



N° d'ordre : 5682

École Doctorale Mathématiques, Sciences de l'Information et de l'Ingénieur

ULP – INSA – ENGEES

THÈSE

présentée pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Louis Pasteur – Strasbourg l Discipline : Sciences pour l'Ingénieur (spécialité Sciences et Technologies Industrielles)

par

Sébastien ROUX Ingénieur INSA

Evaluation des risques de biodégradation des bétons en contact avec une eau douce naturelle

Soutenue publiquement le 21 mai 2008

Membres du jury

Directeur de thèse :Alain CORNET, Professeur, INSA de StrasbourgRapporteur interne :Philippe TUREK, Professeur, Institut de Chimie - ULPRapporteur externe :Jacques FOCT, Professeur, Université de LilleRapporteur externe :Paul ROUXHET, Professeur, Université Catholique de LouvainExaminateur :Eric GARCIA-DIAZ, Professeur, Ecole des mines de DouaiCo-encadrant -Examinateur :Françoise FEUGEAS, MdC, INSA de Strasbourg

Remerciements

Je tiens tout d'abord à exprimer mes plus sincères remerciements à Madame Françoise Feugeas, Maître de Conférences à l'INSA de Strasbourg. Son encadrement, son aide mais également ses critiques, son soutien, sa confiance, la liberté qu'elle m'a accordée et sa disponibilité (pour ne citer que cela !) m'ont permis de mener à bien cette étude. Sans elle cette étude n'aurait pas pu être menée.

Je souhaite également remercier mon directeur de thèse Monsieur Alain Cornet, Professeur de l'INSA de Strasbourg, de m'avoir accueilli dans son équipe et de m'avoir permis de travailler dans de très bonnes conditions.

Je remercie Monsieur Paul Rouxhet, Professeur émérite de l'Université Catholique de Louvain, Monsieur Jacques Foct, Professeur émérite de l'Université de Lille, et Monsieur Philippe Turek, Professeur de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg d'avoir accepté de juger mon travail. Je remercie également Monsieur Eric Garcia-Diaz, Professeur de l'Ecole des Mines de Douai, d'avoir accepté d'être examinateur de mes travaux.

Je tiens tous particulièrement à exprimer ma profonde gratitude à Murielle Bach, Maître de Conférences Associé de l'INSA de Strasbourg, et à Léandro Jacomine, doctorant au LISS, de leur aide, de leur bonne humeur et de leur soutien dans les moments difficiles.

Je souhaite remercier chaleureusement Karine Metzinger et Claude Geist pour leur soutien et leur aide lors des différentes expérimentations. Leur bonne humeur a toujours été précieuse pour la convivialité du laboratoire.

Je tiens également à remercier :

- Madame Isabelle Dupont-Morral de m'avoir initié au monde de la microbiologie,
- Monsieur Yves Géraud, pour la réalisation des essais de porosimétrie par intrusion de mercure,
- Monsieur Gilles Morvan, de m'avoir formé à l'utilisation d'un ultramicrotome,
- Madame Héckly de l'Etablissement Français du Sang de Strasbourg pour le prêt du montage STEM qui a permis le développement d'une technique d'analyse de la biodétérioration

Cette étude a été menée avec le soutien financier de la Région Alsace et je la remercie de m'avoir donné les moyens financiers de mener ces travaux par le biais d'une bourse de thèse et de leur participation financière au projet « Biodégradation des bétons en contact avec une eau douce naturelle » porté par Françoise Feugeas. Cette étude a également été menée avec le soutien financier de la société Holcim que je souhaite remercier et plus particulièrement Messieurs Charon, Vaecoven et Didier de m'avoir permis de continuer les travaux qui étaient engagés.

Je remercie l'ensemble de l'équipe du Laboratoire d'Ingénierie des Surfaces de Strasbourg pour leurs conseils, et leur soutien et pour les bons moments que l'on a passés ensemble. Je remercie également Madame Capuano de son aide lors des tâches administratives et de sa constante bonne humeur.

Je me dois également de remercier tous ceux qui m'ont supporté pendant la rédaction de ce mémoire, et plus particulièrement Eulalie, leur mérite est immense.

Enfin, ces remerciements ne seraient pas complets si je ne remerciais pas mes parents Jeannine et Michel, ma sœur Adeline, et mes amis, surtout Alexandre, qui m'ont toujours encouragé et soutenu tout au long de mon parcours. Tout simplement merci.

Table des matières

roduction

Chapitre I

Biorécept	ivité, biodétérioration : les différents acteurs	
1 Influence	lu matériau	15
11 La	composition du matériau	16
1.1.1.	Les ciments	
1.1.2.	L'eau	
1.1.3.	Les granulats	
1.1.4.	Les adjuvants	
1.2. La	porosité du matériau	
1.2.1.	Géométrie et positionnement des pores	
1.2.2.	Tailles des porosités	
1.2.3.	Influence du rapport E/C sur la porosité	
1.3. Inte	rface matériau – milieu extérieur	
1.4. Cor	nclusion	
2. Influence	łu milieu	27
2.1. Phy	sico-chimie du milieu	
2.2. Act	ions mécaniques	
3. Les micro	organismes	
3.1. Les	microorganismes incriminés	
3.1.1.	Bioaltération et biodétérioration des bétons in situ	
3.1.2.	Essais de laboratoire	
3.2. Les	bactéries	
3.2.1.	Métabolisme bactérien	
3.2.2.	Les Thiobacilli	
3.2.3.	Multiplication, isolation et culture des bactéries	
3.3. Bio	film	
4. Processus	de biodégradation des matériaux cimentaires	42
4.1. Les	attaques physiques d'origines biologiques	
4.2. Les	attaques chimiques d'origines biologiques	
4.3. Atta	aques d'origine chimique - attaques d'origine biologique : les différen	nces 46
5. Moyens d'	étude – mesure de la biodétérioration	49
5.1. Me	sure de la biodétérioration	
5.2. Prin	ncipaux outils d'étude de la biodégradation des matériaux cimentaires	s 51
6. Conclusion	 1	56

Chapitre II

Milieu	, matériaux et microorganismes étudiés	
1. Milieu	d'étude : la nappe phréatique rhénane	
1.1.	Accès à la nappe phréatique	
1.2.	Physico-chimie de l'eau de la nappe phréatique	61
1.3.	Analyse microbiologique de la nappe phréatique	
2. Matér	iaux cimentaires	67
2.1.	Choix des nuances cimentaires	
2.2.	Procédure de préparation des échantillons	
2.3.	Composition chimique	71
2.4.	Caractérisation de la porosité des échantillons	77
2.4.1	Mesure d'absorption capillaire	
2.4.2	P. Porosimétrie par intrusion de mercure	
2.4.3	<i>Caractérisation des échantillons</i>	

Chapitre III

Biorécept	tivité – Bioaltération	103
1. Méthodes 2. Influence	de mise en évidence de la bioréceptivité des nuances cimentaires sur la composition bactérienne de	
<i>in situ</i>		
3. Biorécepti	ivité des pâtes de ciments en milieux de culture	
3.1. Inf.	luence des microorganismes	
3.2. Inf.	luence de la topographie de surface	
3.2.1.	Fissures, éclats, défauts de polissage	
3.2.2.	Porosités ouvertes	
3.2.3.	Synthèse sur les zones de topographies spécifiques	117

Chapitre IV

Biodégradation	
1. Pénétration des microorganismes, évolution du réseau poreu	X
Mise au point d'une méthode d'étude	
1.1. Matériel	
1.2. Procédures de préparation des échantillons	
1.2. Analyse STEM	
2. Ciment non colonisé	
3. Biodétérioration des pâtes de ciment colonisées	
3.1. Milieu général, STEM	
3.2. Analyse des dépôts formés - Milieu BTR	
<i>3.2.1. Influence de la nuance cimentaire</i>	
3.2.2. Influence des bactéries	
3.3. Analyse des dépôts formés - Milieu BSR	
3.3.1. Cristallisation à trois semaines d'incubation	
3.3.2. Influence de la nuance cimentaire	
3.3.3. Influence des bactéries	
3 4 Analyse des dépôts formés - Milieu BSO	142
3.4.1 Influence de la nuance cimentaire	143
3.4.2. Influence des bactéries	143
3.5 Logigrammes des essais et résultats obtenus	145
3.6 Conclusion	146
Conclusion et perspectives	149
Bibliographie	
Publications et communications liées aux travau	ux de thèse 163
Liste des figures	
Liste des tables et tableaux	
Liste des abréviations	
Composés chimiques utilisés ou cités	

Annexes	179
Annexe 1 : Composition des ciments courants, selon norme EN 196-1	181
Annexe 2 : Classes d'agressivité des environnements (NF P 18-011)	183
Annexe 3 : Toit de la nappe phréatique rhénane (www.aprona.fr)	185
Annexe 4 : Analyse de l'eau – Procédures d'analyse - tableau de valeur	187
Annexe 5 : Imbibition capillaire – CEM I	189
Annexe 6 : Imbibition capillaire - CEM III	193
Annexe 8 : Produits chimiques de fixation et d'enrobage : risques sécurité	201
Annexe 9 : Essais de biodégradation-spectres de diffraction des rayons X-CEM	I 205
Annexe 10 : Essais de biodégradation-spectres de diffraction des rayons X-CEM	III 209
Annexe 11 : Essais de biodégradation-spectres de diffraction des rayons X-CEM	[V.213
Annexe 12 : Porosimétrie par intrusion de l'essai – CEM I	217
Annexe 13 : Porosimétrie par intrusion de l'essai – CEM III	219
Annexe 14 : Porosimétrie par intrusion de l'essai – CEM V	221

Les mots suivis de * sont explicités dans le glossaire.

Introduction

Les matériaux cimentaires sont des matériaux contenant un liant hydraulique (ciment) et des granulats. « Le ciment est un liant hydraulique, c'est-à-dire une matière inorganique finement moulue qui, gâchée avec de l'eau, forme une pâte qui fait prise et durcit par suite de réactions et processus d'hydratation et qui, après durcissement, conserve sa résistance et sa stabilité même sous l'eau. Le ciment est obtenu à partir d'un ou plusieurs constituant(s) » [1]. L'histoire des liants hydrauliques* [2] est vieille de plusieurs millénaires. Tout d'abord utilisés sous la forme de mortiers pour la confection de joints, les matériaux cimentaires datent de plus de vingt siècles, à l'époque romaine. Après une longue période d'oubli et la découverte de l'alliance de calcaire et d'argile dans les meilleures chaux hydrauliques au milieu du XVIIIe siècle, Louis VICAT établit les fondements de la théorie de l'hydraulicité en déterminant précisément les proportions de silice et d'argile à utiliser pour obtenir, après cuisson et broyage, un matériau développant des propriétés hydrauliques. Après de multiples découvertes et inventions menant à la production industrielle d'un ciment gris (Portland), les matériaux cimentaires ont connu un nouveau souffle avec l'invention de la précontrainte en 1928 par Eugène Freyssinet, ouvrant ainsi la voie à une envolée de l'audace architecturale (ouvrages d'art, bâtiments, etc.).

De nos jours, les matériaux cimentaires tels que les bétons, les mortiers ou encore les pâtes de ciment sont des matériaux devenus incontournables dans les différents domaines de la construction, des ouvrages d'art, du génie civil, des machines outils ou encore du mobilier d'extérieur et plus récemment d'intérieur. Les bétons, pierres artificielles composées principalement de ciment et de granulats, sont les matériaux les plus utilisés dans le monde : environ 7 milliards de mètres cubes de béton sont mis en oeuvre annuellement.

Les matériaux cimentaires comme le béton souffrent de vieillissement. Parmi les facteurs participant au vieillissement des constructions en béton, les microorganismes tels que les bactéries, champignons, algues, lichens ou mousses induisent de la bioaltération et, dans certains cas, de la biodégradation ou biodétérioration.

L'Alsace est riche d'une immense nappe phréatique dont le toit est proche de la surface du sol. De ce fait, de nombreux bâtiments reposent sur des fondations en contact permanent ou régulier avec l'eau de cette nappe. A l'instar de tous les milieux naturels, la nappe phréatique Rhénane regroupe une grande diversité microbienne. Cette nappe phréatique ne constitue pas un environnement agressif mais elle contient des microorganismes susceptibles de générer des biofilms dont l'action à long terme nécessite d'être maîtrisée.

Cette thèse, préparée au Laboratoire d'Ingénierie des Surfaces de Strasbourg (LISS) rattaché au Laboratoire de GEnie de la COnception, vise à déterminer l'influence du facteur biologique dans le vieillissement des structures en béton ainsi que les risques de biodégradation des ouvrages en contact avec la nappe phréatique Rhénane.

Le vieillissement des matériaux cimentaires résulte de l'ensemble des interactions entre ses divers composants, dont l'acier, et l'environnement auquel il est exposé (fig.1). Le matériau est soumis à une multitude d'agressions plus ou moins intenses et prolongées dans le temps agissant généralement en synergie.



Figure 1 : Vieillissement des bétons, principaux paramètres

Les microorganismes interviennent dans les processus de vieillissement des bétons. Le *vieillissement* peut être considéré comme une évolution des propriétés du matériau en fonction du temps. Au bout d'un temps t, le matériau est susceptible de ne plus permettre à la structure de remplir sa fonction initiale. Il y a eu glissement de ses propriétés au cours du temps [3, 4].

La *bioaltération* (Figure 2 A et B) fait partie des processus de vieillissement : le béton est altéré par l'action des microorganismes qui se développent sous la forme de biofilm. Il induit une altération lorsqu'il modifie une ou plusieurs caractéristiques du matériau sans affecter l'intégrité ni la pérennité de l'ouvrage.

La *biodétérioration*, (Figure 2 C) implique un endommagement de la structure : les propriétés du matériau, sa composition ou encore ses caractéristiques mécaniques peuvent être modifiées de telle sorte que cela induise un risque pour la structure de l'ouvrage.



Figure 2 : Exemples de bioaltération et de biodégradation des matériaux cimentaires A : Bioaltération, pile du pont Winston Churchill (démoli depuis), Strasbourg, France B : Bioaltération d'un mur en béton, Obourg, Belgique C : Biodégradation des fondations d'un immeuble par ruissellement d'eaux usées, banlieue de Turin, Italie [5]

De plus, la maîtrise du développement bactérien sur les matériaux cimentaires touche également les problèmes de santé publique. En effet, les microorganismes peuvent, dans certains cas, être pathogènes pour l'homme comme les bactéries *Pseudomonas aeruginosa* particulièrement dangereuses pour les personnes atteintes de mucoviscidoses, *Aeromonas, Pleisiomonas, Mycobacterium, Flavobacterium* ou encore *Serratia* pouvant se développer dans les réseaux d'eau potable. C'est pourquoi il peut être de la plus grande

importance de considérer tous les développements microbiologiques dans les canalisations d'eau potable, ou sur les bétons en contact avec une nappe phréatique.

Le chapitre 1 de ce mémoire présente une synthèse concernant les rôles des différents acteurs responsables des phénomènes de bioaltération et/ou de biodétérioration des bétons ainsi que des processus de biodégradation. Les interactions entre les organismes vivants et les matériaux sont à la fois à l'origine des phénomènes de bioaltération et de biodétérioration. Le point commun de ces deux phénomènes est la colonisation de la surface du matériau par les microorganismes : la formation d'un biofilm. La bioréceptivité est l'aptitude d'un matériau à être colonisé par un ou plusieurs groupes d'organismes vivants. Les principaux paramètres du matériau définissant sa bioréceptivité sont la porosité et l'état de surface ainsi que la composition chimique. Les matériaux cimentaires qui ont été sélectionnés pour cette étude correspondent à des formulations normalisées de ciments courants : la référence étant celui contenant le plus de clinker*. Les microorganismes sélectionnés pour les essais sont issus de la nappe phréatique et sont réputés agressifs pour les matériaux cimentaires.

Le chapitre 2 est consacré à la caractérisation des matériaux, milieu et microorganismes choisis :

- *les 3 nuances cimentaires* utilisées sous forme de pâtes de ciment : leur compositions chimique et cristallographique, leur réseau poreux sont étudiés. La porosité d'un béton est un paramètre extrêmement important puisqu'il conditionne la rugosité de surface ainsi que la quantité d'eau potentiellement présente dans le matériau. La porosité, sa géométrie, sont liées à la structure propre du matériau provenant de sa mise en œuvre. Des procédures de fabrication et d'analyses sont présentées dans le but de caractériser le réseau poreux des échantillons.
- *la nappe phréatique rhénane* : la nappe phréatique à Strasbourg présente une physico-chimie relativement constante, concernant par exemple la température (entre 12°C et 17°C) et le pH (entre 6,9 et 7,5). Les analyses microbiologiques par culture en boîtes de Pétri de l'eau de cette nappe montrent la présence des trois types de bactéries choisis.
- les microorganismes utilisés sont : les bactéries thiosulfato-réductrices (BTR), les bactéries sulfato-réductrices (BSR) et les sulfo-oxydantes (BSO). Les BTR et les BSR ont été identifiées dans la nappe phréatique lors de précédentes études effectuées au LISS concernant les risques de biocorrosion des aciers. Les BSR et les BSO sont réputées induire des problèmes de biodégradation des matériaux cimentaires par métabolisation* d'acide sulfurique.

Le chapitre 3 est dédié à l'étude de la bioréceptivité des matériaux d'étude. La formation d'un biofilm, sa composition dépendent à la fois du matériau, du milieu et des microorganismes présents (les 3M). L'influence respective de chacun de ces trois éléments sur la bioréceptivité des échantillons est mise en évidence.

Les différentes techniques d'étude de la biodégradation des matériaux cimentaires ont été présentées au chapitre 1. Dans le chapitre 4 une méthode originale permettant l'étude de la pénétration des microorganismes ainsi que de leur action dans le réseau poreux est développée. Cette méthode consiste à analyser en Microscopie Electronique à Transmission (MET ou Transmission Electron Microscopy) ou en Microscopie Electronique à Balayage en Transmission (MEBT ou Scanning Transmission Electron Microscopy) équipée d'un système EDS des lames ultra minces découpées perpendiculairement à la surface des échantillons.

Comparer différents bétons constitués de différents ciments en terme de bioréceptivité et de biodétérioration présente également l'intérêt de promouvoir des bétons plus « éco respectueux » dans la mesure où ils contiennent moins de clinker*. En effet, la fabrication du clinker, principal composé de la majorité des ciments courants, est productrice d'une grande quantité de dioxyde de carbone rejetée dans l'atmosphère. Avec l'entrée en vigueur des nouvelles lois sur les émissions de CO_2 , le développement de nouvelles formules de ciments, moins productrices de gaz à effet de serre, induit des recherches concernant leur durabilité, notamment leur résistance à la biodégradation. Les ciments au laitier (résidu de la fabrication de l'acier et de la fonte) sont composés de 4 à 5 fois moins de clinker et jusqu'à 85% de laitier, dont les émissions de CO_2 dues à son obtention sont comprises directement dans celles liées à la fabrication de l'acier.

