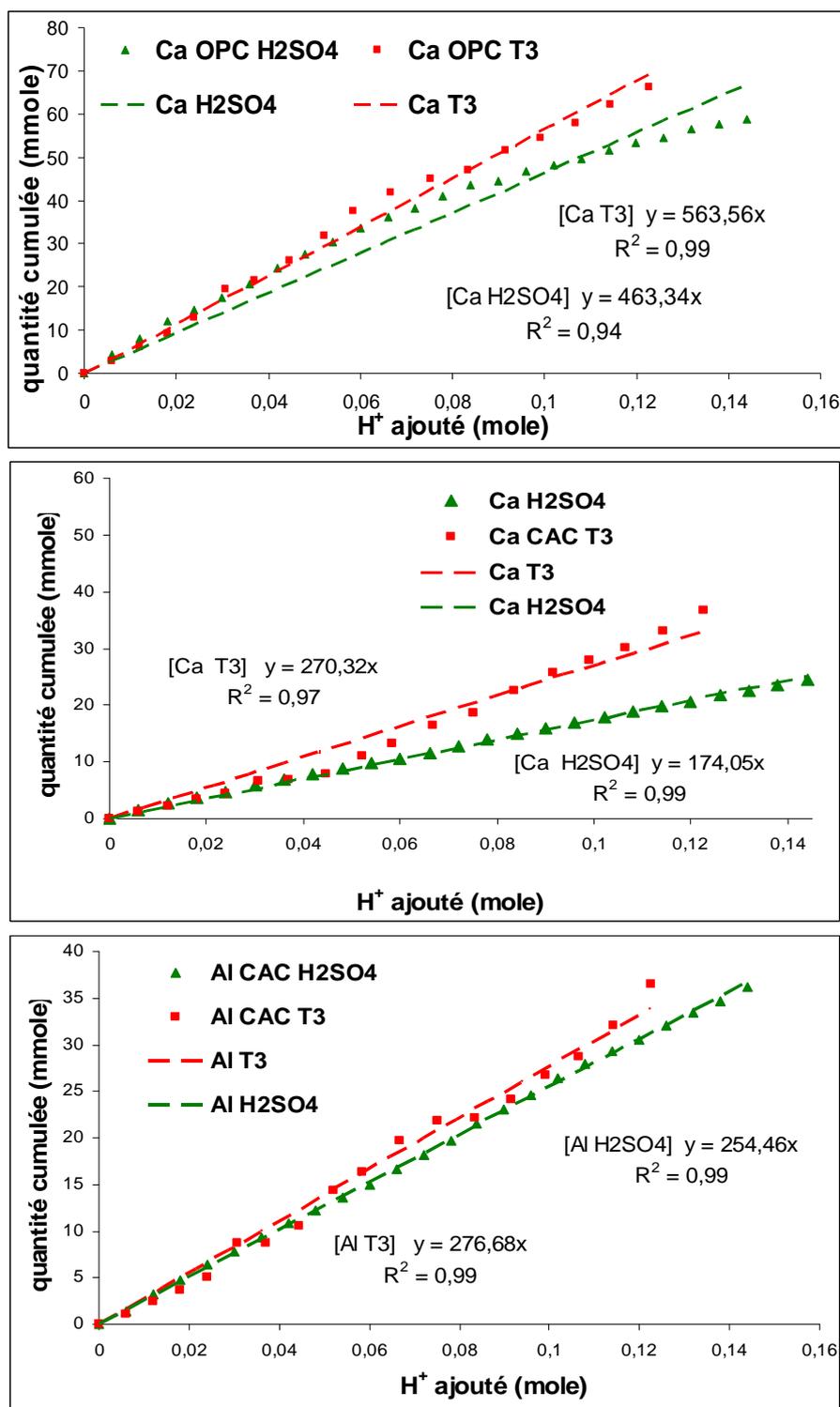


Figure 116 : Comparaison des quantités relarguées des éléments Ca et Al des mortiers armés OPC et CAC (diamètre 2,25 cm) pour le milieu T3 ou une solution de H₂SO₄ à pH=2

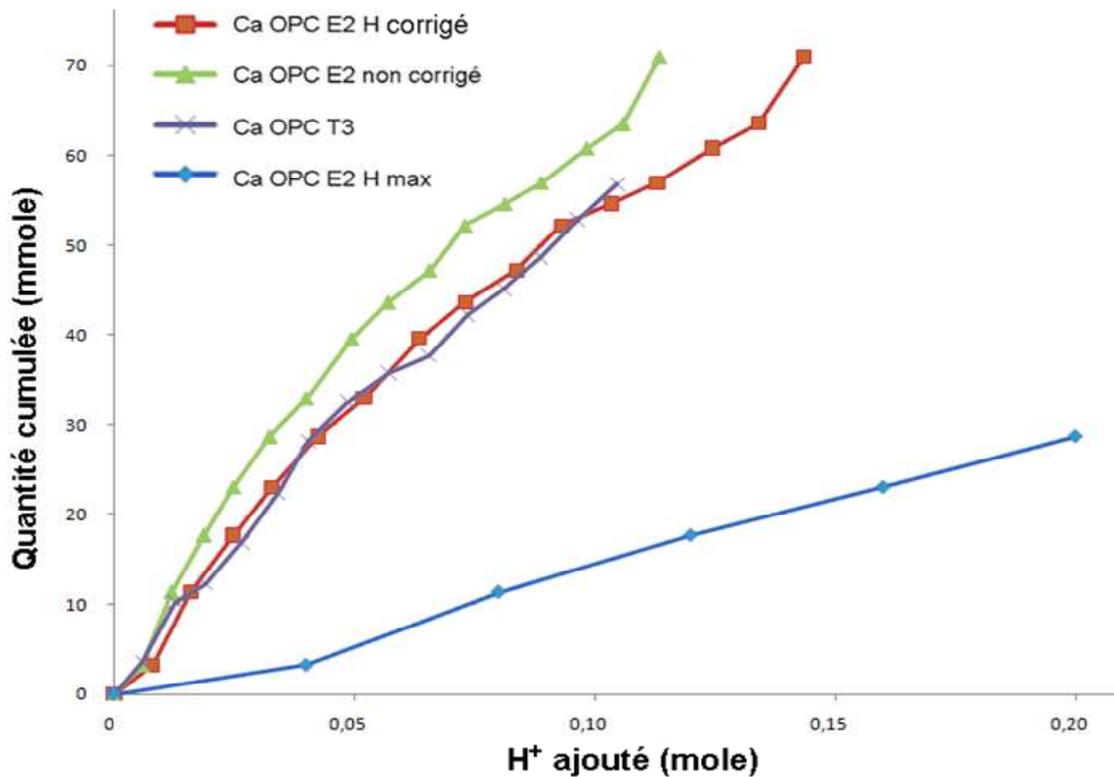


Figure 117 : Quantité cumulée de Ca pour le mortier OPC lors de l'essai E2 sans correction des ions H⁺ générés par les bactéries (E2 non corrigé), et avec correction des ions H⁺ apportés par les bactéries (E2 H corrigé) pour être comparable à la courbe de référence (T3)

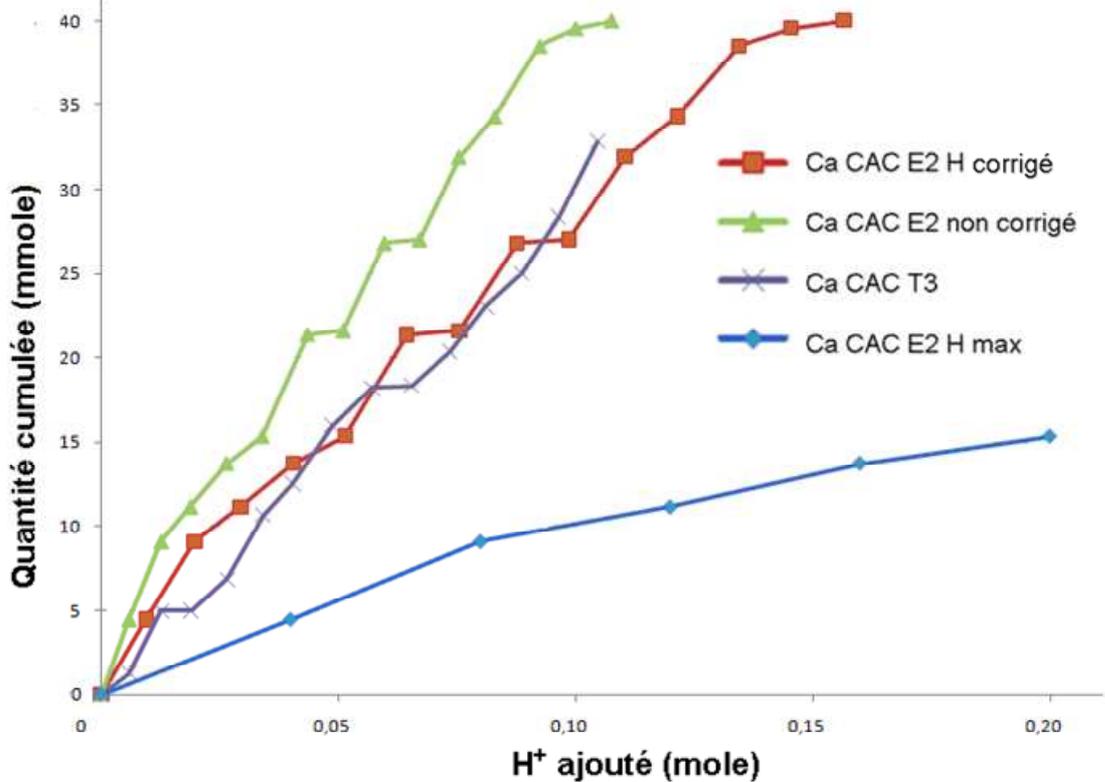


Figure 118 : Quantité cumulée de Ca pour le mortier OPC lors de l'essai E2 sans correction des ions H⁺ générés par les bactéries (E2 non corrigé), et avec correction des ions H⁺ apportés par les bactéries (E2 H corrigé) pour être comparable à la courbe de référence (T3)

CHAPITRE 7 - Evaluation de la résistance à la corrosion des armatures dans les mortiers armés

Le dernier chapitre de la thèse est consacré à mieux appréhender le comportement des armatures incorporées dans les mortiers testés (OPC et CAC) en fin d'essai de biodétérioration. Plus précisément, la corrosion des armatures de mortiers sains ainsi que de mortiers après biodétérioration a été étudiée par le biais de mesures électrochimiques (courbes « intensité – potentiel »), afin d'évaluer l'effet de l'attaque biologique sur la corrosion des armatures d'acier.

1 - Cas d'une armature d'acier avec différentes épaisseurs d'enrobage de mortier sain

Une armature d'acier, incorporée dans un mortier sain ayant un pH basique, se trouve protégée par la couche d'oxydes, qui passive l'acier et le protège au cours du temps contre une corrosion.

Des expériences ont été réalisées dans un premier temps avec différentes épaisseurs de mortier (figure 118), afin de connaître l'épaisseur minimale de mortier sain permettant d'assurer la protection ou la passivation des armatures et l'épaisseur à partir de laquelle il est possible de promouvoir une corrosion de l'armature d'acier.

Pour ce faire, des mortiers armés cylindriques à base des deux types de ciment (Portland et alumineux) ont été réalisés selon la Norme « NF EN 196-1 » avec un rapport E/C de 0,5 dans des moules en plastique et à différentes épaisseurs d'enrobage latéral (e_L) et inférieur (e_I) (figure 118). Les armatures d'acier de type HA500 (0.2%C) ont été incorporées au centre du moule. La partie extérieure des armatures et une zone de 1 cm de longueur à l'intérieur du mortier ont été protégées par de la résine époxy (figure 119). Dans ce cas, le seul contact entre l'armature et le milieu extérieur ne sera possible qu'à travers le mortier. Les échantillons de mortiers armés ainsi obtenus ont été immergés, après le démoulage, pour une période de cure de 28 jours dans l'eau déminéralisée. Les résultats des courbes électrochimiques ont été comparés à ceux d'une armature nue dans le milieu II.