Chapitre I

Bioréceptivité, biodétérioration : les différents acteurs

Les phénomènes de dégradation influencés (ou induits) par les microorganismes peuvent toucher tous les types de matériaux. Les matériaux métalliques [6, 7], les minéraux (dégradation des pierres [8], les bétons [9]), mais également les plastiques et les matériaux biologiques comme l'émail des dents [10] peuvent être biodégradés. Ces phénomènes sont dus aux interactions de trois éléments (figure 3) :

- un matériau
- des microorganismes
- un milieu.

Ces trois éléments sont souvent représentés par l'expression « les 3M ».



Figure 3 : Biodégradation : Interactions Matériaux - Microorganismes - Milieux [11]

Pour mettre en évidence les risques de biodégradation de différents matériaux cimentaires dans un milieu donné (nappe phréatique) il apparaît donc indispensable d'analyser l'action de biofilms formés par des microorganismes définis sur chaque matériau. Le but de cette thèse est la pérennité des ouvrages et structures en béton. C'est le matériau constitutif des ouvrages, sa bioréceptivité et sa résistance à la biodégradation qui sont étudiées.

1. Influence du matériau

Le comportement des matériaux cimentaires est lié à de nombreux paramètres physicochimiques du matériau :

- la composition chimique,
- la porosité,
- l'état de surface.

Les différentes propriétés des matériaux cimentaires sont liées à la fois à la composition initiale de la pâte à l'état frais (nuance cimentaire, nature physico-chimique des granulats) et à sa mise en oeuvre (quantité d'eau, coffrage, vibration).

Les matériaux cimentaires sont utilisés sous différentes formes selon les applications. Leur désignation dépend de leur composition de base à l'état frais :

- les pâtes de ciment ne sont composées que de ciment et d'eau,
- les mortiers sont composés de ciment, d'eau et de sable,
- les bétons sont composés :
 - de ciment (de 7% à 14% en volume),
 - d'eau (14% à 22% en volume),
 - de sable et de granulats plus gros (60% à 70% en volume),
 - des adjuvants (inférieur à 2% en volume).

A l'état frais, les bétons contiennent entre 1% et 6% d'air en volume.

La formulation des matériaux cimentaires doit intégrer divers paramètres tels que le type d'ouvrage à réaliser, les délais de réalisation de l'ouvrage ou encore la disponibilité et la qualité des matériaux de base. Cette formulation doit permettre à l'ouvrage de répondre aux exigences de durabilité, de résistance, de fonction (isolation, étanchéité, etc.) ou encore d'esthétique.

La résistance des matériaux aux dégradations d'origine biologique est liée à plusieurs caractéristiques propres au matériau. Ces paramètres sont principalement liés la composition et la porosité du béton.

1.1. La composition du matériau

Les bétons sont principalement composés de ciment, de granulats, d'eau et d'adjuvants. Ces composants peuvent permettre de limiter la sensibilité du matériau aux agressions biologiques selon leur composition.

1.1.1. Les ciments

La composition des différents ciments courants disponibles sur le marché fait l'objet de la norme EN 197-1 [12]. Cette norme définit cinq types de ciments (figure 4) :

- le CEM I (ciment Portland) constitué de clinker et de constituants secondaires,
- les CEM II (ciment Portland composé) constitué de clinker et de laitier de haut fourneau ou de fumée de silice ou de pouzzolanes ou de cendres volantes ou de schistes calcinés ou de calcaire ou d'un mélange de ces constituants (de 6 à 20% pour le CEM II/A, de 21 à 35% pour le CEM II/B),
- le CEM III (ciment de haut fourneau) constitué de clinker et de laitier de haut fourneau,
- le CEM IV (ciment pouzzolanique) constitué de clinker et de 11 à 55% d'un mélange de fumée de silice, de pouzzolanes et de cendres volantes,
- le CEM V (ciment composé) constitué de clinker, de laitier de haut fourneau, de pouzzolanes et de cendres volantes siliceuses.

Dénomination	Туре	Rapport des constituants principaux (%)
Ciment Portland	CEM I	
Ciment Portland au calcaire	CEM II/A-LL	6 20 94 80
Ciment Portland composé	CEM II/B-M (S-V)	
12. 32	CEM III/A	36 65 3
Ciment de haut fourneau	CEM III/B	66 3 80 2
	CEM III/C	81 11
Ciment composé	CEM V/A	18 18 6- 30 30 44
Clinker	Calcaire	Cendres volantes Laitier

Figure 4 : Composition des ciments courants d'après [13]

Ces différents ciments sont caractérisés par les différents éléments qui entrent dans leur composition. Des abréviations sont utilisées pour décrire la chimie des ciments [14] :

 $\begin{array}{rrr} - & C \rightarrow CaO \\ - & S \rightarrow SiO_2 \\ - & A \rightarrow Al_2O_3 \\ - & F \rightarrow Fe_2O_3 \\ - & H \rightarrow H_2O \\ - & \overline{S} \rightarrow SO_3 \\ - & \overline{C} \rightarrow CO_2 \end{array}$

La norme [12] définit des symboles permettant de repérer les différents composants des ciments (K pour le clinker, S pour le laitier de haut fourneau, etc.).

<u>Le clinker (K)</u>

Le clinker, commun à tous les ciments courants, est un mélange de 80% de calcaire (calcaire, craie) et de 20% d'argile (silice – alumine – oxydes de fer) cuit et broyé. La matière première est broyée et mélangée dans les proportions désirées pour former ce que l'on appelle le cru dont la composition chimique est décrite par le tableau 1.

Composó	Proportion massique					
Compose	mini idéale		maxi			
CaO	60%	65%	69%			
SiO ₂	18%	21%	24%			
Al_2O_3	4%	6%	8%			
Fe ₂ O ₃	1%	3%	8%			
MgO	0%	2%	5%			
alcalis	0%	1%	2%			
SO ₃	0%	1%	3%			

Tableau 1 . Composition	du anu n		fabrication	du alia	Jean d	12 an made	[15]
Tableau I: Composition	au cru p	our la	Tabrication	au cin	iker, u	abres	1121
···· · · · · · · · · · · · · · · · · ·	···· · · ·				-)		L - J

Le clinker est composé de 4 phases cristallines principales [16, 17] :

 C_3S ou l'alite : silicate tricalcique de composition chimique 3CaO.SiO₂ qui donne de la résistance mécanique au matériau au jeune âge. L'alite constitue entre 60% et 65% du clinker. L'hydratation du silicate tricalcique est une réaction exothermique conduisant à la formation de silicate de calcium hydraté et d'hydroxyde de calcium. Elle peut, en utilisant les notations cimetières, se résumer par l'équation (1) :

$2C_3S+7H\rightarrow C_3S_2H_4+3CH$ (1)

A l'inverse de la composition de l'hydroxyde de calcium (CH ou Portlandite) qui est un composé cristallin bien défini, la composition des silicates de calcium n'est pas bien définie et est généralement notée CSH. L'alite est le principal composé du clinker et les hydrates formés lors de sa réaction avec l'eau de gâchage sont à la fois impliqués dans la résistance à court et moyen termes du matériau.

• C_2S ou la bélite : silicate bicalcique de composition chimique $2CaO.SiO_2$ qui permet au matériau d'atteindre des résistances mécaniques plus importantes à moyen et long termes. La bélite constitue entre 5% et 20% du clinker.

L'hydratation du silicate bicalcique est également une réaction exothermique qui conduit à la formation de silicate de calcium hydraté et d'hydroxyde de calcium. Elle peut, en utilisant les notations cimetières, se résumer par l'équation (2) :

$$2C_2S + 5H \rightarrow C_3S_2H_4 + CH \quad (2)$$

La formation des hydrates est beaucoup plus lente que celle issue de la réaction de l'alite avec l'eau de gâchage, ces hydrates permettent d'assurer la résistance à long terme.

 C₃A ou la célite : aluminate tricalcique de composition chimique 3CaO.Al₂O₃ qui participe principalement au phénomène de prise des bétons mais qui ne présente que de faibles résistances mécaniques et chimiques. La célite constitue entre 4% et 12% du clinker. Le processus d'hydratation de l'aluminate tricalcique se déroule en deux temps. Tout d'abord, en présence de sulfate, l'hydratation de C₃A engendre la formation d'ettringite (3) :

$$C_3A + 3C\overline{S}H_2 + 26H \rightarrow C_6A\overline{S}_3H_{32} \quad (3)$$

Ensuite, quand la teneur en sulfate diminue, l'ettringite réagit avec le reste de célite pour former du monosulfo-aluminate hydraté (4) :

$C_6A\overline{S}_3H_{32} + C_3A + 4H \rightarrow 3C_4A\overline{S}H_{12} \quad (4)$

De part sa forte réactivité avec l'eau de gâchage, la célite a un rôle majeur dans la rhéologie de la pâte et la résistance à court terme du matériau.

- C_4AF : alumino-ferrite tétracalcique de composition chimique $4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$ Le C_4AF constitue entre 1% et 5% du clinker.

Les procédures de fabrication sont à l'origine d'une grande quantité de rejets de gaz à effet de serre issus :

- des transformations physico-chimiques des matières premières (décarbonatation du calcaire environ 60% des émissions),
- du fonctionnement des fours (combustion environ 40% des émissions).

Le laitier de haut fourneau (S)

Le laitier de haut-fourneau est un sous-produit de la fabrication de la fonte dont la composition chimique dépend de sa provenance [16]. Dans le haut-fourneau porté à haute température (1600°C à 1800°C), la fonte et les scories issues du minerai de fer se séparent par gravité (densité de environ 2,8 g/cm³ pour le laitier et supérieure à 7 g/cm³ pour la fonte). Le laitier, récupéré par soutirage, peut être refroidi :

- lentement, à l'air. Le matériau ainsi formé, qui cristallise généralement sous forme de mélilite ((Ca,Na)₂(Mg,Fe,Al)[(Al,Si)SiO₇]), n'a pas de propriété hydraulique et peut être utilisé comme granulat.
- rapidement, par trempe. Dans ce cas, le laitier se solidifie sous la forme d'un verre et développe des propriétés hydrauliques. Ce matériau se présente sous la forme de granulés qui ont une composition chimique proche de celle du clinker [18] :
 - oxyde de calcium (CaO, 40% 50%)
 - silice (SiO₂, 25% 35%)
 - alumine $(Al_2O_3, 12\% 30\%)$
 - magnésie (MgO)
 - divers oxydes en quantité quasi-négligeable (FeO, MnO, TiO₂, BaO, P₂O₅, Na₂O, P₂O) [19].

Pour être utilisé comme liant, le laitier est alors broyé et activé.

L'hydratation des laitiers engendre la formation de CSH (silicate de calcium hydraté), d'aluminates (AC_2H_7) et de silicoaluminates (dérivés de l'ettringite).

Les autres constituants des ciments

Les cendres volantes siliceuses (V) et calciques (W)

Les cendres volantes sont des résidus de combustion des gaz de chaudière des centrales thermiques. D'une grande finesse (particules pulvérulentes), ces cendres sont récupérées lors du dépoussiérage électrostatique ou mécanique des installations.

On distingue deux types de cendres volantes :

- les cendres volantes siliceuses (V) : à température ambiante, elle sont capables de fixer la chaux (propriétés pouzzolaniques*, prise et durcissement par hydratation).
- les cendres siliceuses calciques (W) : présentent des propriétés pouzzolaniques mais également hydrauliques.

Les fumées de silices (D)

Les fumées de silice sont des particules de très petite taille (environ $0,1\mu m$) issues de l'industrie de l'acier. Ces particules sont principalement composées de silice amorphe (>85%) et présentent des propriétés pouzzolaniques. Elles permettent de compléter la granulométrie des ciments et ainsi d'améliorer la compacité du matériau durci et donc sa résistance mécanique.

Les calcaires (L et LL)

Les calcaires sont obtenus par broyage de roches naturelles contenant au moins 75% de carbonate de calcium. Lorsque les calcaires sont utilisés en tant que constituant du ciment, ils doivent également avoir des teneurs normalisées :

- en carbone organique (LL : inférieure à 0,20 % en masse ; L: inférieure à 0.50 %)
- en argile (inférieure à 1,20g/100g de calcaire). -

Les pouzzolanes naturelles (Z) et calcinées (Q)

Les pouzzolanes sont des roches naturelles composées d'une large part de silice réactive, d'oxyde de fer et d'alumine. Elles sont généralement d'origine volcanique ou sédimentaire. Leurs propriétés pouzzolaniques sont soit naturelles, soit activées thermiquement.

Les schistes calcinés (T)

Les schistes sont issus de roches sédimentaires argileuses ou métamorphiques entrant dans la composition de certains ciments. Ils sont obtenus par cuisson (≈800°C) et présentent, lorsqu'ils sont finement broyés, des propriétés pouzzolaniques et hydrauliques.

Les constituants secondaires

Les constituants secondaires sont soit un des composés présentés précédemment (à l'exception du clinker) ou des fines (F, poudres minérales très fines permettant de compléter la granulométrie des matériaux de base).

Sur les sacs de ciment figurent des désignations normalisées [12, 18] telles que celles présentées en figure 5.



Figure 5 : Désignation d'un ciment courant selon la norme NF EN 197-1

La connaissance de la composition chimique du ciment est indispensable pour prévoir son comportement mais il faut également tenir compte d'un aspect physique : la finesse de mouture qui influe sur le processus d'hydratation et la formation du réseau poreux.

La composition chimique du ciment influe sur sa résistance à la biodégradation en limitant par exemple la proportion des composés réagissant avec des acides d'origine biologique dégradant le matériau. La chaux libre est le premier composé du béton réagissant avec ces acides (*Les attaques chimiques d'origine biologique* sont décrites au paragraphe 4.2.). De ce fait, un béton à faible taux de chaux libre présente un meilleur comportement qu'un béton à fort taux de chaux libre [9]. Une étude de Hofmann [20] a mis en évidence le bon comportement des ciments alumineux vis-à-vis de l'attaque acide d'origine biologique. L'adjonction de laitier de haut fourneau dans le béton permet également de diminuer la proportion de chaux libre et améliore ainsi la résistance du matériau [21, 22].

1.1.2. L'eau

La teneur en eau dans les matériaux cimentaires se caractérise par le rapport de la masse d'eau à la masse de ciment réactif appelé rapport E/C. Cette quantité d'eau utilisée lors de la formulation du matériau est connue pour avoir une influence sur sa résistance, sa porosité et son retrait.

L'eau utilisée dans la formulation des matériaux cimentaires est de l'eau potable à teneur en chlore inférieure à 500 mg/l et dont la qualité fait l'objet de la norme NF EN 1008 [23].

1.1.3. Les granulats

Les granulats sont des matériaux d'origine minérale qui entrent dans la composition des bétons et mortiers. Les granulats font l'objet de la norme XP P18-545 [24]. Ils se classent en quatre grandes familles :

- les roches alluvionnaires non consolidées ou roches meubles (silice, silicocalcaire). Cette famille regroupe les granulats les plus utilisés,
- les calcaires massifs,
- les roches éruptives (granits, basaltes, etc.),
- les roches métamorphiques (quartzites, marbres, schistes, etc.).

Les granulats sont répertoriés selon leurs tailles, on définit :

- les fillers ou fines (diamètre D ≤ 2 mm et 70% $\leq 0,063$ mm),
- les sablons qui constituent les granulats les plus fins (D < 1 mm et 70% < 0,063 mm),
- les sables (1 mm < D < 6,3 mm),
- les gravillons qui constituent les granulats les plus gros (1 mm < D < 125 mm).

De Belie [21] a montré que le type de granulats utilisé dans la composition du béton conditionne son comportement vis-à-vis de l'acide biologique. Cette étude à mis en évidence que l'utilisation de granulats calcaires permet de limiter les réductions de dimensions des éprouvettes consécutivement à l'attaque acide d'origine biologique.

1.1.4. Les adjuvants

Dans le but d'ajuster les propriétés des matériaux cimentaires à l'état frais ou à l'état durci, les cimentiers ajoutent des adjuvants lors du mélange des constituants dans la limite de 5% selon les normes [25]. Les adjuvants [1] peuvent :

- modifier l'ouvrabilité* du matériau frais, sa rhéologie, on trouve :
 - les plastifiants réducteurs d'eau.
 - les superplastifiants, généralement à base de lignosulfonates, de sels d'acides organiques, de mélamine sulfonate, de naphtalène sulfonate et dérivés de mélamine ou naphtalène.
- modifier la prise* et le durcissement, on trouve :
 - les accélérateurs de prise.
 - les retardateurs de prise, généralement à base de lignosulfonates, d'hydrates de carbone ou d'oxydes de zinc ou de plomb.
- modifier certaines propriétés du matériau à l'état durci, on trouve :
 - les entraîneurs d'air, à base de tensioactifs (lignosulfonate, abiétates de résines, sels d'éthanolamine).
 - les hydrofuges de masse, à base d'acides gras.

1.2. La porosité du matériau

Tout milieu poreux est constitué de deux domaines distincts : la charpente du milieu (bordure solide) et son complément que constitue le volume poreux. Le volume poreux est en général occupé par un fluide (eau, air, huile, méthane, dioxyde de carbone, etc.). La porosité (N) d'un matériau poreux est la fraction de volume total occupée par les vides [26]. Si Vt est le volume total de l'échantillon, Vp le volume poreux ou le volume des vides et Vs le volume réel de la phase solide, on a alors (5) :

$$N (\%) = \frac{Vp}{Vt} 100 = \frac{Vt - Vs}{Vt} 100 (5)$$

1.2.1. Géométrie et positionnement des pores

Ces vides se distinguent par leur forme : lorsque les formes sont convexes, globuleuses, ce sont des pores ; lorsqu'elles sont grandes, plates et étendues, ce sont des fissures. Lorsque les vides communiquent entre eux, il s'agit d'une porosité ouverte (ou libre). Lorsque les vides sont isolés, c'est une porosité occluse ou fermée.

La figure 6 présente les pores suivant leur position par rapport au milieu extérieur :

- les pores interconnectés ou pores ouverts qui communiquent avec l'extérieur par deux extrémités (au moins).
- les pores isolés qui ne communiquent pas avec l'extérieur.
- les bras morts sont interconnectés avec le milieu extérieur par une seule de leurs extrémités.



Figure 6 : Les différents pores d'un béton, positionnement selon le milieu extérieur

La porosité d'un béton apparaît comme un paramètre extrêmement important puisqu'il conditionne la rugosité de surface ainsi que la quantité d'eau potentiellement présente dans le matériau. Un matériau présentant une porosité importante offre également une surface de réaction importante entre le matériau et les substances chimiques agressives avec lesquelles il est en contact. Ceci entraîne une vitesse de dégradation potentiellement plus élevée. Par exemple, un béton de mauvaise qualité présentant initialement de nombreuses microfissures offre une surface de réaction plus importante qu'un béton sans microfissures et permet ainsi une dégradation plus importante [5]. De plus, la présence de porosités, principalement interconnectées, permet aux microorganismes de pénétrer plus facilement à l'intérieur du matériau et donc d'atteindre rapidement les zones saines [21, 27]. Une porosité élevée du matériau permet donc une avance rapide du front de dégradation.

1.2.2. Tailles des porosités

Le réseau poreux des matériaux cimentaires recouvre une large gamme d'échelles (du picomètre au centimètre). La figure 7 présente les différents types de porosités que l'on rencontre dans les matériaux cimentaires en fonction de leur taille et de leur géométrie. Cette large gamme d'échelles de porosité impose l'utilisation conjointe de différents outils d'étude tels que la *porosimétrie par intrusion de mercure* ou encore la *porosité totale à l'eau* pour caractériser le milieu poreux.



Figure 7 : Echelle des porosités des matériaux cimentaires [28]

La porosité des matériaux cimentaires est constituée de :

- vides d'air, généralement de forme sphérique et de dimension supérieure à 50 micromètres. Ces vides sont générés par le piégeage dans le matériau à l'état frais de bulles d'air qui ne parviennent pas à s'échapper malgré le serrage (vibrations, chocs) de la pâte.
- pores capillaires, ils peuvent être modélisés sous la forme de tubes tortueux dont le diamètre varie entre 1 micromètres et 50 micromètres. Ces porosités sont liées à l'hydratation des grains de ciment ainsi qu'à la présence de granulats. On appelle « zone de transition interfaciale » (ZTI) la zone située à l'interface entre la pâte et les granulats ou tout autre élément inerte incorporé dans le matériau. Bien qu'aucune méthode précise n'existe [29] pour mesurer l'épaisseur de la zone de transition interfaciale, et que cette épaisseur dépende de plusieurs facteurs, on peut l'évaluer entre 20 et 150 µm environ.
- pores de gel, ces pores sont liés à la structure lamellaire même des CSH (silicates de calcium hydratés) et de dimension de l'ordre du nanomètre [17].

1.2.3. Influence du rapport E/C sur la porosité

Ces porosités sont liées à la structure propre du matériau (structure et arrangement des cristaux) mais également à sa mise en œuvre. Le rapport E/C est un facteur de grande importance car, si l'augmentation de la quantité d'eau dans les matériaux cimentaires à l'état frais permet d'améliorer la maniabilité et l'ouvrabilité du matériau, elle augmente la porosité du matériau [30]. En effet, l'eau présente en excès, qui ne sert donc pas aux différents processus d'hydratation du ciment, s'évapore lors du séchage du matériau laissant les emplacements qu'elle occupait vides [15].

Lors de fabrication de la pâte fraîche, les grains de ciment sont mis en suspension dans l'eau. Le rapport E/C influence ainsi l'espacement initial entre les grains de ciment.

Plus l'espacement initial entre les grains de ciment est important, plus l'espace à combler lors de l'hydratation est grand et plus la formation de vide est favorisée, les hydrates ne pouvant pas combler tout l'espace comme illustré par la figure 8.



Figure 8 : Représentation schématique de la pâte de ciment à l'état frais et à l'état durci, influence du rapport E/C, d'après [31]

En ne considérant que la stœchiométrie* des réactions d'hydratation du clinker, le rapport E/C minimum pour obtenir des réactions chimiques complètes est de 0,22. Pour un ciment Portland le rapport est de 0,36. Cependant Powers a montré que l'hydratation complète du ciment ne peut pas être obtenue avec un rapport E/C inférieur à 0,42 [32] car les gels de CSH absorbent de l'eau qui ne sera alors plus disponible pour l'hydratation des composants du clinker.

Avec un rapport E/C supérieur à 0,42, la quantité d'eau est supérieure à celle nécessaire à l'hydratation complète du ciment. Les grains de ciment sont éloignés, leur hydratation ne permet pas de combler tout l'espace. Lorsque l'hydratation arrive à son terme, il reste une quantité d'eau importante dans le matériau (sous forme d'eau libre), ce qui engendre la formation d'une porosité capillaire importante, favorisant la perméabilité du matériau et diminuant sa résistance mécanique. L'utilisation d'un E/C élevé favorise l'absorption de fluide et la perméabilité du matériau et ainsi la pénétration d'agents potentiellement agressifs vers le cœur du matériau [33].

Avec un rapport E/C de 0,42, l'ensemble des grains de ciment peut s'hydrater. Cette hydratation entraîne la création de vides non remplis d'eau. En effet, la formation des hydrates conduit à la formation de composés dont le volume est inférieur aux volumes de l'eau et du ciment utilisés pour la confection de la gâchée (volume des hydrates = volume du ciment + 0,736 x volume de l'eau). Ce phénomène est appelé contraction de Le Châtelier [34].

Avec un rapport E/C inférieur à 0,36, les grains de ciment sont initialement proches les uns des autres. Toute l'eau sera consommée par les réactions d'hydratation des grains de ciment qui ne seront pas tous hydratés complètement et très peu d'espaces seront laissés vides entre les hydrates. Ceci permet d'obtenir des matériaux ayant une porosité capillaire limitée et de bonnes propriétés mécaniques, l'ensemble des grains de ciment ne sera pas complètement hydraté, ce qui ne nuit pas à la résistance du matériau.

L'influence du rapport E/C sur la porosité capillaire et sur le taux de ciment non hydraté est résumée par la figure 9.



Figure 9 : Composition volumique d'une pâte de ciment hydraté sans apport d'eau externe, selon le modèle de Powers, [35] et d'après [36]

1.3. Interface matériau – milieu extérieur

Les matériaux cimentaires présentent également des rugosités de surface très importantes liées principalement à leur mise en œuvre. Les principaux facteurs influençant la topographie de surface des matériaux cimentaires sont le coffrage utilisé, l'arasement, la présence de porosités ouvertes. Tout comme la présence de porosité en surface du matériau, la topographie engendre un fort accroissement des surfaces de réaction potentielles entre le matériau et les éléments extérieurs. Cette rugosité peut également favoriser le dépôt de nutriments ou de bactéries et ainsi faciliter la colonisation de la surface du matériau.

L'interface matériau – milieu extérieur constitue une porte d'entrée vers le cœur du matériau ainsi que la surface de réaction du matériau avec les éléments extérieurs. La porosité des matériaux cimentaires n'est pas uniforme dans toute l'épaisseur du matériau, beaucoup d'auteurs ont montré l'existence d'un gradient de composition [37] et donc de porosité depuis la surface jusqu'au cœur des échantillons. Cette interface a été particulièrement étudiée dans notre laboratoire [38] : cette zone de transition entre le milieu extérieur et le cœur du matériau est appelée la peau. Cette peau est la première zone

du matériau à être en contact avec d'éventuels éléments agressifs (mécaniques, chimiques, physiques, biologiques). Cette peau, d'épaisseur variable (jusqu'à quelques centimètres), présente en outre des particularités de réseau poreux : c'est généralement une zone dans laquelle les transferts capillaires sont différents de ceux du cœur.

La présence de ce phénomène de peau des matériaux cimentaires est liée aux différentes étapes de mise en oeuvre, de durcissement et d'hydratation. La peau est la zone du matériau qui est en contact avec le coffrage qui, en plus de son action directe (coffrage drainant, bois, acier, etc.) engendre la formation d'un gradient de taille des granulats.

1.4. Conclusion

Les matériaux cimentaires sont des matériaux composites hétérogènes, poreux et dont la rugosité de surface est importante. La structure de leur réseau poreux permet la pénétration d'agents extérieurs (agressifs ou non) vers le cœur du matériau. Dans le cas de la biodégradation des matériaux cimentaires, ces agents extérieurs peuvent être des éléments biologiques (microorganismes, rhizoïdes, hyphes, racines) ou des composés chimiques sécrétés par les microorganismes.

2. Influence du milieu

Les phénomènes de biodégradation ou de biocorrosion sont fortement influencés par le milieu dans lequel les microorganismes évoluent et auquel le matériau est soumis. De nombreux paramètres liés au milieu ont une grande importance. Le pH et la composition chimique (notamment la présence d'acides), l'humidité relative et la température, les effets mécaniques de contact (écoulements, frottements, turbulences de fluide...).



Figure 10 : Exemples de colonisations biologiques en fonction de l'exposition, Rôle de l'exposition et du taux d'humidité (escalier, Paris, France et église de Caudan, Morbihan, France)

La nature physico-chimique de l'environnement engendre une sélection des microorganismes qui y sont présents. La salinité (pression osmotique), le pH, la température ou encore la luminosité du milieu donnent à certaines espèces microbiennes la possibilité de s'y développer et ne le permet pas à d'autres. Certaines espèces peuvent être présentes dans un milieu qui ne convient pas à leur métabolisme sous une forme végétative (spore*). Les mouvements du milieu (flux, etc.) influencent le renouvellement en oxygène, tout ou partie des actions mécaniques s'exerçant sur une surface éventuellement colonisée par les microorganismes et le taux d'humidité moyen (orientation, vent, etc., Fig. 10).

2.1. Physico-chimie du milieu

Le milieu, en interagissant avec le matériau, influence le conditionnement de la surface de l'échantillon. La première phase de la colonisation microbienne des surfaces (conditionnement de la surface) ne dépend pas des microorganismes mais est nécessaire à leur adhésion (les différentes phases de formation d'un biofilm sont détaillées en paragraphe 3.3. *Biofilm*) : les évolutions chimiques (adsorption de protéines, formation de dépôts de nutriments, cristallisation ou dissolution de minéraux, etc.), de pH (carbonatation des matériaux cimentaires, etc.) ou encore topographiques (érosion, arrachement de matière) de la surface vont la rendre plus ou moins propice à l'adhésion et au développement de microorganismes. La physico-chimie du milieu est donc un des principaux paramètres permettant l'adhésion initiale des microorganismes à une surface.

Le milieu est le vecteur de propagation des nutriments permettant aux microorganismes de se développer. Le milieu peut tout d'abord être la source de nutriments, comme c'est par exemple le cas dans les réseaux d'assainissement où l'environnement est constitué des eaux usées charriées dans les conduites et riches en nutriments (matières organiques, composés soufrés dont des sulfates, etc.). Le milieu peut aussi être un simple moyen de transport de nutriments par le biais d'une dissolution de matières organiques par exemple. La concentration de nutriments présents dans le milieu peut favoriser le développement de certaines espèces bactériennes. Dans le cas des matériaux cimentaires, l'échantillon n'apporte pas de nutriments aux microorganismes, le milieu doit donc être une source de nutriments pour permettre aux bactéries de s'y développer.

Dioxyde de carbone : carbonatation

La première influence du milieu sur la bioréceptivité et éventuellement sur la biodétérioration du béton est liée à la présence de dioxyde de carbone dans l'environnement du matériau. Le pH initial du béton est élevé (de l'ordre de 13). Une telle alcalinité ne permet pas aux microorganismes de coloniser la surface du matériau. Tous les processus de biodégradation du béton font suite à la carbonatation de la surface du béton qui en abaisse le pH [39, 40] jusqu'à un niveau de l'ordre de 9 permettant la colonisation du matériau par des microorganismes neutrophiles.

La composition chimique de surface évolue avec le temps et l'humidité relative par le biais de la carbonatation : la présence de CO_2 dans l'atmosphère entraîne sa réaction avec les composants de la matrice cimentaire. La carbonatation est due à l'instabilité en

présence de CO_2 des principales phases des matériaux cimentaires dont la portlandite et les silicates de calcium hydratés.

La **portlandite** de la matrice, en présence d'humidité, conduit à la formation de calcite selon les réactions suivantes [41, 42] (6) :

- dissolution de la portlandite du béton :

 $Ca(OH)_2(s) \rightarrow Ca^{2+}(aq) + 2OH^{-}(aq)$ (6)

- dissolution du dioxyde de carbone dans les porosités du béton (7) et formation et dissolution d'acide carbonique (8) :

$$\begin{array}{rcl} H_2O & + & CO_2\left(g\right) & \rightarrow & HCO_3^-\left(aq\right) & + & H^+\left(aq\right) & (7) \\ \\ HCO_3^-\left(aq\right) & \rightarrow & CO_3^{2^-}\left(aq\right) & + & H^+\left(aq\right) & (8) \end{array}$$

- Neutralisation des réactions chimiques, étape finale de la carbonatation (9) : $Ca^{2+}(aq) + 2OH^{-}(aq) + 2H^{+}(aq) + CO_{3}^{2-}(aq) \rightarrow CaCO_{3}(s) + 2H_{2}O$ (9)

Soit la réaction globale simplifiée de carbonatation de la portlandite (10):

CO_2	+	Ca(OH) ₂	\rightarrow	CaCO ₃	+	H ₂ O	(10)
Dioxyde de carbone	+	Portlandite	\rightarrow	Calcite	+	Eau	(10)

Cette phase de carbonatation est un préambule commun à toutes les attaques d'origine biologique des matériaux cimentaires.

Les **silicates de calcium** réagissent avec le dioxyde de carbone dissout dans la phase liquide pour former de la calcite et des gels de silice (matériau siliceux hydraté) [43]. Cette réaction peut s'écrire sous la forme de l'équation (11) :

 $CxSyHz + xH_2CO_3 \rightarrow xCaCO_3 + ySiO_2.tH_2O + (x-t+z)H_2O$ (11)

Les autres phases des ciments sont également sensibles aux phénomènes de carbonatation [43], la carbonatation :

- des aluminates hydratés engendre la formation de carbonate de calcium, d'hydroxydes d'aluminium et d'eau,
- de l'ettringite et des monosulfoaluminatenates de calcium engendre la formation de gypse.

pH et composition chimique

Le pH de l'eau peut favoriser ou inhiber le développement des bactéries selon leur caractère neutrophile ou acidophile. Généralement les microorganismes se développent dans de bonnes conditions lorsque le pH de l'eau est proche de 7, cependant, les bactéries les plus incriminées dans la dégradation d'origine biologique des matériaux cimentaires sont des bactéries acidophiles qui peuvent se développer dans des milieux ayant un pH inférieur à 1[22].

Le pH du milieu environnant définit les espèces chimiques prédominantes. Dans le cas des réseaux d'assainissement, le pH des eaux usées est légèrement acide et entraîne la prédominance de l'hydrogène sulfuré [44, 45] parmi les espèces soufrées.

La quantité d'hydrogène sulfuré dans l'atmosphère conditionne la quantité de soufre qui se dépose à la surface du béton et que les bactéries sulfo-oxydantes utilisent pour métaboliser l'acide sulfurique [9, 44, 45], un des principaux produits nocifs pour le béton. Cette quantité de H_2S influe donc sur l'ampleur de l'attaque acide du béton.

Différentes études ont montré que le nombre de cas et l'ampleur des dégradations des réseaux d'assainissement en béton ont fortement augmenté depuis la prise de mesures de préservation de l'environnement régissant les rejets industriels dans les égouts. Les métaux lourds et autres polluants rejetés autrefois dans les égouts par l'industrie sont toxiques pour les bactéries sulfato-réductrices. L'interdiction de ces rejets, bien que parfaitement justifiée, favorise le développement de ces bactéries produisant l'hydrogène sulfuré qui est à la base du processus de dégradation des canalisations d'égouts en béton [44, 46].

La pollution de l'environnement peut également jouer un rôle important en engendrant le dépôt de substances chimiques (non présentes naturellement dans le milieu) qui peuvent faire office de substrats de développement pour les microorganismes. Ces dépôts peuvent donc augmenter la bioréceptivité de l'association surface – dépôt et donc la vitesse à laquelle elle est colonisée [47]. La pollution peut également être un facteur de sélection des microorganismes colonisant la surface de par les composés chimiques présents dans le dépôt. L'atmosphère urbaine est généralement pauvre en composés soufrés réduits et leur dépôt à la surface des bâtiments est ainsi relativement faible. La présence de composés soufrés étant indispensable à la survie des bactéries du genre *Thiobacilli*, il est rare de les retrouver dans les biofilms recouvrant les monuments historiques [48].

<u>Humidité et température</u>

L'humidité et la température du milieu sont d'une importance majeure vis-à-vis de la biodétérioration des bétons. Les organismes considérés comme étant responsables de ces dégradations vivent dans des environnements humides ou dans l'eau. Sans humidité, le développement du biofilm est contrarié [9]. Les conditions climatiques jouent un rôle important dans la composition et le développement des biofilms sur les pierres et bétons [8].

La température du milieu est un facteur qui influence les vitesses des différentes réactions chimiques entraînant la dégradation du béton. Une augmentation de température entraîne une augmentation de la dégradation du béton en augmentant les vitesses de réaction [22].

2.2. Actions mécaniques

Les milieux naturels, et plus particulièrement les milieux liquides sont généralement des milieux dynamiques présentant de nombreux flux. Ces flux de matières influencent le développement des microorganismes de part :

- le renouvellement des nutriments disponibles et des substances chimiques, ainsi que leur pénétration dans le milieu (brassage et homogénéisation de la concentration en nutriments),

- la quantité d'oxygène dissout. Un milieu liquide turbulent est capable de dissoudre plus d'oxygène qu'un milieu stagnant et est donc moins propice à la formation d'anaérobioses nécessaires au développement de certains microorganismes.
- les agressions physiques pour le biofilm. Des flux importants peuvent, en arrachant régulièrement des morceaux de biofilm, limiter son développement et ainsi rendre plus difficile la formation d'anaérobioses locales, en milieu aéré. Une autre conséquence des arrachements de biofilm peut être l'arrachement de particules de matières provenant de l'échantillon et donc une mise à nu des zones saines du matériau.

Les flux et les turbulences créent des zones aérobies ou anaérobies permettant le développement de différents types de microorganismes ainsi que le dégagement d'espèces chimiques dissoutes dans l'eau. Dans le cas des réseaux d'assainissement, les turbulences de l'écoulement favorisent le dégagement de l'hydrogène sulfuré métabolisé par les bactéries sulfato-réductrices, dissous dans l'eau vers l'atmosphère. Ce dégagement favorise la chaîne d'évolution du soufre conduisant à la métabolisation d'acide sulfurique par des bactéries sulfo-oxydantes comme celle du genre *Thiobacilli* [44]. Ces turbulences peuvent être le fruit d'un flux important, d'une discontinuité d'une canalisation ou encore le regroupement de différents flux [22].