Afin d'étudier l'effet des ions chlorure sur la corrosion des armatures, d'autres mortiers armés à base des deux ciments testés ont été réalisés avec un enrobage, $e_I = 6$ mm. Ils ont été ensuite curés après le démoulage dans une solution de NaCl à 3% pendant 28 jours. Afin d'avoir une porosité identique pour les deux mortiers, ces derniers ont été préparés avec des rapports E/C de 0,6 et 0,7 respectivement pour les mortiers OPC et CAC.

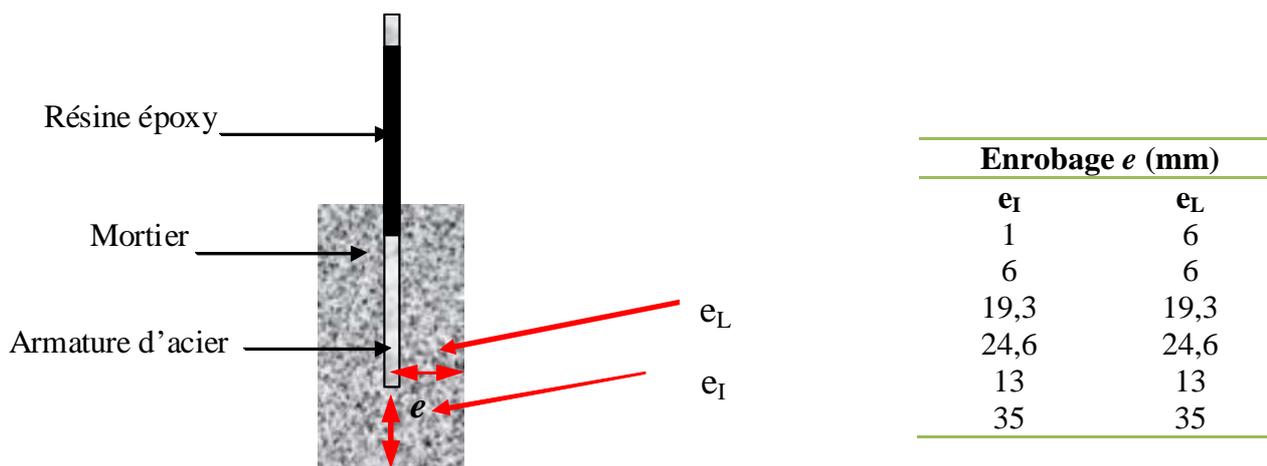


Figure 119 : Description d'un échantillon de mortier armé et épaisseurs d'enrobage testées

Des courbes « intensité-potentiel » ont été réalisées à la fin de chaque test de biodétérioration, afin d'évaluer le comportement à la corrosion de l'armature d'acier. Ces courbes ont été déterminées à température ambiante à l'aide d'un système « à trois électrodes » relié à un potentiostat, permettant l'application d'un potentiel sur l'armature et la mesure simultanée de l'intensité du courant électrique qui en découle (figure 120). La valeur de l'intensité est dans ce cas étroitement liée à la porosité du mortier et à sa capacité d'échanges d'ions / électrons à l'interface acier-mortier.

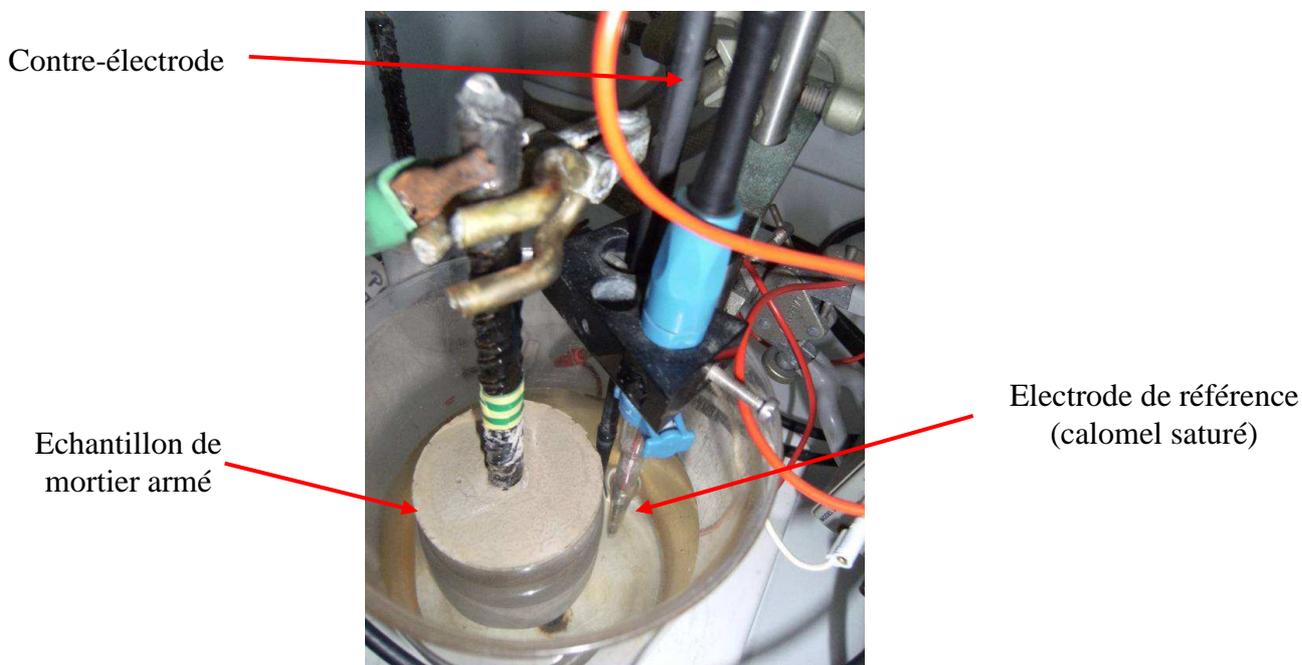


Figure 120 : Dispositif électrochimique utilisé pour l'établissement d'une courbe « intensité-potentiel »

Le milieu réactionnel utilisé lors des mesures électrochimiques est le milieu II dont la composition est indiquée dans le tableau 8.

Les valeurs du potentiel de corrosion (E_{cor}) et de l'intensité du courant (I_{cor}) mesurées ont pour objectif de nous renseigner sur le comportement des mortiers armés (présence ou absence d'une corrosion) ainsi que sur l'état de l'armature dans ces conditions.

Sur les figures 121, 122 et 123 sont représentées les courbes « intensité-potentiel » types dans le cas d'armatures passivables (non oxydable), non passivables (oxydable) et passivables dans un environnement protecteur.

1- Cas d'un acier ou alliage passivable

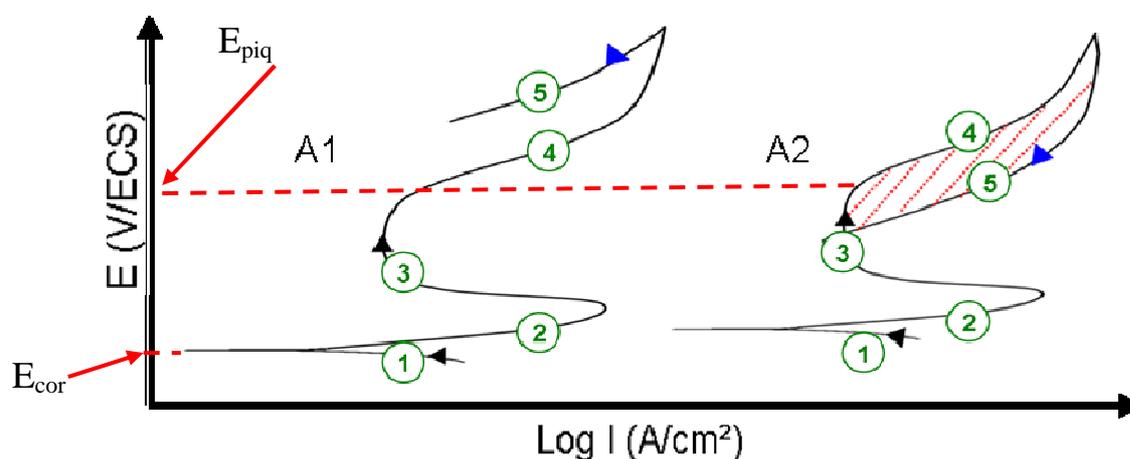


Figure 121 : Courbe « intensité-potentiel » d'un acier passivable (les chiffres indiquent les différentes parties de la courbe) (ASTM G3 – 89)

Dans le cas d'un acier passivable, l'augmentation du potentiel n'induit pas une corrosion rapide (figure 121). La courbe débute par une phase de protection (courbe **1**), où l'intensité mesurée diminue. Le passage de cette phase de protection à celle de corrosion passe par le potentiel de corrosion (E_{cor}), qui correspond à un état d'équilibre entre l'électrolyte et l'électrode. Après E_{cor} , une augmentation de l'intensité du courant est mesurée. L'acier entre dans une phase de corrosion (courbe **2**). A l'issue de cette phase, une fine couche de passivation se forme sur la surface de l'acier lorsque le potentiel continue d'augmenter. Cette couche, de 50 Å d'épaisseur environ, induit une chute de l'intensité du courant (courbe **3**). Puis, l'intensité reste constante. En arrivant à E_{piq} , le film de passivation se détruit et l'acier entre à nouveau dans une phase de corrosion appelée domaine de transpassivation (courbe **4**), où des corrosions localisées appelées aussi corrosions par piqûration pourraient avoir lieu. Les courbes (**5**) représentent la

partie « retour » des potentiels; c'est-à-dire que l'intensité du courant est mesurée pour des potentiels appliqués décroissants. Pendant cette phase, deux cas peuvent se produire :

Dans le cas **A1**, l'intensité mesurée (courbe **5**) est plus faible que celle de la courbe **(4)**. Cela signifie que le film de passivation est de nouveau reconstitué et que l'armature est toujours protégée. Dans ce cas, la susceptibilité de l'acier passivable à la piqûration est quasiment nulle.

Dans le cas **A2**, l'intensité mesurée est plus grande (courbe **5**) que celle mesurée dans la courbe **4**. Ce fait traduit la présence de corrosions localisées, appelées corrosion par piqûre ou cavernueuse. Dans ce cas, la susceptibilité de l'acier passivable à la corrosion localisée est forte. Cette susceptibilité est proportionnelle à la surface (zone hachurée) ; une surface plus grande signale une corrosion localisée plus importante.

2- Cas d'un acier ou alliage non passivable

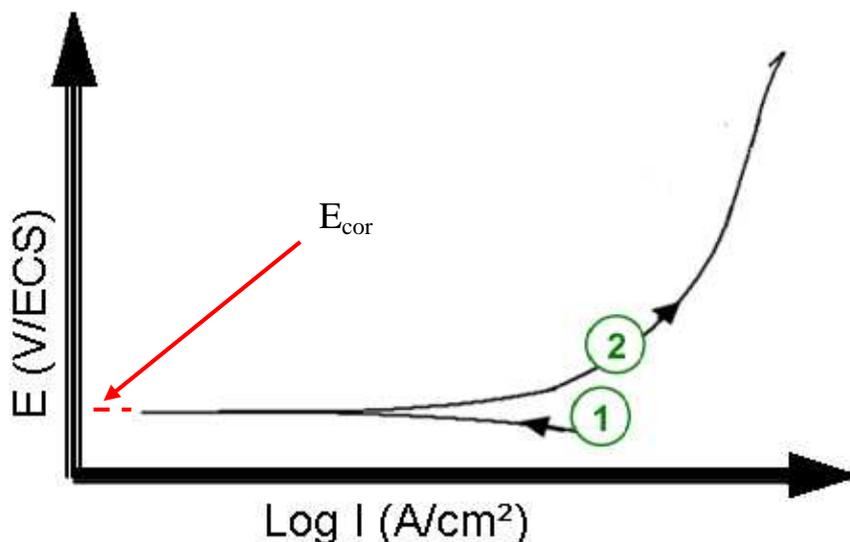


Figure 122 : Courbe « intensité potentiel » d'un acier non passivable (les chiffres indiquent les différentes parties de la courbe) (ASTM G3 - 89)

Pour un acier non passivable, seules existent les phases de protection et de corrosion (courbes 1 et 2) (figure 122) observées dans le cas précédent. Dans la partie anodique, l'intensité du courant de corrosion continue à augmenter avec le potentiel appliqué, induisant ainsi une corrosion généralisée de toute la surface de l'acier.