Les flux de matières engendrent des frottements et des phénomènes d'érosion du matériau. Ce flux influence ainsi la biodégradation du matériau en évacuant une partie des produits de corrosion créant ainsi une nouvelle surface pour l'attaque acide. Ce nettoyage de la surface peut engendrer une accélération de la biodégradation du matériau [49].

Les actions mécaniques sont liées aux écoulements de fluides et influencent la colonisation du matériau comme les phases de croissance et de stabilité du biofilm.

3. Les microorganismes

3.1. Les microorganismes incriminés

Les microorganismes présents dans l'environnement sont nombreux, ubiquistes*, susceptibles de formés des biofilms agressifs pour les matériaux. La dégradation des matériaux par les microorganismes peut être engendrée par [50] :

- leur simple présence (augmentation de volume dans les porosités d'un matériau),
- l'excrétion de produits intermédiaires ou finaux du métabolisme ou encore d'enzymes

Les microorganismes incriminés dans la dégradation des bétons peuvent être :

- des bactéries
- des champignons
- des algues
- des lichens
- des plantes (mousses)

Les études recensées dans la littérature ayant trait aux interactions entre les matériaux cimentaires et les microorganismes ont été classées selon :

- les types d'essais menés
 - en laboratoire
 - en milieu réel confiné
 - en milieu réel ouvert
- les types d'interactions considérées
 - la simple colonisation de la surface : bioréceptivité
 - l'évolution esthétique des surfaces : bioaltération
 - la remise en cause de la structure du matériau : biodégradation et biodétérioration

Ces différentes études ne mettent pas en jeu les mêmes microorganismes ni les mêmes processus. En outre un biofilm n'est généralement pas composé d'une seule espèce de microorganismes [51]. Il se développe ainsi une synergie des actions de chacune des espèces de microorganismes présentes à la surface du matériau (bactéries – champignons).

3.1.1. Bioaltération et biodétérioration des bétons in situ

Les phénomènes de bioaltération des bétons prennent la forme de taches et de salissures qui se rencontrent dans des environnements généralement ouverts (façade de bâtiment, etc.) et sont fortement influencés par les conditions climatiques (ruissellement d'eau, cycle pluie/sécheresse, exposition à la lumière, etc.). Les biofilms impliqués dans ces cas de bioaltération sont variés et sont constitués à la fois de bactéries, de champignons et d'algues comme montré par le tableau 2.

En milieu réel ouvert, bioaltération						
Type d'altération	Environnement	Environnement	N	licroorganismes	Ref.	
	Façades de	Ensoleillement prolongé, hautes températures	В	Cyanobactéries		
	(extérieur),	En zone humide	B A	Phototrophes Coccoid	[52]	
	Latine et Europe	Salinité importante Sur murs peints	B C	Gloeocapsa Aureobasidium Cladosporium		
Taches de couleur (noire, marron, orange, rouge et verte)	Zones équatoriale	es, subtropicales et tropicales en extérieur	B C	M. sterilia Cladosporium Shaerospermum Penicillium Aspergillus Trichoderma Phialophora Fusarium Rhizopus Mucor Dematiacea	[42]	
Taches vertes et rouges	Façades de bâ Humi	timents, extérieur, France dité toujours forte	А	Chlorophyceae	[53]	
Taches noires	Périodes humide	s suivies de périodes sèches	Α	Cyanophyceae		

Tableau 2 : Bioaltération des bétons en milieu réel : microorganismes incriminés

Les cas de biodégradation répertoriés dans la littérature se rencontrent quant à eux dans des environnements confinés et présentent des conditions d'humidité importantes.

Les bactéries sont les microorganismes les plus régulièrement mis en cause comme acteurs de la biodétérioration des matériaux cimentaires, mais la littérature fait également part de l'action d'un champignon dont le métabolisme conduit aux mêmes effets que les bactéries métabolisant de l'acide sulfurique (*Fusarium*). Le tableau 3 récapitule les conditions de dégradation recensées dans la littérature ainsi que les microorganismes qui y sont associés.

En milieu réel confiné, biodégradation						
Type de dégradation	Environnement		Microorganismes	Ref.		
Corrosion rapide du béton	Egout, Japon	В	Thiobacillus : T. Novellus T. Neapolitanus T. Thiooxidans T. Ferroxidans	[4]		
	4,5 < pH < 10 Sécrétion de soufre et d'acides polytioniques	В	T. Thioparus			
Développement d'une couche corrodée composée de gypse,	5 < pH < 9,2 Sécrétion de soufre	В	T. Novellus			
formation d'ettringite engendrant la fissuration du	4 < pH < 9 Sécrétion d'acides polytioniques et sulfurique	В	T. Neapolitanus	[44]		
materiau. Affaiblissement de la structure	1,7 < pH < 9 Sécrétion d'acides polytioniques et sulfurique	В	T. Intermedius			
	0,5 < pH < 4 Sécrétion de soufre et d'acide sulfurique	В	T. Thiooxidans			
Formation d'une couche de corrosion Augmentation de la pression interne par formation	Eaux usées, béton en contact total ou partiel avec l'eau, possibilité de flux importants	В	Thiobacilli T. Thioparus T. Neapolitanus T. Intermedius T. Thiooxidans T. Novellus	[20, 21, 27, 46, 49, 51, 54-56]		
matrice cimentaire	Egouts : flancs de la canalisation		Microorganismes sulfo- oxydants neutrophiles	[27]		
corrosion, perte de masse, formation d'ettringite et de	Egouts : voûte de la canalisation		Microorganismes sulfo- oxydants acidophiles	[27]		
gypse : apparition de microfissures	Egouts, systèmes de traitement d'eau, tours de refroidissement	В	T. Thiooxidans	[57]		
Affaiblissement de la structure Baisse de la résistance à la compression, perte de masse	Eaux usées, Melbourne	В	Thiobacilli Ochrobactrum anthropi Thiothrix Thiomicrospira Beggiatoa	[58]		
		С	Fusarium	[51]		
Fondations d'immeuble fissurées, armatures apparentes	Ruissellement d'eaux usées, 35 ans d'exposition	В	Sulfo-oxydantes	[5]		
Affaiblissement de la structure	Eaux usées	В	Acidiphilium Leptospirillum ferroxidans T. Thiooxidans T. Ferroxidans	[59]		
Formation gypse	A la surface alcaline du béton	В	T. Novellus T. Intermedius	[0]		
r ormation gypse	A la surface du béton jusqu'à pH 6	В	T. Neapolitanus	[2]		
	A la surface du béton à partir de pH 5	В	T. Thiooxidans	F01 40		
		В	Desulfovibrio	[21, 49, 54, 56]		
Action préalable à la biodégradation des bétons dans les égouts	Egouts Dans l'eau, production d'H ₂ S	В	Desulfomonas Desulfococcus Desulfobacter Desulfoballus	[9]		
		В	Bacteries saprofytiques	[58]		
Formation de gypse et de sulfo- aluminate de calcium Désintégration du matériau	Tours de refroidissement	В	Nitrosomonas Nitrobacter T. Thiooxidans T. Ferrooxidans	[60]		

Tableau 3 : Biodégradation des bétons en milieu réel : microorganismes incriminés

3.1.2. Essais de laboratoire

Les essais de laboratoire ont été divisés en trois parties distinctes :

- les essais de bioréceptivité (tableau 4)
- l'essai de bioaltération (tableau 5)

- les essais de biodégradation (tableau 6)

Ces essais sont différents de part les conditions d'exposition et les microorganismes auxquels les échantillons sont soumis. On constate que les études concernant la bioréceptivité des bétons utilisent principalement des algues et des bactéries. L'essai de bioaltération se concentre sur l'aspect d'un biofilm composé de champignons alors que les essais de biodégradation impliquent principalement des bactéries.

Essais de laboratoire, bioréceptivité										
Matériaux	Environnement	Exposition		Microorganismes	Réf					
Pierre calcaire naturelle	Eau enrichie en diaspores, de cyanobactéries,	2 semaines pour le béton aéré 4 semaines pour les autres matériaux	А	Chlorella,Oocytis Stichococcus bacilaris Klebsormidium flaccidum						
Roche siliceuse	mousses et algues,	4 à 8 semaines	M B	Tortula muralis Lyngbya diguetii						
sédimentaire Béton aéré Mortier moderne Brique rouge	pulvérisation Essais en chambre de colonisation accélérée	6 mois Tous les matériaux	A B	Scenedesnus Gleocaspa Anabeana variabilis Lyngbya, oscillatoria Desmococcus viridis Burum canillare	[4]					

Tableau 4 : Essais de bioréceptivité de divers matériaux minéraux : microorganismes utilisés

Essai de laboratoire, bioaltération										
Matériaux	Environnement	Exposition	N	licroorganismes	Réf					
Ciment portland ordinaire, 5% de charges calcaires, chaux hydratée, sable normalisé 2 mortiers prêts à l'emploi Matériaux carbonatés et saturés en nutriments	Microorganismes isolés sur des immeubles brésiliens puis mis en culture. Inoculation des échantillons, stérilisation et séchage avant exposition dans une chambre à 100% d'humidité résiduelle	30 jours	В	Cladosporium spaerospermum	[42]					

Tableau 5 : Essai de bioaltération des bétons en laboratoire : microorganismes utilisés

Essais de laboratoire, biodégradation								
Matériaux	Environnement	Exposition		Aicroorganismes	Réf			
Ciment Portland + NaOH + strontium + césium Matériau carbonaté	Echantillons plongés en solution artificielle contenant les microorganismes cultivés selon norme ATCC		В	T. intermedius Halothiobacillu s neapolitanus	[57]			
Bétons commerciaux CEM I et CEM III Granulats : gravier, porphyre ou calcaire	Simulations des conditions rencontrées dans	Cycles successifs de 17			[21]			
CEM I 42 .5 HSR/LA + polymères	les réseaux d'assainissements Solution artificielle Culture des microorganismes	jours : incubation en H ₂ S, incubation en solution, simulation des périodes de pluie, simulation des périodes de sécheresse	В	Thiobacilli	[55]			
CEM I 42 .5 HSR/LA + polymères ou fumée de silice					[56]			
CEM I/42.5 CEM III/42.5 avec et sans polymères			В	T. intermedius T. novellus T. neapolitanus	[49]			
Ciment type I et V + fumée de silice ou laitier	Echantillons immergés dans une solution artificielle contenant les microorganismes, et dans des conditions réelles	 60 jours pour les essais de laboratoire, 8 mois pour les essais en conditions réelles 	В	T. thiooxidans	[60]			
Béton à haut taux d'aluminate	Mise en contact béton bactéries de culture : bioréacteurs maintenus a température et humidité constantes	3 mois			[20]			
Béton type I, II et F	Echantillons inoculés avec des microorganismes (<i>T. intermedius</i> de culture selon norme ATCC et <i>Fusarium</i> isolés sur des bétons dégradés, purifiés) Simulation d'un flux continu, eau dé-ionisée	90 jours	B C	T. intermedius Fusarium	[51]			

Tableau 6 : Essais de biodégradation des bétons en laboratoire : microorganismes utilisés

L'étude bibliographique des interactions entre les microorganismes et les matériaux cimentaires montre que de nombreuses espèces et genres microbiens sont mis en cause dans les phénomènes de bioaltération et de biodétérioration. Cependant, un genre bactérien est plus particulièrement incriminé dans les cas de biodétérioration : les bactéries du genre *Thiobacilli*. C'est pourquoi ces bactéries sont fréquemment utilisées pour la réalisation d'essais de laboratoire.

3.2. Les bactéries

Les bactéries, microorganismes unicellulaires procaryotes (sans noyau, l'ADN est diffus dans la cellule), représentent une des plus ancienne forme de vie connue sur la terre (environ 3,5 milliards d'années). Elles appartiennent à deux des trois règnes différents du vivant [61] (figure 11) :

- les eubactéries (*Bacteria*) qui regroupent la plupart des bactéries classiques (bactéries marines, d'eau douce, etc.),
- les archaebactéries (*Archaea*) qui regroupent les bactéries dites méthanogènes ou extrêmophiles (halophiles extrêmes, thermophiles extrêmes, etc.)

Le troisième règne du vivant regroupe les eucaryotes dont le matériel génétique est regroupé dans un noyau au sein de la cellule et qui est composé des levures, des protozoaires, des champignons, des plantes et des animaux (dont les êtres humains).



Figure 11 : Arbre phylogénétique des êtres vivants [62] La longueur des branches est proportionnelle à la divergence génétique
Les bactéries se présentent principalement sous la forme [7, 61] (fig. 12)

- de bacilles (bâtonnets) dont la morphologie et la taille sont variables (longueur, largeur) qui peuvent être solitaires, associés par paire ou en chaînette. Les bâtonnets droits sont appelés bacilles ou *coli*, les bâtonnets incurvés sont appelés vibrions.
- de coques ou *cocci* (sphères) qui peuvent être solitaires, associées par paires, par tétrades, en chaînes (streptocoques) ou encore en amas (staphylocoques),
- hélicoïdales (spirochètes),
- mycéliennes qui sont de forme filamenteuse.



Figure 12 : Morphologies et groupements de bactéries [61]

La taille de ces microorganismes est variable (de 0,3 μ m pour les bactéries « minuscules » à 60 μ m pour les bactéries « géantes ») mais est généralement comprise entre 0,5 μ m et 10 μ m.

Les bactéries sont des organismes vivants présents dans tous les environnements dans diverses proportions (tableau 7).

Ecosystème		Nombre de bactéries	
Air	Montagne Jardin public Appartement Gare	$\begin{array}{r} 10^{0}-10^{1}\ /m^{3}\\ 10^{2}-10^{3}\ /m^{3}\\ 10^{3}-10^{4}\ /m^{3}\\ 10^{6}-10^{8}\ /m^{3} \end{array}$	
Océan	Loin des côtes Près des côtes Sédiments	$\frac{10^{1} \text{ /mL}}{10^{3} \text{ /mL}}$ $10^{6} - 10^{7} \text{ /g}$	
Eaux douces	<i>Eaux souterraines</i> Lac Rivière Eau minérale en bouteille	$\begin{array}{c} 0 - 10^{6} / mL \\ 10^{5} - 10^{7} / mL \\ 10^{4} - 10^{5} / mL \\ 10^{3} - 10^{5} / mL \end{array}$	
Autres	Sol Boue activée Intestin des animaux Flore de la peau Flore buccale	$\frac{10^{6} - 10^{9} / g}{10^{10} - 10^{11} / mL}$ $\frac{10^{10} - 10^{12} / g}{10^{2} - 10^{5} / cm^{2}}$ $\frac{10^{5} - 10^{6} / mL}{10^{5} - 10^{6} / mL}$	

 Tableau 7 : Populations bactériennes dans divers environnements [61]

Les bactéries peuvent se rencontrer sous deux formes différentes :

- les bactéries planctoniques : libres dans un fluide
- les bactéries sessiles : fixées dans un biofilm.

3.2.1. Métabolisme bactérien

Toute bactérie a besoin de nutriments variés dont les principaux proviennent de sources de carbone et d'énergie. Elle effectue un ensemble de réactions biochimiques coordonnées et régulées qu'on appelle métabolisme. La grande diversité des métabolismes des bactéries leur permet d'être présentes dans tous les milieux quelles que soient les conditions de pH, de température ou d'oxygénation. Pour répondre à leur principal objectif, la multiplication des individus par division cellulaire, les bactéries présentent un métabolisme qui peut se scinder en 2 sous-métabolismes distincts [7, 63] :

- un <u>métabolisme nutritif</u> ou <u>métabolisme carboné</u> : ce comportement permet à la cellule mère de collecter suffisamment de matière en vue de sa division en deux cellules filles. Ce métabolisme qui a pour objet la synthèse des composants cellulaires permet de classer les microorganismes en fonction des composés chimiques utilisés :
 - les bactéries autotrophes utilisent du dioxyde de carbone ou des carbonates dérivés
 - les bactéries autotrophes facultatives utilisent principalement du dioxyde de carbone ou des carbonates dérivés mais peuvent également utiliser des sources de carbone organiques
 - les bactéries hétérotrophes utilisent des sources de carbone organiques uniques ou multiples
- un <u>métabolisme énergétique</u> (figure 13) : il a pour but d'apporter à la bactérie l'énergie nécessaire à sa survie. Ce métabolisme donne lieu à des réactions d'oxydoréduction dont les transferts d'électrons permettent à la bactérie de récupérer de l'énergie. La source d'énergie est une espèce chimique appelée donneur d'électrons (réducteur), un accepteur terminal d'électrons fait office de dernier maillon de la chaîne d'oxydoréduction libérant de l'énergie. La cellule stocke l'énergie sous la forme d'adénosine triphosphate (adénosine (adémine et ribose) et trois groupement phosphate) ou sous forme de pouvoir réducteur. Les bactéries peuvent utiliser des sources d'énergies primaires qui permettent de les classer selon leur type trophique :
 - les bactéries phototrophes dont la source d'énergie primaire est la lumière :
 - \Rightarrow les bactéries photolithotrophes qui utilisent un donneur d'électrons minéral
 - \Rightarrow les bactéries photoorganotrophes qui utilisent un donneur d'électrons organique
 - les bactéries chimiotrophes utilisent des sources d'énergie chimiques comme source primaire d'énergie
 - ⇒ chimiolithotrophes utilisent des donneurs et accepteurs d'électrons minéraux
 - \Rightarrow chimiooganotrophes utilisent des donneurs d'électrons organiques
 - on parle de respiration aérobie (en présence d'oxygène) ou anaérobie (en absence d'oxygène) lorsque l'accepteur d'électrons est minéral
 - on parle de fermentation lorsque l'accepteur d'électrons est organique



Figure 13 : Exemple de métabolisme énergétique : BSR d'après [63]

Les bactéries sont des organismes simples (comparativement aux organismes multicellulaires eucaryotes) qui sont capables de s'adapter aux changements environnementaux. Soumises à un stress (chimique, thermique, etc.), les bactéries sont capables de muter afin d'adapter leurs métabolismes aux nouvelles conditions environnementales. Ces capacités mutagènes doivent être prises en compte lors des études mettant en jeu des microorganismes car des modifications de milieu de culture, liées à une diminution importante de la concentration en nutriments par exemple, peuvent mener à la mutation des microorganismes étudiés et donc à un changement des activités métaboliques faisant ainsi évoluer les processus de dégradation.