3- Cas d'un acier non passivable dans un environnement protecteur

On désigne par environnement protecteur, un milieu protégeant l'acier contre une éventuelle corrosion, c'est le cas des environnements très basiques, qui inhibent la solubilisation du fer en ions Fe^{2+} ou Fe^{3+} .

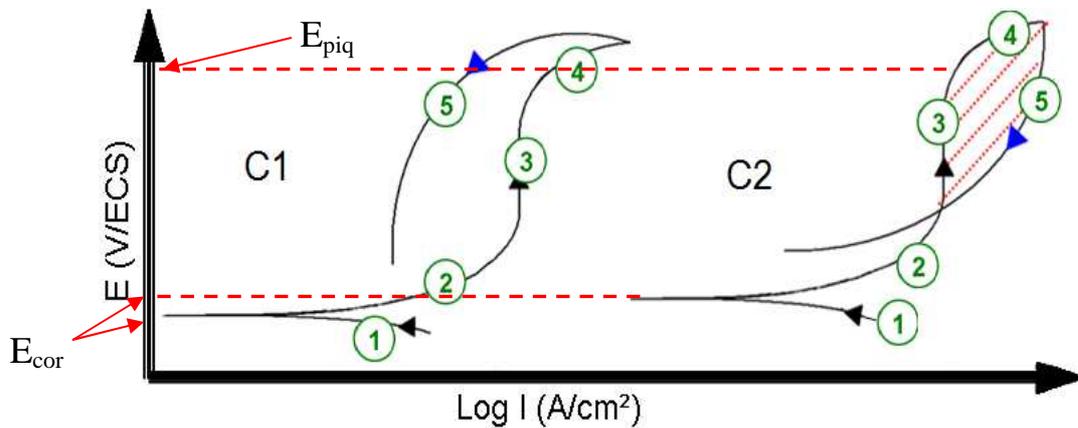


Figure 123 : Courbe « intensité-potential » d'un acier non passivable dans un environnement protecteur (les chiffres indiquent les différentes parties de la courbe) (ASTM G3 - 89)

La courbe « intensité-potential » débute par une phase de protection (courbe **1**) où l'intensité mesurée diminue (figure 123). Après le passage par le potentiel de corrosion (E_{cor}), l'intensité du courant augmente (courbe **2**) ; dans ce cas l'acier est dans la zone de corrosion. Après la phase de corrosion, l'acier passe par un état de stabilisation ; on observe effectivement un palier de stabilisation du courant de corrosion avec l'augmentation du potentiel appliqué (courbe **3**). Cela est dû à la formation d'une couche d'oxydes et/ou hydroxydes de fer.

A la fin de cette étape, l'intensité du courant de corrosion correspondant aux potentiels décroissants est mesurée (courbe **5**). Dans le cas de l'acier C1, les valeurs de l'intensité (courbe **5**) sont plus faibles que les valeurs de la courbe **4**, signalant ainsi une faible susceptibilité à la corrosion et un rétablissement de la couche d'oxyde qui protège l'acier contre la corrosion. En revanche, pour l'acier C2, les valeurs de l'intensité du courant de corrosion de la courbe **5** sont plus élevées que celles de la courbe **4**. Cela indique la possibilité d'une corrosion localisée.

Les courbes « intensité-potential » des mortiers armés OPC et CAC ayant différentes épaisseurs d'enrobage (e_f) sont représentées sur la figure 124. Excepté pour l'épaisseur minimale testée (1 mm), pour tous les enrobages étudiés, la présence du mortier autour de l'armature d'acier assure une protection et rend son comportement comparable à celui d'un acier non passivable mais protégé par son environnement (figure 123). Cette théorie de protection est confirmée par l'absence de signes de corrosion localisée sur les armatures après chaque test où les enrobages de mortier ont été retirés.

Par ailleurs, la zone de stabilisation du courant de corrosion correspond toujours à la même zone de potentiels quelle que soit l'épaisseur de l'enrobage et quel que soit le type de ciment.

Par rapport aux courbes théoriques présentées ci-dessus, compte-tenu de la complexité des systèmes étudiés (interfaces acier / mortier / électrolyte), dans la majeure partie des cas, les courbes expérimentales obtenues diffèrent sensiblement des courbes théoriques.

Pour les deux types de mortier, les courbes « intensité-potentiel » présentent deux ou trois plateaux dans la zone de passivation (protection), liés le plus probablement aux réactions chimiques qui se produisent à l'interface acier/mortier. Pour le mortier armé OPC, ces plateaux sont mieux définis, c'est-à-dire que l'intensité de corrosion y est pratiquement constante (figure 124). Pour les mortiers armés CAC, la valeur de l'intensité mesurée augmente légèrement mais de façon continue avec l'augmentation du potentiel imposé et les paliers sont de ce fait moins nets. Ce phénomène est souvent appelé pseudo-passivation.

La courbe intensité-potentiel de l'armature nue dans le milieu II montre une courbe ayant la même allure que la courbe d'un acier non passivable. Le potentiel de corrosion mesuré est de -0,600 mV (figure 125).

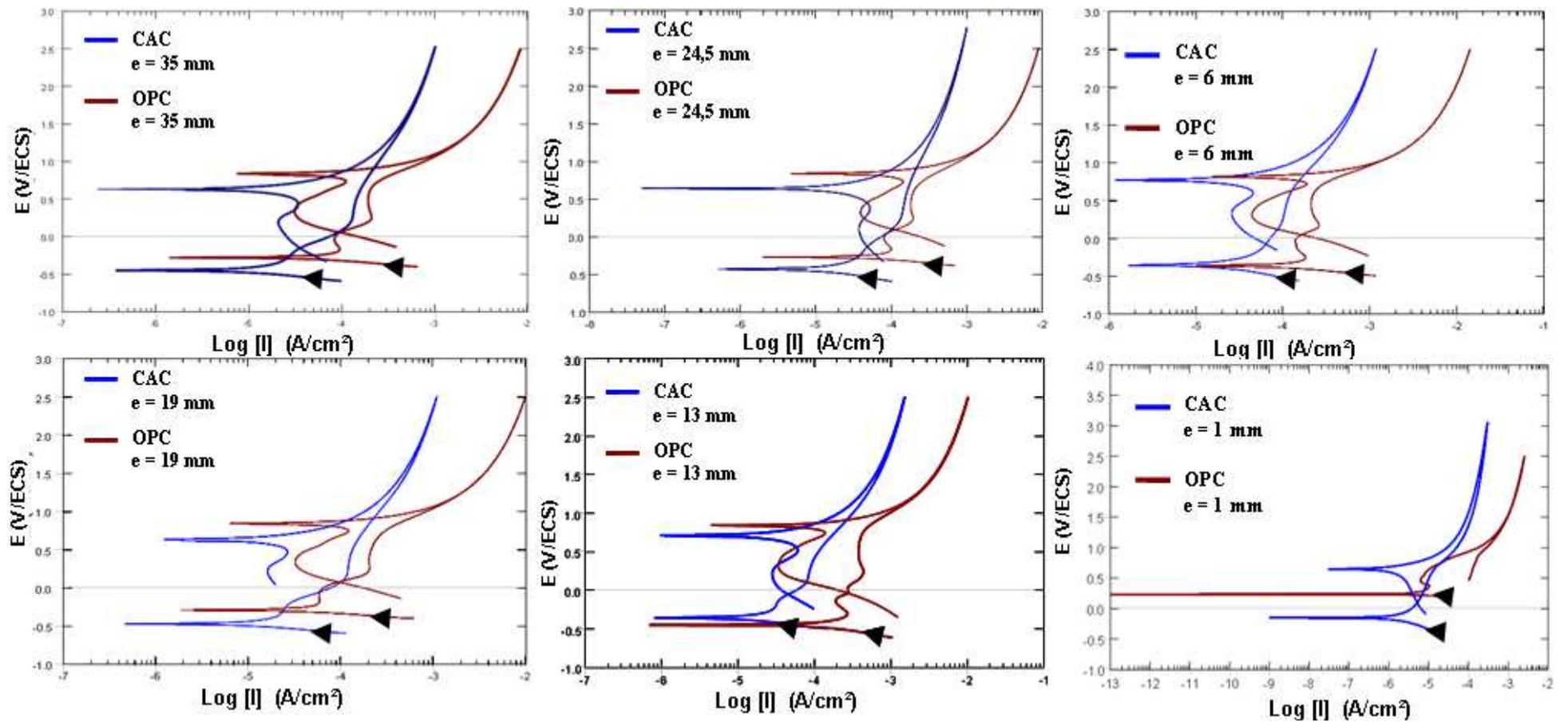


Figure 124 : Courbes « intensité-potentiel » de l'armature dans des mortiers sains OPC (rouge) et CAC (bleu) ayant différentes épaisseurs d'enrobage et curés dans de l'eau déminéralisée

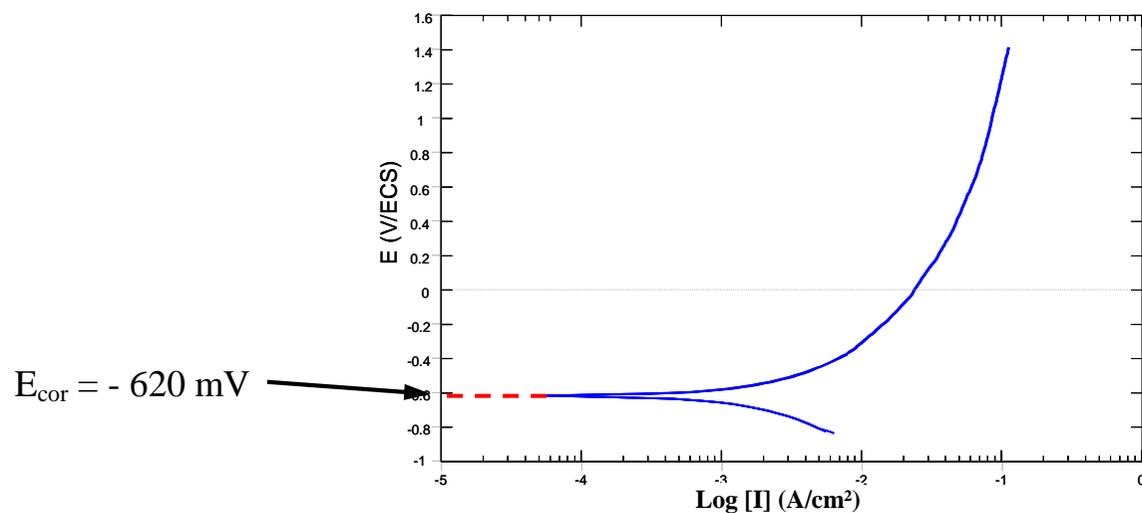


Figure 125 : Courbes « intensité-potential » d'une l'armature nue dans le milieu II

e mm	Portland (E/C = 0.5) dans l'eau déminéralisée		CAC (E/C = 0.5) dans l'eau déminéralisée		Portland (E/C = 0.6) incubé dans NaCl 3%		CAC (E/C = 0.7) incubé dans NaCl 3%	
	E_{cor} (V)	E_{piq} (V)	E_{cor} (V)	E_{piq} (V)	E_{cor} (V)	E_{piq} (V)	E_{cor} (V)	E_{piq} (V)
1	0,23	0,5	-0,16	0,50				
6	-0,36	0,53	-0,30	0,61	-0,63	0,21	-0,68	0,37
13	-0,48	0,62	-0,39	0,60				
19,3	-0,32	0,54	-0,41	0,54				
24,5	-0,32	0,59	-0,43	0,59				
35	-0,28	0,66	-0,42	0,62				

Tableau 22 : Valeurs moyennes des potentiels de corrosion et de piqûration mesurées dans le cas d'une armature dans des mortiers sains OPC et CAC ayant différentes épaisseurs d'enrobage et curés dans de l'eau déminéralisée ou dans NaCl (3%)

En ce qui concerne l'armature protégée par 1 mm de mortier à base de ciment alumineux (CAC), la courbe «intensité-potentiel» est identique aux courbes obtenues avec les autres diamètres d'enrobage testés. Ceci indique que le phénomène de pseudo-passivation est toujours présent. De plus, l'armature a été protégée durant tout le test puisqu'aucun signe de corrosion localisée n'a été observé après élimination du mortier.

En revanche, pour le mortier armé OPC, la courbe « intensité-potentiel » débute comme si l'acier était passivable (présence de zones de passivation), mais le retour de la courbe montre que l'acier a subi une corrosion localisée (figure 124). Ceci signifie que le mortier ne joue plus son rôle passivant et que l'acier est en contact avec l'électrolyte par l'intermédiaire de porosités ou de fissures. Il n'est donc plus protégé. La présence d'une zone corrodée a été confirmée après suppression du mortier d'enrobage (figure 126).

L'ensemble des résultats indiquent donc que les réactions ou les échanges d'ions et/ou électrons qui se produisent à l'interface acier-mortier ou mortier-solution se font plus facilement dans le cas des mortiers armés OPC que dans le cas des mortiers armés CAC.

Ceci pourrait s'expliquer par la différence de porosité des deux mortiers. En effet, pour un même rapport E/C (0,5), le mortier armé OPC est légèrement plus poreux que le mortier armé CAC. Or, il est bien connu qu'une augmentation de porosité facilite les échanges d'électrons et/ou d'ions.



Figure 126 : Etat de l'armature dans un mortier OPC sain ($e_1 = 1$ mm) en fin d'analyses électrochimiques

Les résultats électrochimiques obtenus montrent donc que le ciment alumineux assure une meilleure protection des armatures contre une éventuelle corrosion localisée par rapport au ciment Portland. Compte-tenu des pH basiques (de l'ordre de 12-13) assurés par les deux mortiers OPC et CAC, la différence de protection (passivation) des armatures pourrait être due majoritairement à la porosité des mortiers vu que le mortier armé OPC a une porosité plus élevée que le mortier CAC (10,19 contre 9,32 % respectivement).

Ainsi, une diminution de la porosité des mortiers pourrait conduire à une meilleure protection des armatures en s'opposant au transfert des électrons et / ou des ions au sein du mortier.

Dans le cas des mesures électrochimiques effectuées sur des mortiers armés ayant une porosité similaire ($E/C = 0,6$ et $0,7$ pour les mortiers OPC et CAC respectivement) ($E_I = 6$ mm) curés dans une solution de NaCl à 3% pendant 28 jours (figure 126), les résultats indiquent que :

- les paliers de passivation sur les deux courbes sont pratiquement identiques à ceux obtenus pour les mortiers armés curés dans l'eau déminéralisée.
- les potentiels de corrosion (E_{cor}) ainsi que les potentiels de piqûration (E_{piq}) sont plus faibles que ceux relevés pour les échantillons curés dans l'eau déminéralisée (tableau 22).
- la zone de passivité pour les mortiers armés à base des deux ciments indique l'existence d'une corrosion localisée ou corrosion par piqûres : l'intensité du courant mesurée est plus grande quand le potentiel appliqué lors du tracé « retour » diminue. Cette corrosion est plus marquée pour les mortiers armés à base de ciment Portland : la surface correspondante délimitée par les courbes (zone hachurée) est en effet plus grande que celle des mortiers à base du ciment alumineux (figure 127).

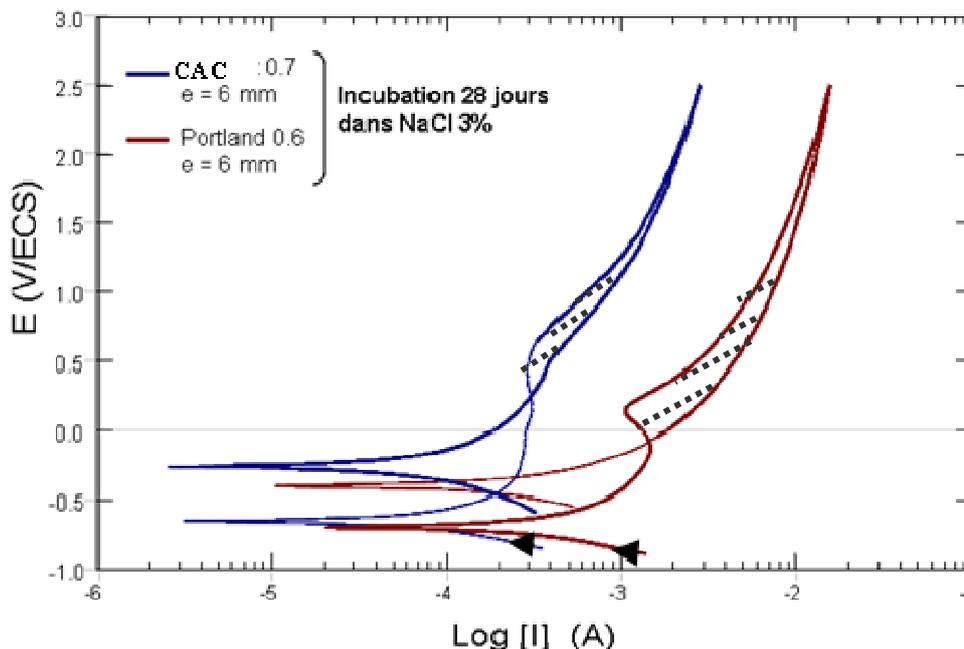


Figure 127 : Courbes « intensité-potentiel » de l'armature dans un mortier OPC (rouge) ou CAC (bleu) après une cure de 28 jours dans une solution de NaCl (3%)

Le curage des mortiers armés dans une solution de NaCl à 3% diminue donc le pouvoir protecteur des mortiers sur les armatures et même, induit des corrosions localisées ou par piqûres. Cet effet néfaste de la diffusion des chlorures dans les mortiers armés est couramment mentionné dans la littérature (Maslehuddin, Al-Zahrani et al. 2007).

Cette augmentation de la résistivité du ciment CAC face à la corrosion de l'armature incorporée dans le mortier a d'ailleurs été mentionnée par (Andión, Garcés et al. 2001). Ces auteurs ont montré que les aluminates de calcium réagissent avec les ions chlorure, en précipitant le sel de Friedel. Ceci conduit à fortement réduire la concentration en chlorures dans la phase aqueuse contenue dans les pores. La présence d'aluminates de calcium semblerait également diminuer à l'interface acier / mortier le risque de corrosion des armatures tout en stabilisant le film de passivation qui les protège (Abreu, Cristóbal et al. 2006).

Le tableau 23 résume la susceptibilité d'apparition de corrosion localisée dans le cas d'armatures incorporées dans des mortiers sains OPC et CAC ayant différentes épaisseurs d'enrobage et curés dans de l'eau déminéralisée ou dans NaCl (3%).

E_I (mmm)	OPC (E/C = 0,5) curé dans l'eau déminéralisée	CAC (E/C = 0,5) curé dans l'eau déminéralisée	Portland (E/C=0,6) curé dans NaCl (3%)	CAC (E/C=0,7) curé dans NaCl (3%)
1	forte	Absence – très faible	-	-
6	Absence	Absence	forte	forte
13 à 35	Absence	Absence	-	-

Tableau 23 : Susceptibilité à la corrosion localisée d'armatures incorporées dans des mortiers sains OPC et CAC de différentes épaisseurs d'enrobage et curés dans l'eau déminéralisée ou dans NaCl (3%)

2 - Cas d'une armature dans un mortier biodétérioré

Afin de déterminer le comportement à la corrosion des armatures au sein des mortiers biodétériorés, des mesures électrochimiques ont également été réalisées sur les échantillons ayant subi une biodétérioration ; ceci dans les milieux correspondant aux essais de l'essai de biodétérioration.

2-1 Etat de l'armature des mortiers armés (e_L = e_I = 13 mm) après biodétérioration en présence des milieux I et II : essais de biodétérioration du chapitre 4

Après biodétérioration pendant 70 jours, le comportement à la corrosion des armatures au sein des mortiers (OPC et CAC) (E/C = 0,5, diamètre = 3,6 cm, hauteur = 7 cm) biodétériorés a été déterminé par l'établissement de courbes « intensité-potentiel » à l'aide du dispositif présenté sur la figure 120. Les mêmes milieux que ceux utilisés lors de l'essai de biodétérioration ont servi de solutions d'immersion.

Les résultats des courbes « intensité-potentiel » (tableau 24 et figure 28) montrent que les armatures des mortiers armés à base du ciment alumineux (CAC) se comportent comme un acier non passivable à la fin du test de biodétérioration (figure 128-A). En effet, on remarque qu'avec l'augmentation du potentiel imposé, il y a absence de palier de passivation pour les deux milieux. La corrosion qui peut se produire dans ce cas est généralisée sur toute la surface de l'armature d'acier.

Par ailleurs, la figure 128-B montre que les armatures des mortiers armés à base de ciment Portland se comportent comme un acier passivable. On observe l'effet de protection assuré par la présence du mortier OPC. Celle-ci est visualisée par la présence d'un plateau de passivation observé pour les deux milieux testés. En présence du milieu II, la courbe « intensité-potentiel » ressemble à celle d'un mortier armé sain, où la susceptibilité à la corrosion est très faible, voire négligeable, puisque la courbe « retour » présente une intensité plus petite ou égale à celle mesurée à « l'aller ». En revanche, en présence du milieu I, l'armature d'acier montre une forte susceptibilité à la corrosion localisée, puisque l'intensité mesurée sur la courbe « retour » est plus grande.

Il convient de considérer avec précaution les valeurs de I_{cor} car les deux cas ne sont pas comparables, vu que les armatures d'acier se comportent différemment d'un mortier à l'autre.

Les armatures d'acier incorporées dans les mortiers à base du ciment alumineux après biodétérioration sont soumises à la corrosion généralisée, mais de façon légèrement moins importante que celles incorporées dans les mortiers armés OPC, qui de plus sont susceptibles à la corrosion localisée.

La différence de comportement des armatures entre les deux ciments pourrait être due à la différence des phases qui pourraient exister dans les mortiers et/ou à la porosité des mortiers. Signalons aussi que le test a été mené pendant 70 jours à 30°C ; ce qui pourrait accélérer les phénomènes de conversion pour les mortiers CAC induisant ainsi une augmentation de la porosité et augmentant l'échange des électrons et/ou des ions entre l'acier et le milieu externe.