3.2.2. Les Thiobacilli

Les *Thiobacilli* sont des bactéries sulfo-oxydantes (BSO), les plus souvent citées dans les cas de biodégradation des bétons. Elles sont chimiolithotrophes ou chimiolithotrophes facultatives et ont besoin de dioxyde de carbone pour se développer (bactéries autotrophes). Leur métabolisme énergétique est lié à l'oxydation des composés soufrés. Les BSO peuvent vivre dans des environnements dont le pH peut varier de 9 à 0. La plupart de ces bactéries sont mésophiles mais il existe également des BSO thermophiles modérées ou extrêmes.

Les bactéries du genre *Thiobacilli* sont des bacilles Gram négatives non-sporulantes dont la taille varie généralement de $0.5 \mu m$ à $3 \mu m$ [64].

Les *Thiobacilli* [64] utilisent des composés soufrés réduits tels que les sulfures ou les thiosulfates comme donneur d'électrons. Le dioxyde de carbone est leur source de carbone. A l'exception des *Thiobacilli novellus*, ce sont des microorganismes autotrophes stricts.

Selon Roberts *et al.* [44], les *Thiobacilli thiooxidans* constituent le dernier maillon de la succession microbienne menant à la biodégradation des bétons par l'acide sulfurique d'origine biologique. Le métabolisme énergétique de ces microorganismes conduit à l'oxydation du soufre élémentaire ou des thiosulfates et à la formation d'acide sulfurique selon les réactions respectives [65] (12) et (13) [66] :

$$S^{0} + \frac{3}{2}O_{2} + H_{2}O \rightarrow H_{2}SO_{4} \quad (12)$$

$$S_{2}O_{3}^{2-} + 2O_{2} + H_{2}O \rightarrow 2SO_{4}^{2-} + 2H^{+} \quad (13)$$

3.2.3. Multiplication, isolation et culture des bactéries

Les bactéries se reproduisent principalement par scission cellulaire binaire. Quand la cellule mère a regroupé suffisamment d'énergie et constitué suffisamment de composés structuraux pour former deux cellules viables (taille critique), elle se divise en deux cellules dites filles strictement identiques. La vitesse de multiplication des bactéries est principalement liée à la composition physico-chimique du milieu environnent, à l'abondance de nutriments (métabolismes carboné et énergétique).

La connaissance et la compréhension des métabolismes microbiens permettent la mise au point de milieux de culture, dédiées aussi bien à l'accélération du développement microbien qu'à l'identification et l'isolation d'espèces.

La culture et l'isolation des microorganismes se fait à l'aide :

- de milieux de culture liquides (bouillons). Ces milieux de culture liquides peuvent également être utilisés pour la quantification des bactéries dans le milieu étudié (méthode du nombre le plus probable) ou comme milieu d'essai (essais accélérés).
- de solides gélifiés (ou gélosés) en boîtes de Pétri. Ces milieux de cultures gélosés en boîtes de Pétri sont également utilisés pour la purification des souches microbiennes ainsi que pour la quantification des bactéries dans un milieu.

Les milieux de culture et d'isolation sont enrichis en nutriments permettant de favoriser le développement des microorganismes. Ils peuvent être généraux et favoriser la croissance de « l'ensemble » de la flore ou sélectifs et n'être favorables qu'au développement d'un seul type de microorganismes (choix des donneurs et accepteurs d'électrons principalement).

Cependant, toutes les bactéries ne sont pas cultivables, il n'est pas possible de reproduire en laboratoire les conditions de croissance de tous les microorganismes. L'utilisation de milieux de culture même généraux engendre donc une sélection volontaire ou involontaire des microorganismes étudiés. De ce fait, les corrélations entre les essais de laboratoire et les essais *in situ* sont délicates à établir.

Lorsque des bactéries sont isolées par culture, on ne peut isoler que les microorganismes pour lesquels le milieu de culture est dédié. De ce fait, il n'est en aucun cas possible, par le biais de techniques de culture, d'appréhender l'ensemble de la flore présente dans un milieu réel, quel qu'il soit. Les techniques de biologie moléculaire permettent d'avoir une approche plus globale de la complexité microbienne d'un milieu bien qu'elles ne permettent pas de connaître l'intégralité des microorganismes composant la flore d'un milieu réel. On estime de nos jours ne connaître qu'environ 10 % des espèces de bactéries vivant sur la planète.

3.3. Biofilm

Pour des raisons de résistance et de survie, les bactéries se regroupent généralement sous la forme d'un biofilm [67]. Une grande proportion des bactéries présentes sur terre (environ 99%) vit au sein d'un biofilm. Un biofilm peut se définir comme un ensemble de microorganismes sessiles souvent entourés d'une glu qu'ils sécrètent [68].

Les biofilms peuvent être considérés comme des tissus vivants principalement constitués de microorganismes, de substances extracellulaires polymériques (SEP ou exopolysaccarides 85% à 98% de la masse organique), d'eau (98% – 99% de la masse totale du biofilm), de minéraux et de substances chimiques (fer, magnésium, etc.).

La formation d'un biofilm sur la surface d'un matériau peut se décomposer en quatre phases (Fig. 14 [69]) [68, 70] :

- Le conditionnement de la chimie de la surface. Cette phase de formation du biofilm correspond à une modification de la surface préalablement à sa colonisation. De manière générale, cette phase va permettre l'adhésion des microorganismes par abaissement du pH de la surface, adsorption de protéines et de carbohydrates. Dans le cas de l'attaque du béton cette phase correspond à la carbonatation de la surface du béton qui s'accompagne d'une baisse de son pH et, dans les systèmes d'eaux usées, d'un dépôt de soufre permettant le développement des bactéries du genre *Thiobacilli*.
- La colonisation primaire. Cette phase correspond à l'ancrage des premiers organismes (bactéries) à la surface du matériau, elle est réversible du fait des faibles forces mises en jeu (forces de Van der Waals, etc.). La colonisation primaire ne met en jeu qu'un nombre limité de microorganismes. Elle se produit là où la présence de nutriments est la plus importante, là où les conditions les plus favorables au développement microbien sont réunies.
- L'accumulation exponentielle ou colonisation secondaire. Cette phase correspond au développement progressif du biofilm par une "sédentarisation" soutenu de microorganismes. Pendant cette phase de croissance, le biofilm regroupe un nombre toujours plus important de microorganismes pouvant être d'une grande variété. On assiste alors à une augmentation de l'épaisseur de la masse du biofilm ainsi que du nombre de cellules le composant. Au cours de cette phase, les microorganismes sécrètent des SEP qui augmentent l'adhésion entre le biofilm et la surface, rendant ainsi la colonisation irréversible. Les bactéries s'intégrant au biofilm lors de cette phase de développement du biofilm peuvent utiliser les sécrétions des bactéries précédemment présentes dans le biofilm pour se développer.

- L'état stationnaire du biofilm. Cette phase correspond à la phase de maturité du biofilm. Le biofilm atteint alors un plateau de développement qui caractérise un équilibre entre la quantité de microorganismes adhérant au biofilm et ceux s'en détachant. Le biofilm fonctionne alors comme un tissu vivant, c'est une communauté qui présente un métabolisme coopératif. Lorsque la maturité du biofilm est atteinte, le biofilm est généralement constitué de 75% à 95% de SEP et de 5% à 25% de cellules. Le biofilm peut présenter deux zones : une aérobie et une anaérobie (Fig. 15).



Figure 14 : Formation d'un biofilm, évolution avec le temps[69]



Figure 15 : Couche du biofilm

Les biofilms sont souvent favorables au développement des microorganismes. La structure d'un biofilm permet une grande diversité microbienne en son sein par la constitution d'aérobiose et d'anaérobiose (figure 15), les métabolismes coopératifs sont alors favorisés. Les biofilms peuvent offrir une protection et une concentration en nutriments qui permettent aux microorganismes de se développer dans des environnements très variés (tableau 8). La matrice de SEP permet de capter les nutriments du milieu afin de

Paramètre	Gamme d'existence	
Tommératura	De -12°C (eau salée froide) à +115°C (cheminées	
Temperature	sulfuriques chaudes du planché océanique)	
nU	De 0 (<i>Thiobacillus ferroxidans</i> dans des filtres acides) à 13	
рп	(Plectonema nostrocorum dans les lacs de sodium).	
Salinité	De 0 (eau ultra pure) à saturation (mer morte)	
Detential raday	Gamme complète de stabilité de l'eau, directement sur des	
Potentiel redox	électrodes.	
Pression	De 0,01 bar (10 ³ Pa bactéries dans les systèmes de vide) à	
hydrostatique	plus de 1400 bars (140 MPa planché océanique)	
Concentration en	De 10µg/l (eau ultra pure) à saturation (développement sur	
nutriments	des éléments nutritifs)	
Surface de motérieu	Métal, verre, minéraux, polymères, matériaux vivants, os,	
Surface de materiau	etc.	
Concentration en	> 2mg/l de chlorine libre, croissance dans des conduits de	
biocides	désinfection	
Radiation	Croissance sur des sources radioactives (>400 krad)	

les rendre disponibles aux microorganismes et permet également de limiter l'effet des produits nocifs pour les microorganismes (biocides, etc.).

Tableau 8 : Gamme d'existence des biofilms [71]

4. Processus de biodégradation des matériaux cimentaires

En 1945, Parker a, pour la première fois, isolé une espèce de microorganismes induisant une dégradation de matériaux cimentaires par production d'acide sulfurique [72] : les bactéries du genre *Thiobacillus Thiooxidans*, initialement appelées *Thiobacillus Concretivorus*.

La biodégradation des matériaux cimentaires est un phénomène reconnu dans des environnements spécifiques particulièrement propices au développement des microorganismes tels que ceux rencontrés dans les réseaux d'assainissement. Ces ouvrages en béton charriant des eaux usées riches en sulfates, principaux environnements étudiés dans la littérature [21, 57, 73], présentent des conditions favorables au développement de différents consortium microbiens qui sont responsables de la métabolisation d'acide sulfurique.

En revanche, l'aspect biologique de la dégradation des matériaux cimentaires en contact avec des eaux douces naturelles a été peu étudié bien que de nombreux ouvrages en béton soient en contact permanent ou cyclique avec des eaux douces naturelles (lacs, rivières, nappes phréatiques, etc.).

4.1. Les attaques physiques d'origines biologiques

La présence de microorganismes dans un milieu donné peut engendrer la colonisation de la surface des matériaux, former un biofilm pouvant induire des détériorations physiques (figure 16 [4]).



Figure 16 : Colonisation d'un matériau de construction poreux après six mois d'exposition dans une chambre conditionnée [4].

1 : cyanobactéries filamenteuses et algues vertes résiduelles. 2 : mousse "protonema". 3 : diatomées. 4 : rhizoïde* de mousse, 5 : mousse "primordium".

A : biodétérioration par cisaillement. B : Biodétérioration par pénétration des rhizoïdes.

Les substances extracellulaires polymériques* des biofilms contenant des glucides (hydrates de carbone) colloïdaux et des protéines* sont susceptibles de gonfler et de se contracter et ainsi d'engendrer des évolutions de pression mécanique sur la matière. Les matériaux cimentaires sont des matériaux dont la résistance à la compression est importante (de 25 MPa pour des bétons de moindre qualité maçonnés sur chantier à près de 500 MPa pour les Bétons Ultra Hautes Performances) cependant ces matériaux présentent une résistance faible à la traction (de l'ordre de 2 - 2,5 MPa pour des bétons de moindre qualité maçonnés sur chantier). Une augmentation de la pression interne du matériau engendrée par l'augmentation de volume des composants du biofilm peut alors être à l'origine de l'apparition de fissures, d'éclats, etc.

Une pression interne peut également être exercée par la pénétration des hyphes* (filament, constituant du mycélium : appareil végétatif) des champignons et lichens dans le matériau, comme c'est le cas pour les pierres calcaires et les granits [8]. Ces actions physiques du biofilm sur le matériau colonisé peuvent conduire à un éclatement d'un matériau poreux comme le béton.

4.2. Les attaques chimiques d'origines biologiques

Les différents types d'acides en contact avec le béton engendrent des réactions chimiques particulières. La formation des produits de corrosion ne conduisent pas aux mêmes effets : certains engendrent la formation de produits de corrosions expansifs (acide sulfurique), d'autres à des produits de corrosion solubles (acide nitrique, etc.). Le type d'acide métabolisé par les microorganismes à la surface du béton a ainsi une influence sur sa biodégradation.

Différentes variétés d'acides nocifs pour le béton peuvent être métabolisées dans un biofilm parmi lesquelles on peut citer [74] :

- l'acide acétique (CH₃COOH),
- l'acide carbonique (H₂CO₃),
- l'acide gluconique ($C_6H_{12}O_7$),
- l'acide nitrique (HNO₃),
- l'acide sulfurique (H₂SO₄).

L'espèce chimique d'origine biologique la plus régulièrement étudiée pouvant conduire à la biodégradation du béton est l'acide sulfurique. Les réactions chimiques entre cet acide et le béton engendrent la formation de gypse (CaSO₄•2H₂O) et d'ettringite (3CaO•Al₂O₃•3CaSO₄•32H₂O) qui altèrent les propriétés mécaniques et les caractéristiques de la structure.

Un exemple de biodégradation des bétons est celui des bétons en contact avec des eaux usées (réseaux d'assainissement, canalisations, etc., figure 17 [44, 46]). Ces eaux charrient de grandes quantités de composés soufrés offrant la matière première nécessaire à la métabolisation d'acide sulfurique par les microorganismes au contact du béton.

Lorsque l'écoulement est lent ou qu'une absence d'oxygène (anaérobiose) se maintient pendant une longue durée, les bactéries sulfato-réductrices (BSR, *Desulfovibrio* par exemple) réduisent les composés soufrés (sulfates) contenus dans les eaux usées en hydrogène sulfuré (H₂S) [21, 56]. Le pH des eaux usées étant généralement légèrement acide (pH \approx 5-6) H₂S devient alors l'espèce soufrée prédominante.

Lorsque des turbulences apparaissent, H_2S se dégage dans l'atmosphère de la canalisation du fait de sa faible solubilité dans l'eau. L'hydrogène sulfuré est attiré par l'alcalinité de la surface du béton et s'y condense (formation de HS⁻ et de S²⁻) [44]. La réaction de ce condensât avec l'oxygène de l'atmosphère conduit à la formation d'espèces oxydées comme le thiosulfate, le soufre élémentaire et les poly-sulfates. Ce dépôt constitue alors un excellent substrat pour le développement de certaines bactéries comme celle du genre *Thiobacilli*.



Figure 17 : Dégradation d'une canalisation d'égout d'après [46] et [44]

Cependant, la forte alcalinité initiale du béton (pH \approx 12-13) inhibe la colonisation bactérienne de sa surface. La présence de CO₂ dans l'atmosphère conduit à la carbonatation du béton qui s'accompagne d'une baisse du pH de sa surface (jusqu'à pH \approx 9,5) permettant sa colonisation par des bactéries sulfo-oxydantes neutrophiles principalement chimiolithotrophes et par des champignons [9, 46]. Ces microorganismes (*Thiobacilli Thioparus, Thiobacilli Novellus, Thiobacilli Intermedius*) métabolisent de l'acide sulfurique à partir du soufre déposé à la surface du béton. Cette production d'acide accentue la baisse de pH de la surface du béton jusqu'à un niveau permettant le développement d'espèces acidophiles sulfo-oxydantes, elles aussi productrices d'acide sulfurique. Ces bactéries acidophiles (*Thiobacilli Intermedius, Thiobacilli Thiooxidans, Thiobacilli Ferroxidans*) abaissent le pH de la surface de la canalisation jusqu'à un niveau d'environ 0,5-1 [58]. L'acide sulfurique produit par les microorganismes se concentre dans les pores de la matrice cimentaire et dégrade le béton (figure 18 [44]).



Figure 18 : Evolution théorique de la biologie et des propriétés physiques du béton au cours du processus de dégradation (acide sulfurique, cas des égouts) d'après [44]

L'acide sulfurique produit par les bactéries réagit avec l'hydroxyde de calcium (chaux) du béton pour former du gypse suivant l'équation (14) :

 $\begin{array}{rcl} Ca(OH)_2 & + & H_2SO_4 & \rightarrow & CaSO_4 \bullet 2H_2O \\ Chaux & + & Acide sulfurique & \rightarrow & Gypse \end{array} (14)$

Cette réaction chimique conduisant à la formation de gypse s'accompagne d'une augmentation de volume de rapport 2,2 [55].

Une partie du gypse ainsi formé réagit avec l'aluminate tricalcique (C_3A) pour former de l'ettringite suivant l'équation (15) :

Le gypse et l'ettringite ont des propriétés mécaniques nettement inférieures à celles des composés initialement présents dans les matériaux cimentaires sains. Leur formation entraîne donc une altération des propriétés mécaniques du matériau dans son ensemble. De plus, la formation de ces produits de corrosion est expansive et cette augmentation de volume peut engendrer un éclatement du matériau.

D'autres acides métabolisés par des microorganismes peuvent conduire à une biodétérioration des matériaux cimentaires. Parmi ces acides, l'acide carbonique et l'acide nitrique entraînent une dissolution de la phase cimentaire et donc une désintégration du matériau. La matrice cimentaire faisant le lien entre les agrégats, la désintégration de cette matrice mène à la désintégration du matériau.

Par exemple, l'acide carbonique réagit avec la calcite pour former du bicarbonate de calcium soluble selon la relation [75] (16) :

 $\begin{array}{rcl} CaCO_3 & + & H_2CO_3 & \rightarrow & Ca(HCO_3)_2 \\ Calcite & + & Acide \ carbonique & \rightarrow & Bicarbonate \ de \ calcium \end{array} \tag{16}$

En présence d'ammoniaque, des bactéries nitrifiantes peuvent conduire à une détérioration du béton en métabolisant de l'acide nitrique. Cet acide d'origine biologique réagit avec l'hydroxyde de calcium de la matrice cimentaire pour former des nitrates de calcium solubles. Cette attaque engendre ainsi la dissolution de la matrice cimentaire et fait perdre son intégrité au béton [60]. L'acide nitrique réagit avec la portlandite pour former du nitrate de calcium soluble selon la relation (17) :

 $\begin{array}{rcrcrcr} HNO_3 & + & Ca(OH)_2 & \rightarrow & Ca(NO_3)_2 & + & H_2O \\ Acide nitrique & + & Portlandite & \rightarrow & Nitrate de calcium & + & Eau \end{array} (17)$

4.3. Attaques d'origine chimique - attaques d'origine biologique : les différences

La biodégradation chimique des bétons étant liée à la métabolisation de substances chimiques agressives par les organismes constitutifs du biofilm, il peut sembler naturel de restreindre l'étude de la biodégradation des bétons aux interactions entre ce matériau et les substances chimiques sécrétées dans le biofilm. Les études menées sur la détérioration (acide sulfurique) des bétons différencient cependant l'attaque dite « chimique » de l'attaque dite « biologique » [21, 54] bien que dans ces deux cas les substances agressives soient les mêmes et mènent à des réactions chimiques associées identiques en entrant en contact avec les différents composés du béton. Il n'apparaît donc pas justifié d'utiliser les termes « attaque chimique » et « attaque biologique ». En revanche, le contact entre la substance agressive et le matériau diffère. Une attaque *d'origine chimique* est engendrée par le contact entre le matériau et une substance chimique extérieure, comme c'est par exemple le cas d'une canalisation charriant une solution acide. Dans le cas d'une attaque *d'origine biologique* l'acide est sécrété dans le biofilm recouvrant le matériau, directement au contact du matériau ou dans les porosités de celui-ci. On peut ainsi définir une attaque d'origine biologique sont localisée. Les attaques d'origine biologique sont localisées aux zones où le matériau est recouvert d'un biofilm composé de microorganismes métabolisant des substances chimiques agressives pour le béton.

Il s'avère que l'impact sur le béton d'une attaque d'origine chimique diffère de celui d'une attaque d'origine biologique [49]. Les études comparatives menées sur ce sujet ont montré qu'une attaque d'origine biologique est plus agressive qu'une attaque d'origine purement chimique [21, 54, 55].

Les principales différences entre ces types d'attaques acides concernent la diffusion des substances agressives dans le matériau. En considérant le cas de l'acide sulfurique [21, 54, 56], les principales différences entre ces deux attaques sont :

- l'évolution du pH. Dans le cas d'un béton en contact avec une solution acide d'origine purement chimique, le pH de la solution est initialement bas (pH≈1 pour les essais avec des acides forts). Dans le cas d'une attaque acide d'origine biologique, la substance chimique agressive est produite par le biofilm. L'importance de cette production évolue avec le temps avant de se stabiliser lorsque le biofilm arrive à maturité. Dans ce cas, le béton subit une décroissance progressive de son pH jusqu'à environ 1 également. L'acide d'origine biologique est sécrété à la surface du béton ou dans ses porosités et est ponctuellement très agressif envers le béton.
- les produits de « corrosion ». Les produits issus de la réaction du béton avec la solution acide sont les mêmes pour les deux types d'attaques (gypse et ettringite). Ces produits n'interviennent cependant pas de la même façon. Dans le cas de l'attaque chimique, la formation des produits de corrosion génère la formation d'une couche corrodée faisant office de barrière de protection pour la partie saine du matériau, limitant ainsi la poursuite de l'attaque. Dans le cas de l'attaque d'origine biologique, la formation des produits de corrosion génère une couche de corrosion qui constitue une zone privilégiée de développement du biofilm. Cette couche étant en contact avec la partie non corrodée du matériau, le développement du biofilm engendre la poursuite de l'attaque du béton sain. Ce phénomène entraîne donc, avec le temps, une pénétration des organismes métabolisant des substances agressives à l'intérieur du matériau.

Ces différences impliquent un certain nombre de difficultés de comparaison des résultats des essais d'attaques d'origine chimique et d'origine biologique. La mesure de la dégradation d'un échantillon peut se définir en terme de perte de masse ou de diminution des dimensions de l'échantillon. Pour de telles mesures, il peut s'avérer utile de ne

considérer que la partie de l'échantillon non dégradée en supprimant les produits de corrosion par brossage afin d'évaluer correctement l'évolution des caractéristiques physiques de l'échantillon (masse, dimensions). Dans le cas de l'attaque chimique, le brossage engendre la destruction de la barrière protectrice que constitue la couche de corrosion. Ce brossage engendrera donc une accélération de la dégradation de l'échantillon si celui-ci doit être replongé dans la solution agressive. Le brossage engendrera donc un fort ralentissement de la dégradation du matériau si l'essai doit se poursuivre. Cependant, lorsque la couche de gypse est importante, il peut s'avérer que la faible teneur en oxygène de la matrice cimentaire saine soit trop faible pour permettre la poursuite du développement des bactéries aérobies, dans ce cas, le brossage de l'échantillon pourra engendrer une "réactivation" du processus de corrosion [54].

La figure 19 synthétise l'ensemble des processus de bioaltération et de biodétérioration des matériaux cimentaires.



Figure 19 : Schéma de synthèse des processus de biodétérioration et de bioaltération des matériaux cimentaires

5. Moyens d'étude – mesure de la biodétérioration

5.1. Mesure de la biodétérioration

La plupart des travaux concernant les matériaux cimentaires utilisent les paramètres : pH, perte de masse et évolution des dimensions ainsi que les modifications des caractéristiques mécaniques du matériau et parfois l'évolution chimique du milieu pour évaluer la biodégradation des matériaux.

Le pH de la surface de l'échantillon [5, 21, 44, 49, 51, 55, 56]

L'évolution de ce pH ne permet pas de mesurer la biodégradation du béton, en revanche, les différentes phases de ce processus sont conditionnées par le pH de la surface du matériau :

- 12 < pH < 13 → phase 1 : le pH initial de la surface généralement compris entre 12 et 13 (matériau cimentaire sain) inhibe le développement des microorganismes,
- $9,5 < pH < 12 \rightarrow phase 2$: suite à la carbonatation du béton, le pH de la surface diminue jusqu'environ 9,5 et permet alors la colonisation primaire par des espèces neutrophiles,
- 4 < pH < 9,5 → phase 3 : les sécrétions métaboliques des microorganismes neutrophiles abaissent le pH de la surface colonisée jusqu'environ 4 laissant ainsi la possibilité aux espèces acidophiles de s'installer,
- pH < 4 → phase 4 : les substances métabolisées par les espèces acidophiles abaissent le pH de la surface à un niveau très faible, parfois inférieur à 1, c'est la phase de l'attaque la plus critique pour le béton.

Une fois la phase critique de biodégradation atteinte (phase 4), il n'est plus possible de l'évaluer par l'intermédiaire du pH. Les indicateurs utilisés sont alors la perte de masse, l'évolution des dimensions et de la résistance à la compression des échantillons, ainsi que le suivi de la concentration des ions relâchés par le matériau dans le milieu environnant.

La perte de masse de l'échantillon [20, 21, 51, 55-57]

La perte de masse permet de mesurer la biodétérioration : lorsqu'une attaque conduit à la dissolution de la matrice cimentaire, une partie de la matière est relâchée par le matériau ce qui engendre une perte de masse directe. En revanche lorsqu'une attaque conduit à la formation de produits de corrosion, ce mode de mesure de la biodétérioration pose le problème du brossage de l'échantillon. En effet, si l'échantillon n'est pas brossé, les produits de corrosion subsistent à sa surface et engendrent une incertitude de mesure importante difficile à évaluer. Le brossage a également comme conséquence de perturber le métabolisme et la stabilité du biofilm, de ce fait, l'expérimentation ne peut se poursuivre dans de "bonnes" conditions après la mesure. La mesure de la perte de masse s'avère être un bon indicateur de la biodétérioration, mais il est préférable de ne l'utiliser qu'en fin d'expérimentation.

L'évolution des dimensions de l'échantillon

L'évolution des dimensions de l'échantillon est également utilisée comme indicateur de la biodétérioration du béton. Cet indicateur peut être utilisé de deux manières différentes. Tout d'abord pour évaluer directement l'évolution des dimensions de l'échantillon, la biodégradation entraînant généralement une diminution de celles-ci. Enfin on peut l'utiliser pour définir, après brossage, la quantité de matériau sain conservée après une exposition de la durée et les paramètres connus. La mesure des dimensions d'un échantillon peut s'avérer délicate posant des problèmes de manipulation mais surtout de repère d'origine pour les mesures. Pour palier à ce problème, certains auteurs [49] collent les échantillons sur une plaque de verre avant de les exposer à des environnements propices à leur biodétérioration. Cette plaque de verre ne subissant pas ou peu de biodégradation est alors considérée comme référence pour les mesures.

Les caractéristiques mécaniques du matériau

Lé caractéristiques mécaniques du matériaux sont dégradées par l'action de l'acide d'origine biologique. Il est donc possible de quantifier la biodégradation du béton en terme de perte résistance mécanique car plus un béton est dégradé, plus ses propriétés mécaniques s'amenuisent du fait des piètres propriétés de structure des produits de corrosion, de l'éclatement du matériau ou de la dissolution de la matrice cimentaire qui correspond à la diminution de la section supportant les efforts. C'est pourquoi certains chercheurs [60] quantifient la biodégradation d'un béton en mesurant leur résistance à la compression.

<u>Chimie du milieu</u>

La biodétérioration du béton s'accompagne d'un relâchement d'ions calcium Ca^{2+} puis d'ions silicium Si²⁺ dans la solution avec laquelle l'échantillon est en contact. La présence de ces ions Ca^{2+} en solution constitue donc une "preuve" qu'une biodégradation se produit [49, 55, 56]. La concentration de ces ions permet, quant à elle, d'en évaluer l'intensité. Le relâchement d'ions Si²⁺ étant postérieur à celui des ions Ca^{2+} , on peut utiliser la présence de ces ions en solution pour déterminer quelle est la phase de biodétérioration à laquelle l'échantillon est soumis [57].

5.2. Principaux outils d'étude de la biodégradation des matériaux cimentaires

La biodégradation des matériaux nécessite l'utilisation de différents outils permettant d'étudier les surfaces des échantillons et les microorganismes impliqués. Le tableau 9 regroupe les différents outils utilisés pour l'analyse et l'étude de la biodégradation des matériaux cimentaires.

Observation, analyse	Propriétés observées	Echelle de la propriété observée	Evolution des propriétés suite à l'attaque	
Visuelle	Intégrité macroscopique du matériau Apparence	Macroscopique	Modification de la morphologie de l'échantillon (coins, arrêtes) Perte de cohérence, d'intégrité	
Essais physiques, mécaniques	Résistance à la compression, masse, volume, dimensions	Macroscopique	Baisse de la résistance, perte de masse, évolution des dimensions	
Porosimétrie	Porosité	Macroscopique	Evolution de la porosité	
Microscopie confocale à champ étendu - Profilométrie laser	Topographie Etat de surface Rugosité Epaisseur du biofilm	Macroscopique à microscopique	Augmentation de l'épaisseur du biofilm Evolution de la topographie de surface	
Microscopie électronique à balayage (MEB)	<u>MEB</u> Structure Couverture du biofilm <u>Low Vacuum</u> Phases hydratées <u>ESEM</u> Biofilm, évolution selon l'humidité et la température	Microscopique à nanoscopique	Augmentation de la couverture du biofilm Evolution de la colonisation de la surface Formation de cristaux	
Microscopie électronique en transmission (MET)	Epaisseur du biofilm Pénétration des bactéries	Microscopique à nanoscopique	Profondeur de pénétration du biofilm Evolution du réseau poreux	
Spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS)	Composition élémentaire	Microscopique	Présence d'éléments issus de la phase agressive	
Fluorescence X	Composition élémentaire	Locale ou globale	Présence d'éléments issus de la phase agressive	
Diffraction des rayons X	Phases cristallines	Locale ou globale	Présence des produits de corrosion cristallisés	
Microscopie à force atomique (AFM)	Microrugosité et microtopographie	Nanoscopique	Topographie de surface	
Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	Phases en présences	Microscopique	Apparition de phases caractéristiques de la dégradation	

 Tableau 9 : Moyens d'étude de la biodégradation des matériaux cimentaires

La microscopie électronique

La microscopie électronique à balayage

Pour étudier l'impact de la biodégradation sur le béton, la microscopie électronique à balayage peut s'avérer être un excellent outil de visualisation et d'analyses des modifications de structure du matériau mais également des biofilms qui le recouvrent.

La microscopie électronique à balayage est utilisée pour observer et analyser :

- la surface érodée et la morphologie de l'échantillon [21], la croissance des cristaux d'ettringite et de gypse et la porosité [5] (figure 20, [76]),





Figure 20 : Pâte de ciment CEM III/C 32,5 N PM-ES A : Echantillon sain

- B : Echantillon après attaque à l'acide sulfurique d'origine chimique, contraste topographique (GSEI) C : Echantillon après attaque à l'acide sulfurique d'origine chimique, contraste chimique (BEI)
 - l'importance de la colonisation de l'échantillon [49, 51, 77] (figure 21) en imagerie d'électron secondaire (GSEI),





Figure 21 : Pâte de ciment, analyse de la colonisation bactérienne en microscopie électronique à balayage A : Ciment de type CEMI, B : Ciment de type CEM3, C : Ciment de type CEM5

- le réseau poreux des échantillons ainsi que la microstructure de bétons modifiés aux polymères [78, 79]. Lorsque les échantillons sont imprégnés de résine, l'imagerie d'électrons rétrodiffusés (BEI, imagerie de contraste chimique) permet de distinguer les porosités du reste de l'échantillon. La résine ayant une masse atomique moyenne plus faible que le reste de l'échantillon, les porosités correspondent aux zones les plus sombres des images, tel qu'illustré par la figure 22 pour un mortier de base cimentaire CEM III/C.



Figure 22 : Mortier CEM III/C 32,5 N PM-ES

Sahu *et al.* [30] ont également utilisé la microscopie électronique à balayage pour déterminer le rapport eau/ciment utilisé pour la confection des matériaux étudiés. La technique développée est basée sur l'analyse d'images d'électrons rétrodiffusés (imagerie de contraste chimique) permettant de distinguer les différentes phases d'échantillons imprégnés de résine époxy.

Cependant, l'observation en microscopie électronique à balayage classique (MEB ou SEM) pose d'importants problèmes liés à la préparation de l'échantillon. Les échantillons à observer devant être conducteurs (évacuation des charges en excès), ils sont rendus conducteurs par métallisation (flash de carbone ou flash d'or) et donc déshydratés. Ces opérations de préparation de l'échantillon sont susceptibles de modifier fortement la structure de l'échantillon et du biofilm, dont l'eau est un des principaux éléments. Ces observations ne peuvent donc pas donner de résultats parfaitement représentatifs de la réalité.

Pour éviter ce problème, l'utilisation de MEB fonctionnant sous pression partielle de vapeur d'eau (environ 1 Torr soit environ 133 Pa, mode de fonctionnement Low Vacuum) peut s'avérer particulièrement intéressante. Ils permettent en effet d'observer des échantillons hydratés sans nécessiter la moindre préparation préalable. Cette technique d'observation a donc été privilégiée pour l'observation d'échantillons recouverts d'un biofilm ou de la structure du biofilm. Cet outil ne permet cependant pas d'observer des échantillons en phase liquide : à 0°C et sous 1 Torr de pression le taux d'humidité relative est de l'ordre de 22,5%. La pression partielle de vapeur d'eau minimale permettant, à 0°C, des observations et analyses d'échantillon en phase liquide (100% d'humidité relative) est de 4,9 Torr (651,7 Pa) [80, 81].

La microscopie électronique à balayage à pression contrôlée ou environnementale (ESEM) permet quant à elle d'obtenir les conditions d'observation d'échantillons en phase liquide. Fonctionnant sous pression de vapeur d'eau plus importante que les microscopes précédemment cités (jusqu'à 20 Torrs soit environ 2666 Pa), ils permettent, en plus d'une simple observation et, par l'intermédiaire d'une platine à effet Peltier, de faire évoluer la température et l'hydratation de l'échantillon. Cette technique peut donc permettre de visualiser, en "direct", l'évolution d'un biofilm en fonction de la température et de l'humidité, pouvant ainsi modéliser des cycles de mouillage – séchage auxquels sont soumis certains ouvrages. Cet outil a été utilisé pour observer l'évolution de la structure de pâtes de ciment Portland modifiées avec du polyéthylène - acétate de vinyle [82].

Analyse de surface

La profilométrie laser

La profilométrie laser [74] est une technique permettant la mesure de paramètres de rugosité (Ra, Rm, ...).

Ces outils d'étude topographique des échantillons présentent l'intérêt de n'engendrer aucun contact avec l'échantillon et de n'en nécessiter aucune préparation particulière. Il est donc possible d'étudier des surfaces recouvertes par un biofilm vivant et leur évolution au fur et a mesure du développement biologique. Cette technique peut être utilisée pour déterminer la rugosité de surface d'échantillons suite à leur colonisation (comparaison entre un échantillon inoculé et un échantillon témoin).

La microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique est une technique largement utilisée pour l'étude de la biodégradation des métaux [83]. L'AFM est un outil très utilisé dans l'étude et la compréhension des phénomènes d'adhésion des microorganismes, l'adsorption de molécules biologiques (protéines) sur les matériaux [84] ou encore la caractérisation des surfaces à l'échelle nanométrique [85] comme l'étude des surfaces microbiennes sur le plan des propriétés physiques, structurales, mais également des interactions moléculaires.

La microscopie à force atomique [74, 86] permet d'étudier la "nano-topographie" de la surface de l'échantillon avec une grande résolution. Elle permet d'obtenir une topographie locale de la surface.

L'AFM est difficile à utiliser pour imager des mortiers colonisés car la durée d'observation peut engendrer une déshydratation des échantillons colonisés. De plus, la profondeur de champ est limitée par la course du cristal piézo-électrique à une vingtaine de micromètres alors que la rugosité de surface d'un échantillon colonisé par des champignons peut dépasser le millimètre. C'est pourquoi l'utilisation de l'AFM est limitée à la caractérisation, à l'échelle de la bactérie, de la surface d'échantillons de mortier et de pâte de ciment. Dans ce cas, la présence de cristaux aciculaires peut perturber l'analyse et mener à obtenir l'image de la pointe AFM. Ces problèmes peuvent, dans une certaine mesure, être surmontés en greffant des nanotubes de carbone, beaucoup plus petits, sur la pointe AFM [74].

<u>Analyse chimique</u>

Diffraction des rayons X

La recherche des composés cristallins peut s'effectuer grâce aux techniques de diffraction des rayons X basées sur la loi de Bragg [87]. L'analyse en diffraction des rayons X de la surface des échantillons permet d'identifier les produits de corrosion formés suite à une attaque acide. Bertron *et al.* [88] ont utilisé cette technique pour caractériser les différentes couches formées sur les échantillons de pâte de ciment suite à une attaque par des acides organiques de différents pH.

Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier [74] est une technique basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé qui permet de déterminer les fonctions chimiques présentes dans l'échantillon par détection de leurs vibrations caractéristiques. La FTIR permet ainsi de déterminer la composition de la surface d'un échantillon en incluant différentes substances présentes dans le biofilm (protéines, acides aminés) ainsi que les évolutions chimiques de la surface consécutivement à l'action du biofilm. Dans le cas des matériaux cimentaires, ces évolutions concernent les phases cristallisées à la surface de l'échantillon, les composants compris dans la composition initiale du matériau ou encore les enduits appliqués pour protéger les mortiers.