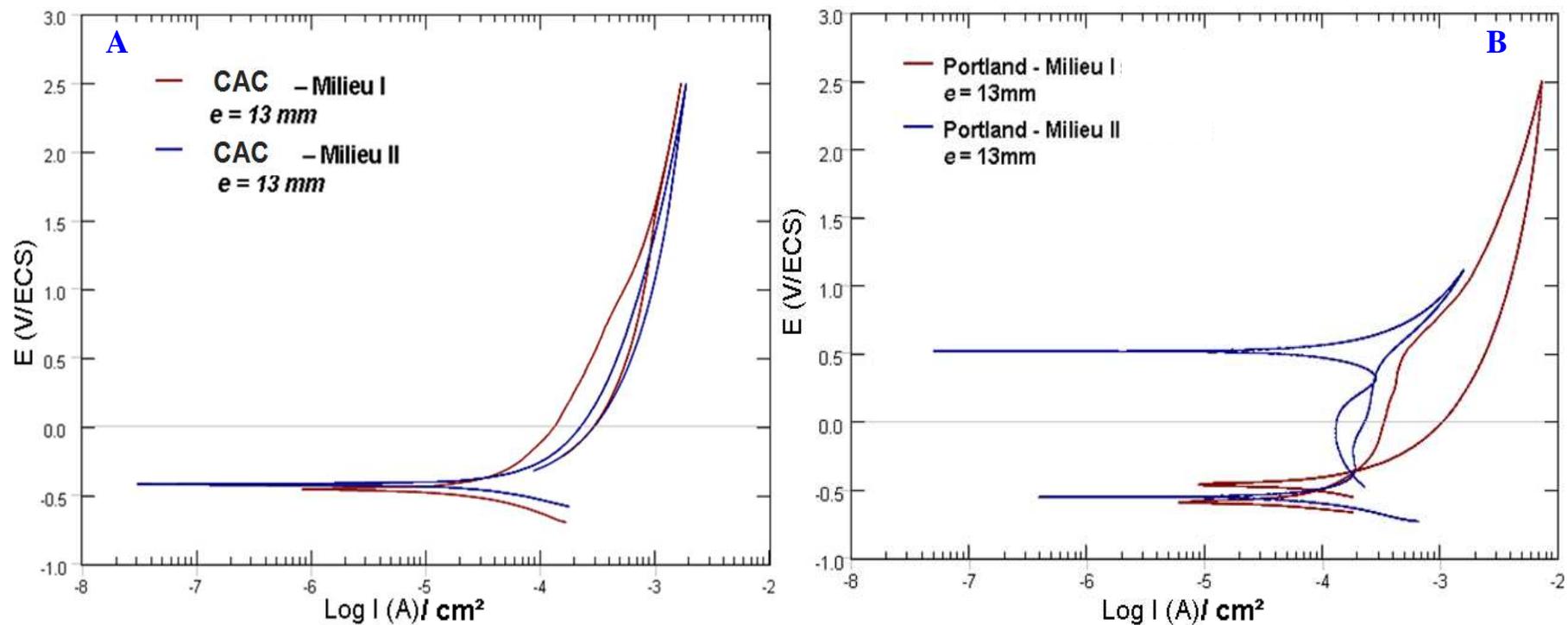


Figure 128 : Courbes « intensité potentiel » des mortiers armés OPC et CAC ($E/C = 0,5$; diamètre = 3,6 cm ; $e_t = 13 \text{ mm}$; $H = 7 \text{ cm}$) en fin d'essai de biodétérioration

	Portland		CAC	
	Milieu I	Milieu II	Milieu I	Milieu II
I ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	334	85	42	26
E_{cor} (mV / ECS)	-588	-551	- 456	- 420

Tableau 24 : Intensités et potentiels de corrosion mesurés dans le cas de mortiers armés OPC et CAC ($E/C = 0,5$; diamètre = 3,6 cm ; $e_t = 13 \text{ mm}$; $H = 7 \text{ cm}$)

2-2 Etat de l'armature des mortiers armés ($e_1 = e_L = 6,25$ mm) après biodétérioration en présence du milieu II : essais de biodétérioration du chapitre 6

Comme indiqué précédemment, des échantillons avec un diamètre plus faible, égal à 2,25 cm (soit une épaisseur d'enrobage de l'armature de 6,25 mm), ont été réalisés, afin d'accélérer le phénomène de biodétérioration. Les caractéristiques des mortiers et des conditions dans lesquelles les essais ont été réalisés sont répertoriées dans le chapitre 6. Les courbes « Intensité – potentiel » des mortiers armés OPC et CAC sont regroupées sur les figures 129 et 130 respectivement.

En fin d'essai de biodétérioration (111 jours), ces échantillons ont également fait l'objet d'une étude du comportement à la corrosion au moyen de mesures électrochimiques. Ces mesures ont été réalisées uniquement dans le milieu II, correspondant au milieu utilisé pour l'essai de biodétérioration.

L'échantillon E2 soumis à une attaque biologique sans grattage et dont les conditions expérimentales sont similaires à celles de l'essai de biodétérioration précédent montre un comportement de l'armature à la corrosion comparable quel que soit le ciment testé (tableau 25). Toutefois, les phénomènes semblent accentués ; ceci est probablement dû à la diminution de l'épaisseur d'enrobage dans le cas de l'échantillon E2.

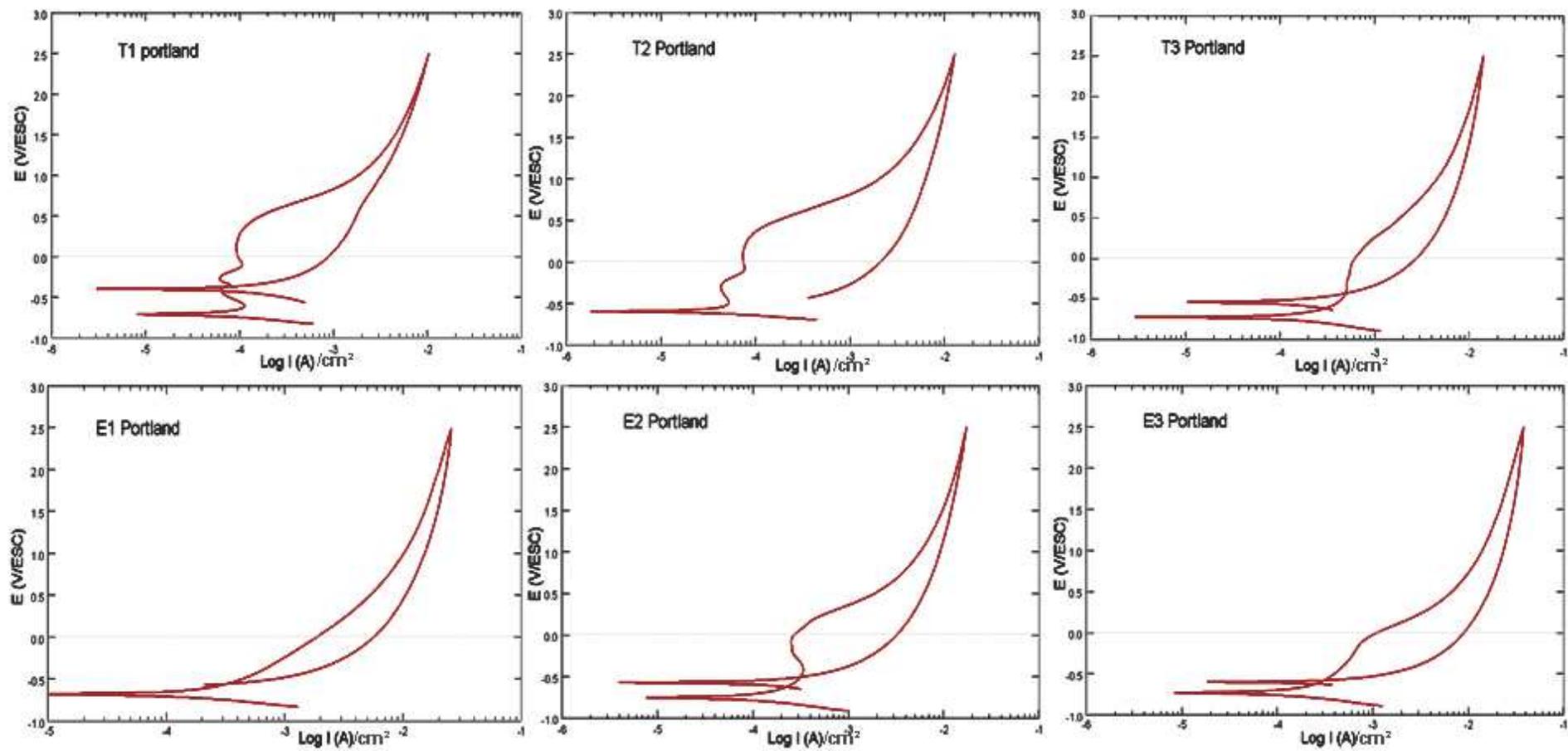


Figure 129 : Courbes « intensité-potential » des armatures incorporées dans les mortiers à base du ciment Portland (OPC) ($e_I = 6,25$ mm) en fin d'essai de biodétérioration

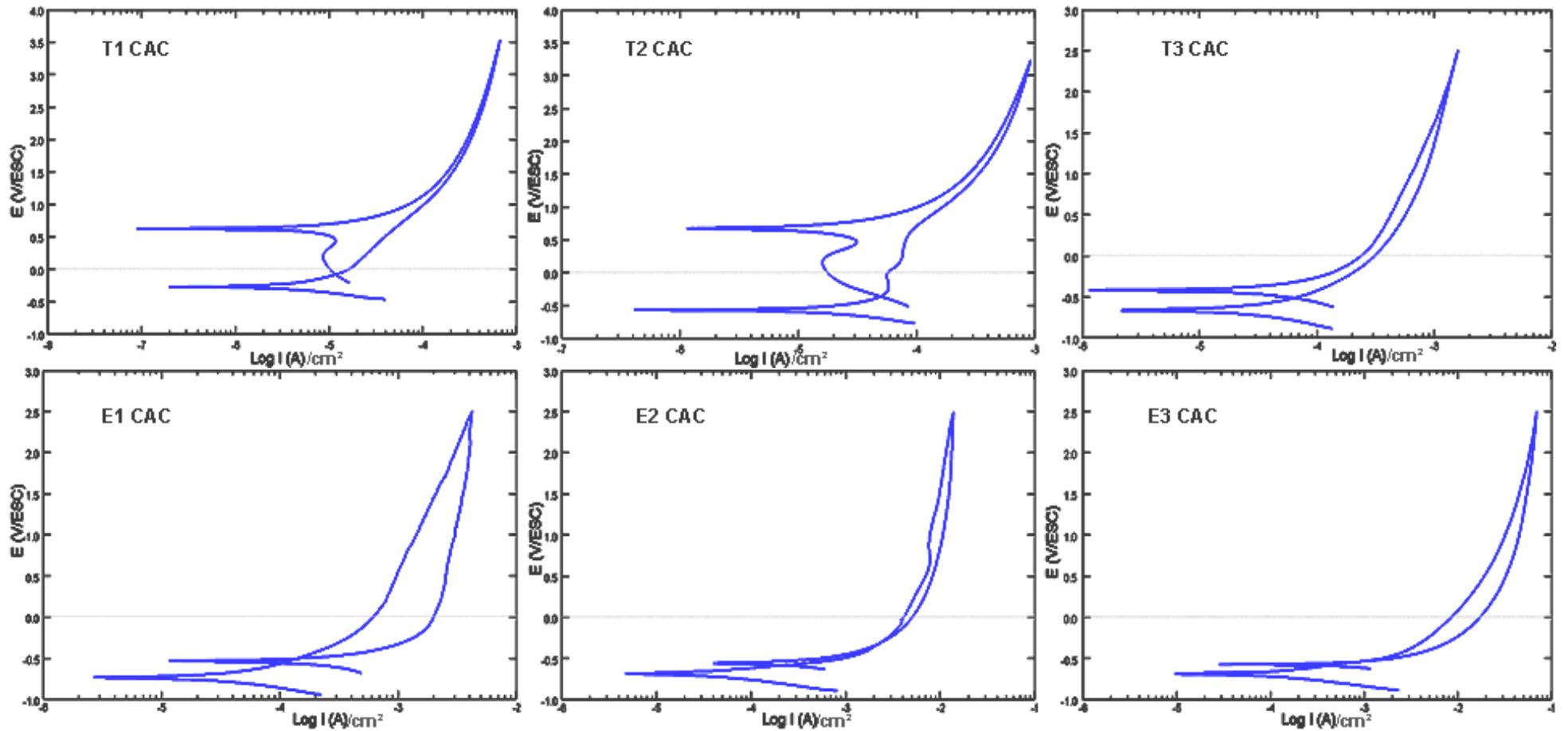


Figure 130 : Courbes « intensité-potentiel » des armatures incorporées dans les mortiers à base du ciment alumineux (CAC) ($e_t = 6,25$ mm) en fin d'essai de biodétérioration

Pour une attaque acide, le rapport E/C ne semble pas avoir d'effet sur le comportement de l'armature quel que soit le ciment utilisé.

Pour le mortier armé CAC, le grattage semble augmenter la corrosion généralisée de l'acier pour les deux rapports E/C. En revanche, l'armature du mortier armé OPC change de comportement en passant d'une corrosion localisée à une corrosion généralisée. Cette tendance n'est pas retrouvée pour un E/C de 0,6 ; ces résultats demandent donc confirmation.