6. Conclusion

La bioaltération et de la biodétérioration des bétons sont liées à l'environnement auquel le matériau est soumis. Différentes études ont montré l'agressivité potentielle de certains milieux spécifiques comme c'est le cas des bétons au contact des eaux usées. La biodégradation des bétons au contact des eaux douces naturelles, telle que la nappe phréatique rhénane par exemple, n'a pas fait l'objet d'études particulières.

De nombreux microorganismes susceptibles d'altérer ou de dégrader les matériaux cimentaires sont recensés dans la littérature. Bien qu'une espèce de champignon (*Fusarium*) ait été mise en cause [51], les microorganismes les plus souvent incriminés dans les cas de biodégradation des bétons sont des bactéries dont le métabolisme conduit à la formation d'acides. Parmi ces bactéries, des BSO comme les *Thiobacilli*, dont le métabolisme entraîne la formation d'acide sulfurique, sont les microorganismes les plus régulièrement cités. Les BSR sont également incriminées dans ces processus de détérioration des bétons. C'est pourquoi ces genres bactériens ont été ciblés pour cette étude. La colonisation des matériaux étant le préambule de toute biodégradation ou bioaltération, une attention particulière est portée à la bioréceptivité [89] des échantillons étudiés ainsi qu'à la caractérisation et la maîtrise des facteurs l'influençant.

La biodétérioration de ces matériaux correspond généralement à la dégradation de la matrice cimentaire. L'utilisation de granulats chimiquement inertes (granulats siliceux) lors de l'étude des phénomènes de biodétérioration des matériaux cimentaires permet de limiter l'étude à celle de la dégradation de la matrice cimentaire.

Il a été choisi de ne pas utiliser d'adjuvant dans la composition des pâtes à l'état frais afin d'analyser les comportements des seuls ciments ainsi que de ne pas offrir de nutriments potentiels aux microorganismes au sein même du matériau.

Le choix s'est porté sur les nuances cimentaires et les microorganismes suivants :

- pour les *matériaux cimentaires*
 - un ciment Portland, ciment de référence
 - des ciments dont l'usage est recommandé pour la construction d'ouvrage dans des milieux agressifs : un ciment de haut fourneau (CEM III) et un ciment composé (CEM V),
- pour les <u>microorganismes</u>: les Bactéries Sulfato-Réductrices (BSR) et les Bactéries Sulfo-Oxydantes (BSO) dont l'association est reconnue comme agressive pour les matériaux cimentaires.

Chapitre II

Milieu, matériaux et microorganismes étudiés

1. Milieu d'étude : la nappe phréatique rhénane

La nappe phréatique rhénane [90] constitue une des richesses du bassin rhénan. S'écoulant sur près de 180 km du nord au sud sur une largeur maximale de 25 km aux environs de Strasbourg [91], la nappe phréatique rhénane s'étend sur près de 2800 km² et est riche de 35 milliards de m³ pour sa seule partie Alsacienne. Cette nappe phréatique permet la fourniture d'une eau de bonne qualité aux particuliers et aux entreprises. Elle répond à 80% des besoins, en eau potable (environ 36% de la surface de la nappe phréatique fournissent, selon les normes en vigueur, de l'eau potable sans traitement).

La nappe phréatique rhénane est sensible aux problèmes de pollution. La faible profondeur du toit de la nappe par rapport au sol et l'absence de couche supérieure imperméable facilite la pénétration des polluants. De plus, la faible vitesse d'écoulement des eaux de la nappe en augmente leur temps d'élimination.

Du fait de cette faible profondeur du toit de la nappe phréatique (environ 7 mètres de profondeur à Strasbourg), de nombreux ouvrages (bâtiments, ponts, etc.) ont des fondations en contact permanent ou cyclique avec cette eau naturelle.

1.1. Accès à la nappe phréatique

L'accès à la nappe phréatique s'effectue par l'intermédiaire d'un puits de pompe à chaleur expérimentale situé sur le site de l'INSA de Strasbourg [7, 91]. Cette pompe à chaleur est composée de trois forages : deux de captage et un de rejets.

Le forage (figure 23) est constitué de différents tubes à parois pleines (repère a) et de tubes filtrant également appelés crépines (repère b). Conformément aux règles de l'art, ce forage débouche dans un local semi-enterré : un avant puits ventilé permettant de limiter les risques d'infiltration d'eau de surface dans le forage. Les tubes filtrant sont entourés de graviers dont la granulométrie est adaptée à la taille des ouvertures. La partie supérieure du tube (a) est stabilisée et rendue étanche par des injections de béton dans le sol (d), entre le terrain et le tube.



Figure 23 : Eléments d'un forage

La surface piézométrique est l'ensemble des points délimitant le terrain sec et le terrain imbibé. Lorsque les pompes de l'installation sont en marche, la surface piézométrique locale s'abaisse et prend, autour de l'ouvrage une forme de pavillon de trompette (e), on parle alors de rabattement de la nappe (r).

Lorsque les pompes sont activées (période de chauffe), le puits expérimental est sollicité en cas de fortes demandes de chauffage. En quelques minutes, le niveau dynamique s'établit environ un mètre en dessous du niveau statique de l'aquifère (niveau au repos). Une fois ce niveau établi, l'eau située au dessus des pompes n'est pratiquement pas mise en mouvement et l'eau au contact des échantillons n'est peu ou pas renouvelée. Lors de ces périodes de chauffe, l'agitation ne correspond qu'à environ 3% du temps de marche des pompes, le milieu peut alors être considéré comme stagnant. En dehors des périodes de chauffe, les pompes ne sont pas mises en route, le milieu est stagnant.

La photographie présentée en figure 24 montre l'accès au puits par l'avant puits (A) et l'ouverture du forage permettant l'accès direct à la nappe phréatique (B).



Figure 24 : Avant puits et forage permettant l'accès à la nappe phréatique

Le tableau 10 et la figure 25 résument les données géométriques et techniques des forages. Les échantillons sont placés dans le puits de captage A de diamètre 630 mm au sommet.

	Puits de captage		Duits do roiots	
	Α	В	runs de rejets	
Profondeur atteinte $[m]$ (sol = cote 0)	61	61	17,5	
Diamètre des forages en tête [mm]	630/599	240/250	184,6/200	
Diamètre des forages en fond [mm]	184,6/200		200	
Niveau des crépines [m]	-50,8 à -60,6		-6,6 à -16,6	
Hauteur crépinées [m]	9,8		9,6	
Cote de la réduction [m]	environ -16			
Cote de la pompe [m]	-9,9	-9,8		

Tableau 10 : Caractéristiques géométriques des forages de l'INSA de Strasbourg



Figure 25 : Coupe technique des forages de l'INSA de Strasbourg

Les prélèvements d'eau sont effectués directement dans la nappe phréatique. Les récipients de prélèvement sont abondamment rincés avec de l'eau de la nappe phréatique avant d'être intégralement remplis :

- en bidon de 5 litres ou 10 litres pour l'eau utilisée pour la préparation des bouillons de culture et les analyses physico-chimiques,
- en flacon stérile pour les analyses microbiologiques.

L'eau utilisée pour les mesures d'oxygène dissout est mise dans des Erlenmeyers en évitant son agitation et l'oxygène dissout est fixé dès le prélèvement effectué (la procédure de mesure de l'oxygène dissout est détaillée ci-dessous.

1.2. Physico-chimie de l'eau de la nappe phréatique

Pour obtenir la composition physico-chimique de la nappe phréatique les résultats fournis par l'APRONA ont été complétés par des analyses chimiques menées au laboratoire.

Procédures d'analyse

<u>CO₂ dissous</u>

La teneur en CO₂ dissous à été mesurée par dosage selon la norme NF T 90-011 [92]. Cet essai consiste à neutraliser l'anhydride carbonique (CO₂) libre de l'eau à analyser à l'aide d'une quantité connue de soude (NaOH). La soude en excès est alors dosée à l'aide d'acide chlorhydrique (HCl), en présence de phénolphtaléïne (*3,3-bis(4-hydroxyphenyl)-1-(3H)-monobenzofuranone*, $C_{20}H_{14}O_4$).

<u>Ca²⁺ et Mg²⁺ : titre hydrotimétrique total</u>

La teneur en ions calcium et magnésium est déterminée par dosage complexifiant à l'aide de sel d'acide éthylène diamine tétra-acétique disodique (Na-EDTA) en présence de noir eriochrome T (NET).

<u>Cľ</u>

La teneur en ion chlorure dans l'eau de la nappe phréatique a été mesurée par dosage. Cet essai consiste, à pH 3 et en présence de diphénylcarbazone (indicateur coloré), à former du chlorure de mercure II (HgCl2) en faisant réagir les ions chlorure de l'eau avec les ions mercure du nitrate mercurique.

<u>O₂ dissout</u>

La teneur en oxygène dissout de l'eau de la nappe phréatique a été mesurée par dosage redox iodométrique selon la norme internationale ISO 5813 [93]. Le principe de ce dosage est de fixer l'oxygène dissout dans l'eau à l'aide d'hydroxyde de manganèse II. Des iodures sont introduits dans la solution et, après ajout d'acide, sont oxydés par le composé de manganèse précédemment formé. Cette oxydation s'accompagne d'une libération d'iode proportionnelle à la teneur en oxygène dissout et est titrée au thiosulfate de sodium en présence empois d'amidon.

<u>Température</u>

La température de l'eau de la nappe phréatique est mesurée à l'aide d'un thermomètre à alcool dès le prélèvement d'eau effectué. Cette procédure de mesure permet d'obtenir la température du milieu avant son réchauffement lié à sa manipulation.

<u>pH</u>

Le pH de l'eau de la nappe phréatique est mesuré à l'aide d'un ph-mètre de paillasse.

Composition physico-chimique de la nappe phréatique

Les données physico-chimiques de la nappe phréatique Rhénane sur le site d'étude à Strasbourg sont regroupées dans le tableau 11.

Substance	Valeur
pH ⁽¹⁾	7,02 UpH
Température ⁽¹⁾	17°C
CO ₂ dissout ⁽¹⁾	10,4 mg/l
Cl ^{- (1)}	49,9 mg/l
$Ca^{2+(1)}$	77,3 mg/l
$Mg^{2+(1)}$	14,11 mg/l
O_2 dissout ⁽¹⁾	53 mg/l
$NO_3^{-(2)}$	10,6 mg/l
$Na^{2+(2)}$	36,7 mg/l
$SO_4^{2-(2)}$	49,3 mg/l

(1) : prélèvement à Strasbourg, moyenne des résultats obtenus durant cette étude
 (2) : mesure APRONA – inventaire 1996/1997 moyenne des résultats

 Tableau 11 : Données physico-chimiques de la nappe phréatique Rhénane

L'évolution des valeurs de concentration en CO_2 , CI^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , O_2 , du titre alcalimétrique total, du pH et de la température sont présentés en figure 26 et 27 (tableau des valeurs en annexes). Les dates correspondant au numéro de prélèvement sont regroupées dans tableau 12.



Figure 26 : Evolution des teneurs en ions chlorure, calcium et en oxygène dissout dans l'eau de la nappe phréatique



Figure 27 : Evolution du pH, de la température, du titre hydrotimétrique et des teneurs en dioxyde de carbone, en ion magnésium, dans l'eau de la nappe phréatique

Prélèvement	1	2	3	4	5	6
Date	10/10/2005	2/3/2006	20/6/2006	7/9/2006	29/1/2007	15/5/2007
ableau 12 : Correspondance numéro de prélèvement - date						

La nappe phréatique à Strasbourg présente une physico-chimie relativement constante, concernant par exemple la température (entre 12°C et 17°C) et le pH (entre 6,9 et 7,5). On peut noter de fortes disparités entre les différentes mesures des taux de dioxyde de carbone et d'oxygène dissout dans l'eau. Ces variations peuvent s'expliquer par la sensibilité de ces teneurs aux manipulations des échantillons. Bien que la fixation de l'oxygène dissout dans l'eau soit effectuée dès le prélèvement de l'échantillon d'eau, les différents transvasements nécessaires sont susceptibles de permettre une nouvelle dissolution ou un échappement de l'oxygène.

L'étude de la physico-chimie de l'eau confirme le caractère non agressif de ce milieu pour les matériaux cimentaires (classe A0 selon la norme NF P18-011 [94]). Bien que la nature physico-chimique de l'eau ne présente pas de risques chimiques particulier vis-à-vis des matériaux cimentaires, les microorganismes qu'elle contient peuvent localement développer des environnements agressifs.

1.3. Analyse microbiologique de la nappe phréatique

Comme tout milieu naturel humide ou liquide, la nappe phréatique Rhénane regroupe une flore microbienne complexe.

Des analyses microbiologiques de prélèvements d'eau de la nappe phréatique ont été menées parallèlement au laboratoire Corrodys du CRITT Basse Normandie – Cotentin et par nos soins au Laboratoire d'Ingénierie des Surfaces de Strasbourg.

Microorganismes étudiés

Ces analyses ont été effectuées par culture sur milieux de culture sélectifs solides gélosés en boîtes de Pétri. Ces milieux sont préparés à partir d'eau de la nappe phréatique stérilisée, il n'est donc pas nécessaire d'ajuster la pression osmotique par adjonction de chlorure de sodium. Les microorganismes recherchés sont :

- les bactéries thiosulfato-réductrices (BTR)
- les bactéries sulfato-réductrices (BSR)
- les bactéries sulfo-oxydantes (BSO).

Les bactéries sulfo-oxydantes (BSO)

Les bactéries sulfo-oxydantes (BSO) sont mises en cause dans la dégradation des matériaux cimentaires. La recherche des BSO a été effectuée en utilisant le milieu défini par Gübner [97] dont la composition est résumée par le tableau 15)

Produit	Quantité	
Thiosulfate de sodium pentahydraté : Na ₂ S ₂ O ₃ .5	H ₂ 0	5,00 g
Chlorure de calcium dihydraté : CaCl ₂ .2H ₂ O	1	0,13 g
Chlorure d'ammonium : NH ₄ Cl		1,00 g
Sulfate de magnésium heptahydraté : MgSO ₄ .7F	H ₂ O	1,02 g
Monohydrogénophosphate de potassium : KH ₂ I	PO ₄	0,40 g
Dihydrogénophosphate de potation : K ₂ HPO.	4	0,60 g
acide éthylène-diamine-tétraacétique – EDTA : C10H	$H_{16}N_2O_8$	0,003 g
Vitamines V7 (détail dans le tableau 13)		10 ml
		·
Trace element solution		
Produit	Quantité	
acide éthylène-diamine-tétraacétique : Na2EDTA	50,0 g	
Sulfate de zinc heptahydraté : ZnSO ₄ .7H ₂ O	2,2 g	
Chlorure de clacium dihydraté : CaCl ₂ .2H ₂ O	7,34 g	$5 \text{ am}^3 \text{ av} 5 \text{ m}^1$
Chlorure de manganèse tétrahydraté : MnCl ₂ .4H ₂ O	5,06 g	
Sulfate de fer heptahydraté : FeSO ₄ .7H ₂ O 5,0 g		5 cm ou 5 m
Molybdate d'ammonium tétrahydraté : (NH4)6M07O241,1 gSulfate de cuivre pentahydraté : CuSO4.5H2O1,57 g		
Chlorure de cobalt hexahydraté : CoCl ₂ .6H ₂ O	1,61 g	
Eau distillée	Eau distillée 1000 cm ³	
Ajuster à pH 7 avec de l'hydroxyde de potassium		
Eau		985 ml

Tableau 13 : Composition du milieu défini par Gübner (BSO) adapté à l'étude de l'eau de la nappe phréatique

Les bactéries thiosulfato-réductrices (BTR)

Les BTR sont des bactéries anaérobies. Le métabolisme énergétique de ces bactéries utilise les ions thiosulfates $(S_2O_3^{2-})$ comme accepteur terminal d'électrons et les réduisent en sulfures (S^{2-}) . Une fois rejetés par la cellule, les sulfures peuvent réagir avec des protons H⁺ présents dans le milieu pour former du sulfure d'hydrogène (H₂S). Une représentation schématique du métabolisme des BTR est présentée par la figure 28.



Figure 28 : Représentation schématique du métabolisme énergétique des BTR [62]

La présence des BTR dans le milieu naturel a déjà été mis en évidence [7] ; la recherche des BTR a été effectuée en utilisant le milieu de Magot [95] dont la composition est résumée par le tableau 13)

Produit			Quantité	
Thiosulfate	Thiosulfate de sodium pentahydraté : Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O			3,6 g
	Chlorure de potassiu	m : KCl		0,3 g
(Chlorure d'ammoniun	n : NH4Cl		0,3 g
Dihydro	génophosphate de pot	assium : KH	H_2PO_4	0,2 g
Chloru	e de calcium dihydra	té : CaCl ₂ .2	H ₂ O	0,15 g
	Oligo-éléments S	SL12		1 ml
Chlorure d	e magnésium hexahy	draté : MgC	l ₂ .6H ₂ O	2,0 g
А	cétate de sodium : Cl	H ₃ COONa		1,64 g
	Extrait de levu	ire		1,0 g
	Eau			946 ml
	Additions pos	t-autoclava	ge	
	NaHCO ₃			
	Vitamine V7			
	Produit	Quantité		
	Eau déminéralisée	1000 ml		
	Biotine	2 mg		
	p-AminoBenzoate	10 mg		1 1
	Thiamine 10 mg			4 1111
	Pantothénate	5 mg		
	Pyridoxamine	50 mg		
	Vitamine B12	20 mg		
	Nicotinate	20 mg		
	Cystéine			

Tableau 14 : Composition du milieu de Magot (BTR) adapté à l'étude de l'eau de la nappe phréatique

Les bactéries sulfato-réductrices (BSR)

Les BSR sont, pour la majorité d'entre elles, des bactéries anaérobies [63]. Le métabolisme énergétique de ces bactéries utilise principalement des sulfates (SO_4^{2-}) comme accepteur terminal d'électrons mais peut également utiliser des sulfites (SO_3^{2-}) , du soufre ou des thiosulfates $(S_2O_3^{2-})$ qui sont réduits en sulfures (S^{2-}) . Une fois rejetés par la cellule, les sulfures peuvent réagir avec des protons H⁺ présents dans le milieu (en milieu acide) pour former du sulfure d'hydrogène (H₂S).