Echantillon	caractéristiques du traitement et du mortier	susceptibilité / type de corrosion	
		OPC	CAC
T1	attaque acide E/C= 0,5	forte / localisée	absence / localisée
T2	attaque acide E/C= 0,6/0,7	forte / localisée	absence / localisée
T3	suspension filtrée E/C = 0,5	forte / localisée	faible / généralisée
E1	bio + grattage E/C = 0,5	faible / généralisée	faible / généralisée
E2	bio sans grattage E/C = 0,5	forte / localisée	faible / généralisée
E3	bio + grattage E/C = 0,6 - 0,7	forte / localisée	faible / généralisée

Tableau 25 : Etat des armatures (degré de susceptibilité / type de corrosion) des mortiers armés OPC et CAC en fonction des conditions testées (bio correspondant à l'attaque biologique)

Echantillon	OPC	CAC
	E_{cor} (V/ECS)	E_{cor} (V/ECS)
T1	-0,72	-0,27
T2	-0,60	-0,57
T3	-0,73	0,67
E1	-0,68	-0,74
E2	-0,75	-0,69
E3	-0,73	-0,69

Tableau 26 : Valeurs des potentiels de corrosion des armatures des mortiers armés OPC et CAC en fonction des conditions testées

Les résultats obtenus montrent que les armatures incorporées dans les mortiers à base de ciment alumineux sont « plus protégées » contre une corrosion localisée que celles incorporées dans les mortiers à base de ciment Portland (OPC). En effet, la susceptibilité à la corrosion localisée des armatures à base de ciment alumineux est faible par rapport à celles des mortiers armés OPC (tableau 25).

Pour les différents mortiers testés (excepté pour T1/CAC), les potentiels de corrosion des armatures sont du même ordre de grandeur (de l'ordre de 0,6 -0,7 V / ECS) (tableau 26) ; ce qui indique un comportement de l'armature à la corrosion très proche quels que soient les paramètres testés et le type de ciment.

Ces résultats sont très intéressants mais compte-tenu de la complexité du système, des mesures supplémentaires doivent être réalisées pour confirmer les tendances obtenues.

2-3 Etat de l'armature de mortiers armés ($e_I = 2$ mm) après biodétérioration en présence du milieu II

Afin de confirmer une éventuelle corrosion de l'armature, des mortiers armés OPC et CAC ($E/C = 0,5$) ayant une épaisseur d'enrobage minimale ($e_I = 2$ mm) et ayant subi une biodétérioration dans le milieu II ont été également testés à l'aide des mêmes mesures électrochimiques que précédemment.

Afin de favoriser une corrosion éventuelle de l'armature, toutes les surfaces, excepté la surface inférieure de l'éprouvette ont été enrobées dans une résine époxy isolante (figure 131).

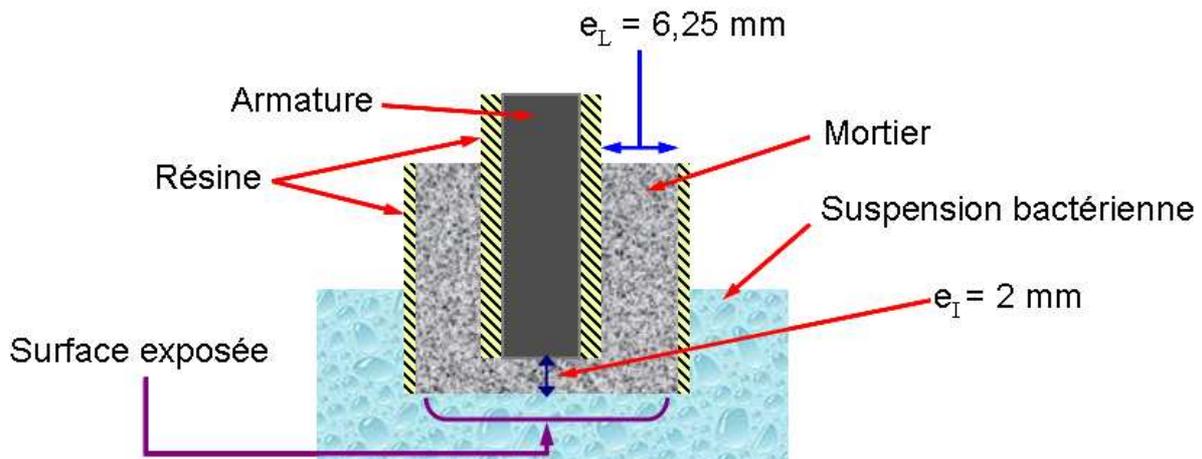


Figure 131 : Représentation schématique de l'essai de biodétérioration de mortiers armés

Les valeurs de potentiel de corrosion de l'armature des mortiers OPC et CAC (tableau 26) sont comparables à celles précédemment obtenues (tableaux 22 et 24).

Les courbes « intensité-potentiel » des armatures après attaque bactérienne montrent une forte susceptibilité à la corrosion localisée de l'armature incorporée dans le mortier OPC ; ce qui n'est pas le cas du mortier armé CAC (figure 132).

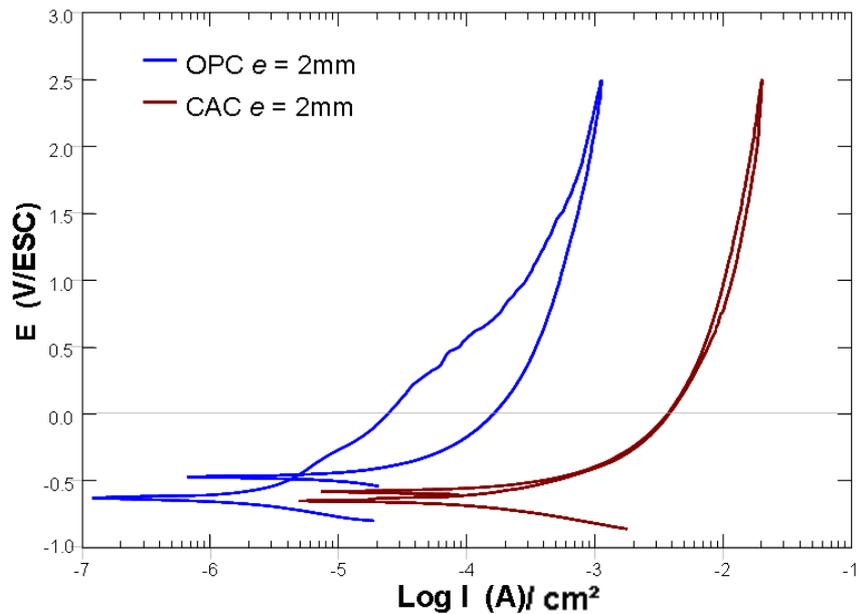


Figure 132 : Courbes « intensité-potentiel » de l'armature au sein de mortiers OPC et CAC (épaisseur d'enrobage = 2 mm)

Le tableau 27 résume le degré de susceptibilité d'apparition de ce phénomène pour des armatures au sein de mortiers OPC et CAC ($E/C = 0,5$; $e_I = 2$ mm) biodétériorés en présence du milieu II.

	Mortier armé OPC	Mortier armé CAC
Susceptibilité à la corrosion localisée	Oui (++)	Non

Tableau 27 : Degré de susceptibilité à la corrosion localisée de l'armature dans les mortiers OPC et CAC ($E/C = 0,5$; $e_I = 2$ mm) biodétériorés en présence du milieu II

3 - Conclusion

L'état et le comportement de l'armature dépendent principalement du type et de l'état du mortier dans lequel l'armature est incorporée.

Les résultats électrochimiques des armatures incorporées dans les mortiers sains ont montré un effet protecteur plus important du ciment CAC, avec une intensité de corrosion plus faible que celle du ciment OPC.

Cet effet "protecteur" est essentiellement dû au fait que le comportement de l'acier dans le mortier CAC est celui d'un acier non passivable, c'est-à-dire non susceptible à la corrosion localisée.

Par contre, quand les échantillons sont curés dans des solutions NaCl (3%) pendant 28 jours, les deux types de mortier armé (CAC et OPC) sont susceptibles à la corrosion localisée.

Après une attaque bactérienne, l'effet protecteur devient plus important dans le cas du mortier armé CAC, dans la mesure où là aussi, le mortier armé CAC ne présente pas de susceptibilité à la corrosion localisée, contrairement au mortier armé OPC.

En résumé, les mortiers armés OPC et CAC présentent un comportement différent :

- pour le mortier armé OPC, il existe un palier de passivation avec une susceptibilité à une dépassivation, générant ainsi un risque de corrosion localisée.
- pour le mortier armé CAC, il n'y a pas de palier de passivation observé ; ce qui traduit une absence de corrosion localisée.

Dans le cas de l'acier nu, le comportement est quasi-identique à celui du mortier armé CAC.

En conclusion l'ensemble des résultats relatifs à la corrosion obtenus lors de cette étude doit être considéré avec précaution : en effet, une armature qui se corrode "moins vite" dans un mortier donné peut présenter une susceptibilité à la corrosion localisée (donc plus dangereuse) en fonction des conditions environnantes (présence de bactéries, pH,...).

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

1 - Conclusion générale

Au début de ce travail, nous avons défini quatre principaux objectifs basés sur un questionnement scientifique, pour lesquels nous pouvons maintenant, à l'issue de ce travail, donner des éléments de réponse.

Nous avons premièrement réussi à mettre au point un dispositif expérimental basé sur un essai de biolixiviation de mortiers armés par une suspension bactérienne de *Acidithiobacillus thiooxidans* en fin de phase exponentielle de croissance ayant un pH inférieur à 2. Ce dernier nous a permis de comprendre les mécanismes physico-chimiques impliqués aussi bien pour les mortiers OPC que CAC et de les comparer à une attaque acide par H_2SO_4 dans les mêmes conditions de pH. L'essai s'est révélé reproductible grâce à un protocole expérimental qui s'est appuyé sur les conclusions d'une étude approfondie des conditions de croissance de *Acidithiobacillus thiooxidans* et sur la mise au point d'un milieu de croissance spécifique appelé « milieu II » mais aussi d'une procédure reproductible de prélixiviation par HCl à pH de 2.

Le mécanisme de biolixiviation en condition acide est contrôlé par la diffusion des ions entre le mortier et la suspension bactérienne conduisant à des dissolutions et précipitations d'hydrates de façon comparable à ce qui a été observé par de nombreux auteurs pour des solutions moins acides. Toutefois, si l'on considère l'évolution de la quantité cumulée des ions dissous, il semblerait que pour des temps longs d'attaque, un terme réactionnel lié à la dissolution de phases peu solubles s'ajoute à l'apport de ces ions par diffusion. La biodétérioration conduit, après plusieurs mois, à des épaisseurs altérées significatives (plusieurs mm) présentant deux principales zones : une zone endommagée très altérée en contact avec la suspension et une zone intermédiaire moins altérée entre la zone endommagée et le cœur sain du mortier non altérée. Comme la minéralogie des pâtes des deux mortiers est différente, les zones altérées présentent des minéralogies spécifiques et conduisent à une intensité différente de biodétérioration. Toutefois, contrairement à des lixiviations par des solutions de pH plus élevé, la zone endommagée qui constitue le stade ultime de détérioration présente une épaisseur bien plus grande dans nos conditions acides, et de façon opposée, la

zone intermédiaire est moins épaisse. Ceci est le signe d'une attaque plus sévère en conditions acides conduisant donc à une dissolution bien plus marquée de toutes les phases. Un biofilm est observé à la surface des mortiers tout en étant fortement associé aux phases peu solubles de la zone endommagée.

Le second objectif était d'estimer si le dispositif expérimental mis au point pouvait servir de base à un test accéléré permettant de discriminer différentes formulations de mortiers armés, et notamment, des formulations avec des aluminates de calcium par rapport à des ciments Portland. La réponse à cette question est positive si l'on utilise, comme critère pour estimer la performance des mortiers, l'indice d'attaque que nous avons défini comme correspondant à la somme des éléments Ca, Al et Si relargués lors de l'essai qui est normalisé d'une part, vis-à-vis de la quantité respective de ces éléments dans le ciment et d'autre part, vis-à-vis de la quantité d'ions H^+ ajoutée lors des essais. Les valeurs de l'indice d'attaque pour les différents essais confirment bien sans équivoque que :

- les mortiers CAC sont toujours moins altérés que les mortiers OPC dans les conditions de nos essais,
- la présence d'un biofilm ralentirait les phénomènes de transport de matière et donc l'intensité de l'attaque,
- la porosité de la microstructure, conduisant à des variations du coefficient de diffusion dans cette dernière, n'est pas le facteur principal pour résister à ces attaques acides, qui conduisent très rapidement à la dissolution quasi-totale de la pâte de ciment. Le paramètre de première importance serait la solubilité des phases formées en conditions acides. Ceci est à moduler si l'on tient compte de la corrosion des armatures en acier de mortiers armés ou des tuyaux en fonte puisque les parties en acier ou en fonte seront plus rapidement atteintes par les ions, si le coefficient de diffusion est plus grand même si cette diffusion ne conduit pas à une altération de la pâte de ciment,

L'utilisation, comme critère de performance, de la mesure de l'épaisseur dégradée par MEB-EDS, tests à la phénolphthaléine ou à l' $AgNO_3$ ne conduit pas à des résultats satisfaisants tout comme la mesure de la perte de masse.

Les bactéries *Acidithiobacillus thiooxidans*, en catalysant l'oxydation de H_2S , conduisent donc à générer une attaque plus sévère des matériaux cimentaires comparativement à un milieu abiotique dans lequel seule l'oxydation chimique de H_2S interviendrait. Cependant une

fois que H_2SO_4 est produit par ces bactéries, nous avons également comme objectif de déterminer s'il existait des effets additionnels induits par *Acidithiobacillus thiooxidans* comparativement à une attaque chimique produite par la même quantité de H_2SO_4 dans les mêmes conditions. Ces mécanismes pourraient être des complexations d'éléments par des métabolites organiques ou des réactions acide-base supplémentaires en lien avec l'activité bactérienne. La réponse à cette question n'est pas aisée car il est difficile de comparer l'intensité des attaques entre H_2SO_4 biogénique et H_2SO_4 minéral. En effet, il convient d'une part de bien estimer la quantité exacte de H_2SO_4 générée par les bactéries, cette dernière n'est pas forcément directement équivalente à la quantité de soufre consommée par les bactéries car des ions H^+ peuvent être utilisés par d'autres réactions acido-basiques soit avec les constituants du milieu, soit au sein du biofilm. D'autre part, il convient de prendre comme témoin, non pas H_2SO_4 contenant la même quantité d'ions H^+ mais une suspension bactérienne dans laquelle les bactéries ont été éliminées. En effet, les résultats ont montré que les constituants du milieu semblent avoir un impact sur l'intensité de l'attaque. Toutefois, nos résultats laissent supposer qu'il n'y a pas d'effets additionnels au niveau de l'attaque biologique et qu'ainsi H_2SO_4 une fois généré par les bactéries se comporte comme H_2SO_4 provenant d'une attaque acide.

Le dernier objectif était de déterminer si la présence de *Acidithiobacillus thiooxidans* conduit à une corrosion plus rapide de l'armature en acier des mortiers armés étudiés. Nos essais ne permettent pas d'apporter une réponse définitive sur ce point parce que la durée de l'essai n'a pas été assez longue pour que la zone altérée atteigne l'armature en dépit de la réduction de la taille des cylindres de mortiers dans la troisième série d'essais. Cependant, nous pouvons dire que le comportement à la corrosion entre mortiers OPC et CAC doit être différent. Toutefois, Après une attaque bactérienne, l'effet protecteur devient plus important dans le cas du mortier armé CAC, dans la mesure où là aussi, le mortier armé CAC ne présente pas de susceptibilité à la corrosion localisée, contrairement au mortier armé OPC.

D'une façon générale, cette étude a démontré que faire des expériences avec des micro-organismes complexifie fortement ces dernières et que la différenciation des effets biologiques par rapport aux effets chimiques n'est pas aisée.

2 - Perspectives

Il conviendrait en premier lieu d'avoir une durée des essais plus longue pour arriver à induire une corrosion des armatures et donc confirmer les différences vis-à-vis de la corrosion que nous escomptons entre un mortier OPC et un mortier CAC.

L'essai proposé pourrait être utilisé pour compléter les résultats avec des formulations différentes de mortiers basées sur la génération de phases peu solubles. On peut penser en premier lieu à des mortiers réalisés avec des ciments OPC contenant des laitiers de haut fourneaux ou/et des cendres volantes. Il conviendrait également de progresser dans la méthode qui permet de déterminer l'activité des bactéries entre deux renouvellements, afin d'avoir un indice d'attaque encore plus précis.

Lors des essais de biodétérioration, nous avons constaté la formation progressive d'un biofilm à la surface des mortiers. Ce dernier semble être un des paramètres qui va influencer sur l'intensité de l'attaque des mortiers. Il serait donc intéressant d'étudier de façon plus approfondie ce biofilm et sa formation notamment avec des techniques d'observations adaptées comme la microscopie confocale et le MEBE. D'autres techniques, comme la microscopie Raman pourrait permettre d'étudier les bactéries dans le biofilm grâce à une excitation de séquences d'ARN spécifiques aux bactéries recherchées.

L'essai de biodétérioration mis au point est basé sur des conditions très agressives et même si l'indice d'attaque permet de bien différencier les formulations de mortiers entre ciment OPC et CAC, il n'est pas possible de transcrire cette différence en une différence d'années de service pour le matériau *in situ*. Il serait donc opportun de comparer les résultats de notre essai avec des essais *in situ* utilisant les mêmes formulations. Une étape intermédiaire consisterait aussi à adapter notre dispositif pour mettre en œuvre d'autres micro-organismes seuls ou en synergies avec *A. thiooxidans*. En effet, la biodétérioration des bétons dans les canalisations des égouts met également en jeu des mécanismes d'attaque par les *A. neutrophiles* (Okabe, Odagiri et al. 2007) et les champignons (Gu, Ford et al. 1998).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abreu, C. M., Cristóbal, M. J., Freire, L., Nóvoa, X. R., Pena, G., Pérez, M. C., Philippe, M., Vincent, M. (2006). The effect of Al^{3+} in the passivity of iron in alkaline media containing chlorides. *Passivation of Metals and Semiconductors, and Properties of Thin Oxide Layers*. Amsterdam, Elsevier Science: 107-112.
- Alarcon-Ruiz, L., Platret, G., Massieu, E., Ehrlacher, A. (2005). "The use of thermal analysis in assessing the effect of temperature on a cement paste." *Cement and Concrete Research* 35(3): 609-613.
- Albert, B. (2002). *Altération des matrices cimentaires par des eaux de pluie et des eaux sulfatés : approche expérimentale et thermodynamique*. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne Institut National Polytechnique de Grenoble. Docteur: 293.
- Al-Dulaijan, S. U., Maslehuddin, M., Al-Zahrani, M. M., Sharif, A. M., Shameem, M., Ibrahim, M. (2003). "Sulfate resistance of plain and blended cements exposed to varying concentrations of sodium sulfate." *Cement and Concrete Composites* 25(4-5): 429-437.
- Andión, L. G., Garcés, P., Cases, F., Andreu, C. G., Vazquez, J. L. (2001). "Metallic corrosion of steels embedded in calcium aluminate cement mortars." *Cement and Concrete Research* 31(9): 1263-1269.
- Antony, P. J., Chongdar, S., Kumar, P., Raman, R. (2007). "Corrosion of 2205 duplex stainless steel in chloride medium containing sulfate-reducing bacteria." *Electrochimica Acta* 52(12): 3985-3994.
- ASTM G3-89 (1989). *Standard practice for conventions applicable to electrochemical measurement in corrosion testing*. Vol. 14.02 : 60-68, eds ASTM, USA
- Bakharev, T. (2005). "Resistance of geopolymer materials to acid attack." *Cement and Concrete Research* 35(4): 658-670.
- Banks, P. A. (1976). "The problem of hydrogen sulphide in sewers." 1-32.
- Bastidas-Arteaga, E., Sánchez-Silva, M., Chateaneuf, A., Silva, M. R. (2008). "Coupled reliability model of biodeterioration, chloride ingress and cracking for reinforced concrete structures." *Structural Safety* 30(2): 110-129.
- Bayoux, J. P., Letourneux, J. P., Marcdrgent, S., Verschaeve, M., (1990). *Acidic corrosion of high alumina cement*. Calcium aluminates Cements, University of London.
- Beech, I. B. (2004). "Corrosion of technical materials in the presence of biofilms--current understanding and state-of-the art methods of study." *International Biodeterioration & Biodegradation* 53(3): 177-183.
- Bertron, A., Duchesne, J., Escadeillas, G. (2005). "Accelerated tests of hardened cement pastes alteration by organic acids: analysis of the pH effect." *Cement and Concrete Research* 35(1): 155-166.

- Bertron, A., Duchesne, J., Escadeillas, G. (2005). "Attack of cement pastes exposed to organic acids in manure." *Cement and Concrete Composites* 27(9-10): 898-909.
- Bertron, A., Escadeillas, G., Duchesne, J. (2004). "Cement pastes alteration by liquid manure organic acids: chemical and mineralogical characterization." *Cement and Concrete Research* 34(10): 1823-1835.
- Boon, A. G. (1995). "Septicity in sewers: Causes, consequences and containment." *Water Science and technology* 31 (7): 237-253.
- Breur, H. J. A., de Wit, J. H. W., van Turnhout, J., Ferrari, G. M. (2002). "Electrochemical impedance study on the formation of biological iron phosphate layers." *Electrochimica Acta* 47(13-14): 2289-2295.
- Carde, C., François, R. (1999). "Modelling the loss of strength and porosity increase due to the leaching of cement pastes." *Cement and Concrete Composites* 21(3): 181-188.
- Carde, C., François, R., Torrenti, J. M. (1996). "Leaching of both calcium hydroxide and C-S-H from cement paste: Modeling the mechanical behavior." *Cement and Concrete Research* 26(8): 1257-1268.
- Chen, S., Lin, J. (2001). "Bioremediation of heavy metals from sediment: significance of pH." *Chemosphere* 44(5): 1093-1102.
- Chen, S., Lin, J. (2004). "Bioremediation of heavy metals from contaminated sediment by indigenous sulfur-oxidizing bacteria in an air-lift bioreactor: effects of sulfur concentration." *Water Research* 38(14-15): 3205-3214.
- De Belie, N., Monteny, J., Beeldens, A., Vincke, E., Van Gemert, D., Verstraete, W. (2004). "Experimental research and prediction of the effect of chemical and biogenic sulfuric acid on different types of commercially produced concrete sewer pipes." *Cement and Concrete Research* 34(12): 2223-2236.
- Delgado, S., Alvarez, M., Rodriguez-gomez, L. E., Aguiar, E. (1999). "H₂S generation in a reclaimed urban wastewater pipe. case study: Tenerife (Spain)." *Water Research* 33(2): 539-547.
- Duan, J., Wu, S., Zhang, X., Huang, G., Du, M., Hou, B. (2008). "Corrosion of carbon steel influenced by anaerobic biofilm in natural seawater." *Electrochimica Acta* In Press, Corrected Proof.
- Edwin, L., Ashraf, P. M. (2006). "Assessment of biodeterioration of rubber wood exposed to field conditions." *International Biodeterioration & Biodegradation* 57(1): 31-36.
- Ehrich, S., Helard, L., Letourneux, R., Willocq, J., Bock E., (1999). "Biogenic and chemical sulfuric acid corrosion of mortars." *Journal of materials in civil Engineering* 11(4): 340-344.
- Fang, H., Xu, L., Chan, K. (2002). "Effects of toxic metals and chemicals on biofilm and biocorrosion." *Water Research* 36(19): 4709-4716.

- Feugeas, F., Magnin, J.P., Cornet, A., Rameau, J.J. (1997). "Corrosion influencée par les micro-organismes : influence du biofilm sur la corrosion des aciers, techniques et résultats recents ». *Journal de Physique* 7 : 631-663.
- Garcia-de-Lomas, J., Corzo, A., Carmen Portillo, M., Gonzalez, J., Andrades, J., Saiz-Jimenez, C., Garcia-Robledo, E., (2007). "Nitrate stimulation of indigenous nitrate-reducing, sulfide-oxidising bacterial community in wastewater anaerobic biofilms." *Water Research* 41(14): 3121-3131.
- Gaylarde, P., Englert, G., Ortega-Morales, O., Gaylarde, C. (2006). "Lichen-like colonies of pure *Trentepohlia* on limestone monuments." *International Biodeterioration & Biodegradation* 58(3-4): 119-123.
- Génin, J., Ruby, C., Géhin, A., Refait, P. (2006). "Synthesis of green rusts by oxidation of $\text{Fe}(\text{OH})_2$, their products of oxidation and reduction of ferric oxyhydroxides; Eh-pH Pourbaix diagrams." *Comptes Rendus Geosciences* 338(6-7): 433-446.
- Geoffroy, V. A., Bachelet, M., Crovisier, J-L., Aouad, G., Damidot, D. (2008). "Evaluation of aluminium sensitivity on a biodegrading bacteria *Acidithiobacillus thiooxidans*: definition of a specific growth medium." *Calcium Aluminate Cements: Proceedings of the Centenary Conference, Avignon-France*.
- Glasser, F. P. (2003). "The pore fluid in portland cement: its composition and role." the 11th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC): Cement's Contribution to the Development in the 21st Century'. Durban, South Africa, The Cement and Concrete Institute of South Africa.
- Gorbushina, A., Heyrman, J., Dornieden, T., Gonzalez-Delvalle, M., Krumbein, Wolfgang E., Laiz, L., Petersen, K., Saiz-Jimenez, C., Swings, J. (2004). "Bacterial and fungal diversity and biodeterioration problems in mural painting environments of St. Martins church (Greene-Kreiensen, Germany)." *International Biodeterioration & Biodegradation* 53(1): 13-24.
- Gu, J., Ford, T., Berke, N., Mitchell, R. (1998). "Biodeterioration of concrete by the fungus *Fusarium*." *International Biodeterioration & Biodegradation* 41(2): 101-109.
- Guirado, F., Galí, S., Chinchón, J. S. (1998). "Thermal Decomposition of Hydrated Alumina Cement (CAH_{10})." *Cement and Concrete Research* 28(3): 381-390.
- Güneyisi, E., Özturan, T., Gesoglu, M. (2007). "Effect of initial curing on chloride ingress and corrosion resistance characteristics of concretes made with plain and blended cements." *Building and Environment* 42(7): 2676-2685.
- Hofmann, F., Hormann, K., Schmidt, M., Wagner, E., (1997). "Concrete with greater resistance to acid and to biogenic sulfuric acid corrosion." *Betonwerk+Fertigteil-Technik*". Issue 4/1997. Heidelberg calcium aluminates.
- Hormann, K., Hofmann, F., Schmidt, M., (June, 1997). "Stability of concrete against biogenic sulfuric acid corrosion, a new method for determination." *Proceedings of the 10th International Congress on the Chemistry of Cement, Gothenburg*.
- Huek, H.J. (1965). "The biodeterioration of materials as a part of hydrology". *Material und organismen* 1 : 5-34.

- Idriss, A. F., S. C. Negi, et al. (2001). "SE-structures and environment: Corrosion of steel reinforcement in mortar specimens exposed to hydrogen sulphide, Part 1: Impressed voltage and electrochemical potential tests." *Journal of Agricultural Engineering Research* 79(2): 223-230.
- Ignatiadis, I., Amalhay, M. (2001). "Experimental study of corrosion of two stainless steels during the oxidative bacterial dissolution of pyrite using mass loss and electrochemical techniques." *International Journal of Mineral Processing* 62(1-4): 199-215.
- Islander, R. L. (1991). "Microbial ecology of crown corrosion in sewers." *Journal of Environmental Engineering* 117: 751-770.
- Jain, J., Neithalath, N. (2009). "Analysis of calcium leaching behavior of plain and modified cement pastes in pure water." *Cement and Concrete Composites* 31(3): 176-185.
- Kamali, S. (2003). "Comportement et simulation des matériaux cimentaires en environnements agressifs : lixiviation et température." LMT-ENS. Thèse de Doctorat.
- Kinzler, K., Gehrke, T., Telegdi, J., Sand, W. (2003). "Bioleaching-a result of interfacial processes caused by extracellular polymeric substances (EPS)." *Hydrometallurgy* 71(1-2): 83-88.
- Knight, J., Cheeseman, C., Rogers, R. (2002). "Microbial influenced degradation of solidified waste binder." *Waste Management* 22(2): 187-193.
- Koleva, D. A., Hu, J., Fraaij, A. L. A., Stroeven, P., Boshkov, N., van Breugel, K. (2006). "Cathodic protection revisited: Impact on structural morphology sheds new light on its efficiency." *Cement and Concrete Composites* 28(8): 696-706.
- Koleva, D. A., Hu, J., Fraaij, A. L. A., Stroeven, P., Boshkov, N., de Wit, J. H. W. (2006). "Quantitative characterisation of steel/cement paste interface microstructure and corrosion phenomena in mortars suffering from chloride attack." *Corrosion Science* 48(12): 4001-4019.
- Koleva, D. A., Hu, J., Fraaij, A. L. A., Stroeven, P., Boshkov, N., de Wit, J. H. W. (2007). "Microstructural analysis of plain and reinforced mortars under chloride-induced deterioration." *Cement and Concrete Research* 37(4): 604-617.
- Kuang, F., Wang, Jia, Yan, Li, Zhang, Dun (2007). "Effects of sulfate-reducing bacteria on the corrosion behavior of carbon steel." *Electrochimica Acta* 52(20): 6084-6088.
- Lamberet, S. (2005). "Durability of ternary binders based on portland cement, calcium aluminate cement and calcium sulfate." Ecole polytechnique Fédérale de Lausanne, Faculté Sciences et Techniques de l'Ingénieur. Thèse de Doctorat.
- Mammoliti, L., Bergsma B. P., Hansson C. M. (2008). "Corrosion of Rebar in Pore Solutions Simulating Calcium Aluminate Cement." *Calcium Aluminate Cements: Proceedings of the Centenary Conference, Avignon, France.*
- Masau R. J. Y., K. O. J., Suzuki I. (2001). "Mechanism of oxidation of inorganic sulfur compounds by Thiosulfate-grown *Thiobacillus thiooxidans*." *Canadian journal of microbiology* 47(4): 348-358.

- Maslehuddin, M., Al-Zahrani, M. M., Ibrahim, M., Al-Mehthel, M. H., Al-Idi, S. H. (2007). "Effect of chloride concentration in soil on reinforcement corrosion." *Construction and Building Materials* 21(8): 1825-1832.
- Monteny, J., De Belie, N., Vincke, E., Verstraete, W., Taerwe, L. (2001). "Chemical and microbiological tests to simulate sulfuric acid corrosion of polymer-modified concrete." *Cement and Concrete Research* 31(9): 1359-1365.
- Monteny, J., Vincke, E., Beeldens, A., De Belie, N., Taerwe, L., Van Gemert, D., Verstraete, W. (2000). "Chemical, microbiological, and in situ test methods for biogenic sulfuric acid corrosion of concrete." *Cement and Concrete Research* 30(4): 623-634.
- Mori, T., Nonaka, T., Tazaki, K., Koga, M., Hikosaka, Y., Noda, S. (1992). "Interactions of nutrients, moisture and pH on microbial corrosion of concrete sewer pipes." *Water Research* 26(1): 29 - 37.
- Moudilou, E. (2000). cinetiques et mécanismes de relargage des métaux lourds présents en traces dans les matrices cimentaires. Université d'Orléans. Thèse de Doctorat.
- Neuville, N., Lécolier, E., Aouad, G., Rivereau, A., Damidot, D. (2009). "Effect of curing conditions on oilwell cement paste behaviour during leaching: Experimental and modelling approaches." *Comptes Rendus Chimie* 12(3-4): 511-520.
- Nica, D., Davis, J. L., Kirby, L., Zuo, G., Roberts, D. J. (2000). "Isolation and characterization of microorganisms involved in the biodeterioration of concrete in sewers." *International Biodeterioration & Biodegradation* 46(1): 61-68.
- Nielsen H., L., A., Vollertsen, P., Hvitved, J., Thorkild, J. (2005). "Sulfide-iron interactions in domestic wastewater from a gravity sewer." *Water Research* 39(12): 2747-2755.
- Nuhoglu, Y., Oguz, E., Uslu, H., Ozbek, A., Ipekoglu, B., Ocak, I., Hasenekoglu, I. (2006). "The accelerating effects of the microorganisms on biodeterioration of stone monuments under air pollution and continental-cold climatic conditions in Erzurum, Turkey." *Science of The Total Environment* 364(1-3): 272-283.
- Okabe, S., Tsukasa Ito, Kenichi Sugita, Hisashi Satoh (2005). "Succession of internal sulfur cycles and sulfur-oxidizing bacterial communities in microaerophilic wastewater biofilms." *Applied and Environmental Microbiology* 71(5): 2520-2529.
- Parker, C. (1945). "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: 81-90.
- Planel, D., Sercombe, J., Le Bescop, P., Adenot, F., Torrenti, J. M. (2006). "Long-term performance of cement paste during combined calcium leaching-sulfate attack: kinetics and size effect." *Cement and Concrete Research* 36(1): 137-143.
- Roberts, D. J., Nica, D., Zuo, G., Davis, J. L. (2002). "Quantifying microbially induced deterioration of concrete: initial studies." *International Biodeterioration & Biodegradation* 49(4): 227-234.

- Rogers, R. D., Knight, J. J., Cheeseman, C. R., Wolfram, J. H. Idachaba, M., Nyavor, K., Egiebor, N. O. (2003). "Development of test methods for assessing microbial influenced degradation of cement-solidified radioactive and industrial waste." *Cement and Concrete Research* 33(12): 2069-2076.
- Sagoe-Crentsil, K. K., Glasser, F. P. (1993). "Green rust, iron solubility and the role of chloride in the corrosion of steel at high pH." *Cement and Concrete Research* 23(4): 785-791.
- Sand, W. (1987). "Importance of hydrogen sulfide, thiosulfate, and methylmercaptan for Growth of *Thiobacilli* during simulation of concrete corrosion." *Applied and Environmental Microbiology* 53(7): 1645-1648.
- Sand, W. (1997). "Microbial mechanisms of deterioration of inorganic substrates-A general mechanistic overview." *International Biodeterioration & Biodegradation* 40(2-4): 183-190.
- Sand, W., Bock, E. (1984). "concrete corrosion in the hamburg sewer system." *Environnemental technology* 5: 517-528.
- Sanjuán, M. a. (1998). "Effect of curing temperature on corrosion of steel bars embedded in calcium aluminate mortars exposed to chloride solutions." *Corrosion Science* 41(2): 335-350.
- Thiery, M., Villain, G., Dangla, P., Platret, G. (2007). "Investigation of the carbonation front shape on cementitious materials: Effects of the chemical kinetics." *Cement and Concrete Research* 37(7): 1047-1058.
- Ukrainczyk, N., Matusinovic, T., Kurajica, S., Zimmermann, B., Sipusic, J. (2007). "Dehydration of a layered double hydroxide--C₂AH₈." *Thermochimica Acta* 464(1-2): 7-15.
- Vichot, A., Ollivier, J.-P. (2008). *La durabilité des bétons*.
- Xu, C., Zhang, Yaoheng, Cheng, Guangxu, Zhu, Wensheng (2008). "Pitting corrosion behavior of 316L stainless steel in the media of sulphate-reducing and iron-oxidizing bacteria." *Materials Characterization* 59(3): 245-255.
- Xu, Y. (1997). "The influence of sulphates on chloride binding and pore solution chemistry." *Cement and Concrete Research* 27(12): 1841-1850.
- Yamanaka, T., Aso, Iwao, Togashi, Shunsuke, Tanigawa, Minoru, Shoji, Kazuo, Watanabe, Tsugumichi, Watanabe, Naoki, Maki, Kazuo, Suzuki, Hiroshi (2002). "Corrosion by bacteria of concrete in sewerage systems and inhibitory effects of formates on their growth." *Water Research* 36(10): 2636-2642.
- Zivica, V., Bajza, Adolf (2001). "Acidic attack of cement based materials - a review: Part 1. Principle of acidic attack." *Construction and Building Materials* 15(8): 331-340.