Les bactéries sulfato-réductrices (BSR) dont la présence dans ce milieu naturel à déjà été mis en évidence [7], sont mises en cause dans la dégradation des matériaux cimentaires. La recherche des BSR a été effectuée en utilisant le milieu de Starkey [96] dont la composition est résumée par le tableau 14)

Produit		
Chlorure d'ammonium : NH ₄ Cl		
Sulfate de magnésium heptahydraté : MgSO ₄ .	7H ₂ O	2,0 g
Sulfate de sodium : Na_2SO_4		4,0 g
Solution aqueuse à 60% de lactate de sodium : C	3H5NaO3	4,5 g
Monohydrogénophosphate de potassium : K ₂ l	HPO ₄	0,5 g
Acide ascorbique : $C_6H_8O_2$		0,1 g
Extrait de levure		1,0 g
Solution d'oligo-éléments de Starkey		
Produit	Quantité	
Acide chlorhydrique : HCl 32%	53,3 ml	
Magnésie calcinée : MgO	10,75 g	
Carbonate de calcium : CaCO ₃	1,0 g	
Citrate de fer III	6,0 g	
Sulfate de zinc heptahydraté : ZnSO ₄ .7H ₂ O	1,44 g	
Sulfate de manganèse monohydraté : MnSO ₄ .H ₂ O	1,12 g	1 ml
Sulfate de cuivre pentahydraté : CuSO ₄ .5H ₂ O	0,25 g	
Sulfate de cobalt heptahydraté : CoSO ₄ .7H ₂ O	0,9 g	
Acide borique : H ₂ BO ₃	0,06 g	
Molybdate de sodium dihydraté : Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	0,06 g	
Chlorure de nickel hexahydraté : NiCl ₂ .6H ₂ O	0,10 g	
Sélénite de sodium : Na ₂ SeO ₃ 0,06		
Eau déminéralisée	500 ml	
Eau		1000 ml

Tableau 15 : Composition du milieu de Starkey (BSR) adapté à l'étude de l'eau de la nappe phréatique

Les BSR et les BTR sont des microorganismes qui se développent en absence d'oxygène (anaérobiose). L'incubation des boîtes de Pétri contenant ces deux milieux a été menée :

- en jarre anaérobie contenant des absorbeurs d'oxygène pour les essais menés au LISS,
- en étuve CO₂ pour les essais menés au laboratoire Corrodys.

Les analyses menées ont confirmé la présence des trois types de microorganismes étudiés (BSR, BTR et BSO) dans le milieu naturel.

La nappe phréatique Rhénane ne présente pas l'ensemble des conditions répertoriées dans la littérature susceptibles d'engendrer une biodétérioration des matériaux cimentaires. Toutefois, elle regroupe les éléments chimiques, dans de plus faibles concentrations, ainsi que les éléments bactériens généralement impliqués dans la biodétérioration des bétons.

2. Matériaux cimentaires

2.1. Choix des nuances cimentaires

Les nuances cimentaires utilisées sont normalisées [97-99]. Elles concernent la construction d'ouvrages dans des environnements chimiquement agressifs.

Les nuances cimentaires utilisées sont :

- un ciment Portland : CEM I 42,5 R CE CPS [12] :
 - composition : 95,5% de clinker, 4,5% de constituants secondaires
 - finesse de mouture : $3750 \text{ cm}^2/\text{g}$
 - domaines d'utilisation : ciment d'usage courant pour les bétons armés et non-armés
- un ciment de haut fourneau : CEM III/C 32,5 N CE PM-ES [12] :
 - composition : 82,2% de laitier de haut fourneau granulé, 17,8% de clinker
 - finesse de mouture : 3650 cm²/g
 - domaines d'utilisation : milieu marin, environnements chimiquement agressifs, milieux à haute teneur en sulfate, fondations de bâtiment en milieu agressif
- un ciment composé : CEM V/A (S-V) 32,5 N CE PM-ES [12] :
 - composition : 51% de clinker, 23% de laitier de haut fourneau granulé, 26% de cendres volantes siliceuses
 - finesse de mouture : $4400 \text{ cm}^2/\text{g}$
 - domaines d'utilisation : milieu marin, milieux à haute teneur en sulfate, environnements agressifs, fondations de bâtiment en milieu agressif

Le ciment Portland (CEM I) est la nuance cimentaire la plus étudiée, la mieux connue et a donc été utilisée comme référence. Les nuances de ciment de haut fourneau (CEM III) et de ciments composés (CEM V) sont préconisées pour la réalisation d'ouvrages dans des milieux chimiquement agressifs. Bien que l'eau de la nappe phréatique ne soit pas agressive selon la norme, localement les microorganismes peuvent créer des milieux chimiquement très agressifs. L'utilisation de ce type de ciment apparaît ainsi justifiée pour résister à la biodégradation.

Les procédures de vieillissement et de conservation des échantillons utilisées sont identiques :

- une température de $20^{\circ}C \pm 1^{\circ}C$
- une humidité relative supérieure à 90 %.

2.2. Procédure de préparation des échantillons

Les procédures de fabrication et de conservation des échantillons jouent un rôle important dans la constitution du réseau poreux ainsi que sur l'état de surface des échantillons. Les procédures utilisées doivent permettre la reproductibilité des caractéristiques physico-chimiques des échantillons.

Les procédures de fabrication et de conservation des éprouvettes sont basées sur la norme EN 196-1 [100]. Quelques modifications ont été apportées à la procédure de fabrication afin de la rendre utilisable pour la confection d'éprouvettes de pâte de ciment. La rhéologie* des pâtes de ciment est différente de celle des bétons et mortier, pour un même rapport Eau/Ciment (E/C) une pâte de ciment est beaucoup plus fluide qu'un mortier ou qu'un béton de E/C identique. De ce fait il est impossible d'utiliser le rapport E/C de 0,5 imposé par la norme pour la confection d'éprouvettes de mortier normalisé car avec un tel rapport E/C, une pâte de ciment est très fluide et particulièrement difficile à manipuler et à mouler (étanchéité des moules). Un rapport E/C de 0,4 a été utilisé car il autorise une hydratation complète du ciment [35] tout en offrant une rhéologie permettant une manipulation plus aisée du matériau à l'état frais. L'utilisation du même rapport E/C pour la confection des différentes éprouvettes permet de limiter l'influence de ce paramètre sur la porosité relative des différents échantillons.

Les quantités de matière utilisées par gâchée sont :

- ciment : 450g
- eau : 180g

La procédure de fabrication des éprouvettes se décompose selon les étapes suivantes :

- malaxage du mélange eau ciment pendant 30 secondes à vitesse lente (rotation 140 ± 5 tr/min, planétaire 62 ± 5 tr/min)
- raclage des parois du bol et repos 30 secondes
- malaxage 30 secondes à vitesse rapide (rotation 285 ± 10 tr/min, planétaire 125 ± 10 tr/min)
- remplissage à mi-hauteur des moules
- serrage par 60 chocs (table à chocs)
- remplissage total des moules
- serrage par 60 chocs (table à chocs)
- arasement de la face supérieure à la règle à araser
- placement des moules dans une enceinte à $20^{\circ}C \pm 1$ et HR>90%

Les éprouvettes sont moulées dans des moules métalliques de $50x50x50 \text{ mm}^3$, démoulées après 24 heures et conservées 28 jours minimum dans un environnement à une température de $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ et une humidité relative supérieure à 90%.

Les échantillons utilisés pour les essais in situ et de laboratoire sont des échantillons parallélépipédiques de 5x10x50 mm³ obtenus par sciage des éprouvettes moulées.

Découpe des échantillons

Les échantillons de départ (cube de 5x5x5 cm³) ont tout d'abord été coupés en 2 dans le sens de la hauteur (verticalement), la première moitié a été découpée dans le sens de la hauteur (verticalement), la seconde dans le sens de la largeur (horizontalement) tel que montré dans la figure 29.



Figure 29 : Orientation des découpes des échantillons

Les échantillons ont tout d'abord été découpés à l'aide d'une scie diamantée lubrifiée à l'eau.

Les échantillons sont polis à l'aide d'un papier de verre ou d'une suspension diamantée. Ce polissage permet d'éliminer les traces laissées par le sciage. Cependant, le polissage des échantillons n'élimine pas toutes les porosités ouvertes (vides d'airs).

Séchage des échantillons

Une fois les échantillons découpés et polis, le matériau est saturé d'eau car ces deux opérations nécessitent une lubrification à l'eau permettant d'éviter un échauffement de la matière et d'évacuer les particules arrachées à l'échantillon. Un séchage des échantillons doit être effectué pour pouvoir mener les essais d'absorption capillaire. Le séchage des échantillons peut être fait de trois manières différentes :

- par séchage à l'étuve,
- par séchage au dessiccateur sous atmosphère desséchante,
- par séchage sous vide.

Le séchage à l'étuve des échantillons est la méthode la plus simple à mettre en oeuvre. Cependant l'évaporation de l'eau sous l'effet de la température engendre des cristallisations secondaires liées aux composés non complètement hydratés initialement présents dans le matériau. Des essais comparatifs ont été menés sur des échantillons saturés en eau et séchés à l'air, pris comme essais de référence, et à l'étuve à 70°C. Comme montré en figure 30 pour un échantillon de CEM I, ces essais ont confirmé la présence de cristaux issus du séchage à l'étuve.



Figure 30 : Cristallisation secondaire, influence du type de séchage A et C : CEM I saturé en eau et séché à l'air B et D : CEM I saturé en eau et séché à l'étuve

Les analyses effectuées à l'aide du microscope électronique ne permettent pas d'observer de différences importantes entre les 2 échantillons à faible grandissement (figure 20 C et D). En revanche, à plus fort grandissement (figure 30 A et B), on constate que les cristaux présents à la surface de l'échantillon passé à l'étuve sont plus gros et forme une structure globalement moins poreuse que l'échantillon séché à l'air. Ce phénomène s'explique par l'apport de chaleur engendré par le chauffage à l'étuve qui favorise l'hydratation des composés non hydratés complètement. Cette méthode n'a donc pas été utilisée.

La seconde méthode consiste à placer les échantillons sous atmosphère desséchante, dans un dessiccateur contenant des gels de silice (ou silicagel) absorbant l'humidité de l'atmosphère du dessiccateur. La sécheresse de l'atmosphère entraîne l'évaporation progressive de l'eau contenue dans le réseau poreux des échantillons.

Le séchage isotherme des matériaux cimentaires a fait l'objet d'études [101] ayant pour objectif la modélisation numérique des transferts hydriques isothermes appliquée au milieux poreux très perméables tels que les bétons. Ces modélisations ont permis de définir deux phases dans le séchage isotherme des matériaux cimentaire (figure 31) :

 une première phase présentant une forte diffusion de la vapeur d'eau et de l'air sec. la pression de vapeur d'eau s'uniformise dans le matériau, l'évaporation de l'eau dans le matériau génère une surpression de vapeur d'eau limitée par la pression de vapeur saturante. La vapeur d'eau sort du matériau par diffusion et l'air sec y pénètre. - une seconde phase débute lorsque la surpression de gaz atteint le cœur du matériau et si la pression de vapeur d'eau y est uniforme. Lors de cette phase, la diffusion de l'eau liquide ne s'effectue plus que par transport Darcéen. Cette eau se déplace peu à peu vers le bord de l'échantillon où elle s'évapore. La saturation en eau liquide diminue ainsi que la surpression de gaz.



Figure 31 : Profil en coupe de l'échantillon de la pression totale des gaz dans une pâte de ciment à 0, 1, 6, 62 et 358 jours [101]

Cette modélisation montre que si, dans un premier temps, l'échantillon sèche rapidement en surface, il faut attendre plus d'un an pour avoir un échantillon de pâte de ciment sec à cœur. Cette méthode, respectueuse du matériau, ne permet pas d'obtenir des échantillons utilisables pour les essais d'absorption capillaires dans des temps raisonnables.

La technique de séchage utilisée au cours de cette étude consiste à placer les échantillons sous vide afin de favoriser l'évaporation et l'évacuation de l'eau contenue dans leur réseau poreux. Le séchage de l'échantillon s'effectue en plusieurs cycles de mise sous vide puis de détente qui « pompe » l'eau hors du matériau.

2.3. Composition chimique

Les trois pâtes de ciment ont été analysées avant immersion dans les milieux d'études. Ces analyses ont été menées avec :

- un microscope électronique à balayage (MEB) à pression contrôlée associé de la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS, microsonde électronique) afin de déterminer leur composition élémentaire,
- la diffraction des rayons X afin de déterminer la nature cristallographique des différents composants des échantillons à l'état durci.
MEB et EDS

Les échantillons ont été analysés à l'aide d'un microscope électronique à pression contrôlée Philips XL30 ESEM (Microscope Electronique à Balayage Environnemental) muni d'un module de spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS, analyse chimique élémentaire) EDAX. Ce microscope est équipé d'un canon à électrons à filament de tungstène.

Les analyses effectuées ont été menées sous une pression partielle de vapeur d'eau. L'utilisation de ce type de microscope permet de n'avoir recourt à aucune préparation des échantillons ainsi que de limiter leur déshydratation lors de l'analyse. La présence de molécules d'eau dans la chambre d'observation est également à l'origine d'un phénomène de diffusion du faisceau d'électrons et limite la résolution de l'appareil. Une pression partielle de vapeur d'eau de 1 Torr autorise donc une analyse sans préparation des échantillons tout en permettant de conserver une résolution satisfaisante au regard de la taille des éléments biologiques à observer si la tension d'accélération des électrons utilisée est suffisante.

La tension d'accélération des électrons utilisée est de 25 kV. Cette tension d'accélération permet de donner aux électrons une énergie suffisante pour limiter les phénomènes de diffusion dans la chambre d'observation. Ces phénomènes de diffusion peuvent être modélisés à l'aide des simulations de Monte Carlo. Les simulations de la figure 32 ont été menées à l'aide du logiciel Electron Flight Simulator.



Figure 32 : Diffusion des électrons sous 1 Torr (133Pa) de vapeur d'eau, simulation de Monte-Carlo A : Tension d'accélération simulée 12 kV B : Tension d'accélération simulée 25 kV

Ces simulations confirment que la tension d'accélération des électrons utilisée influence directement les phénomènes de diffusion dans la chambre d'observation du microscope soumise à une pression partielle de vapeur d'eau : l'utilisation d'une tension d'accélération élevée permet de limiter la diffusion des électrons du faisceau. Ce choix de la tension d'accélération des électrons influence également l'analyse EDS des échantillons. En effet, plus la tension d'accélération des électrons utilisée est élevée, plus la diffusion des électrons dans la matière est importante et plus l'épaisseur de matière analysée est importante. Pour mener une analyse EDS, il faut utiliser des électrons dont l'énergie est, au minimum, 2,7 fois supérieure à celle des raies caractéristiques (raies K, L ou M selon les éléments) des éléments étudiés. Dans le cas de cette étude, l'élément présentant la raie

d'énergie la plus élevée et le titane avec une raie Ka d'énergie 4,505 keV, permettant l'utilisation d'une tension d'accélération de 12 kV [102]. La figure 33 représente les simulations de la diffusion des électrons dans des matrices compactes et plane, polies de Portlandite, de tobermorite et de carbonate de calcium pour des tensions d'électrons de 25 kV et 12 kV. Ces simulations de Monte-Carlo ont été menées à l'aide du logiciel CASINO [103]. Elles simulent la trajectoire de 5000 électrons regroupés dans un faisceau de 1000 nanomètres de diamètre et accélérés avec des tensions de 12kV et 25kV.



Figure 33 : Simulation de Monte-Carlo de la diffusion des électrons dans des matrices de CaCO3, Ca(OH), et de tobermorite

Le choix des tensions d'accélération des électrons utilisées lors des analyses EDS des échantillons doit donc être un compromis visant à minimiser la diffusion des électrons dans la chambre d'observation ainsi que dans la matière.

Le module EDS permet d'effectuer une analyse élémentaire des échantillons observés. Ces analyses permettent, par exemple, de rechercher la présence de soufre dans les échantillons, élément chimique pouvant provenir de l'attaque du matériau par de l'acide sulfurique. Lorsque les observations sont effectuées sous vide poussé (10⁻⁵ mbar ou 10⁻³ Pa, mode de fonctionnement High Vacuum) et que l'échantillon est homogène, compact, plan, poli et conducteur, il est possible d'effectuer des analyses élémentaires semi

quantitatives (méthode de calcul du type ZAF ou $\varphi \rho Z$). L'observation et l'analyse d'échantillons de béton biodégradés ou non se font préférentiellement sous pression partielle de vapeur d'eau (Low Vacuum, pression contrôlée ou ESEM) afin de limiter les risques d'artéfacts liés à la préparation des échantillons. Dans ce cas, l'EDS est toujours utilisable pour déterminer quels éléments entrent dans la composition de la surface mais la quantification de ces éléments manque de précision.

Les figures 34, 36 et 38 présentent respectivement les pâtes de ciment de CEM I, CEM III et CEM V polies successivement au papier abrasif de grade 180, 320, 600, 1000, 2400 et 4000 puis polies à l'aide de deux suspensions diamantées dont la tailles des particules sont de 1 μ m et 0,25 μ m.

<u>Echantillons de CEM I</u>



Figure 34 : CEM I 42,5 R CE CPS Image MEB de contraste chimique, matériaux polis ¼µm et analyse EDS

Les résultats de l'analyse EDS des pâtes de ciment de base cimentaire CEM I (figure 34) montrent la prédominance du calcium et du silicium et la présence de sodium, magnésium, d'aluminium, de soufre et de fer.



L'identification des pics de diffraction des rayons X en incidence rasante (figure 35) montre la présence de Portlandite, d'ettringite, de tobermorite et de gypse qui correspondent aux phases normalement présentes dans un matériau cimentaire sain de base CEM I.

<u>Echantillons de CEM III</u>



Figure 36 : CEM III/C 32,5 CE PM-ES Image MEB de contraste chimique, matériaux polis ¼µm et analyse EDS

Les résultats de l'analyse EDS des pâtes de ciment de base cimentaire CEM III (figure 36) montrent la prédominance du calcium et du silicium et les présences de magnésium et d'aluminium, plus marquées que pour le CEM I, de soufre, de titane et de fer.



Figure 37 : CEM III/C 32,5 CE PM-ES, Spectre de diffraction des rayons X

L'identification des pics de diffraction des rayons X en incidence rasante (figure 37) montre la présence de Portlandite, de silicate de calcium, d'alumino-silicate de calcium, d'ettringite et de tobermorite et de calcite pouvant résulter d'une légère carbonatation de la surface des échantillons.

Echantillon de CEM V



Figure 38 : CEM V/A (S-V) 32,5 N CE PM-ES Image MEB de contraste chimique, matériaux polis ¼µm et analyse EDS

Les résultats de l'analyse EDS des pâtes de ciment de base cimentaire CEM V (figure 38) montrent la prédominance du calcium, d'un pic de silicium plus marqué que pour les autres nuances cimentaires du à la présence de fumée de silice entrant dans la composition de ce ciment. Les présences de magnésium, d'aluminium, de soufre, de potassium de titane et de fer sont à noter.



Figure 39 : CEM V/A (S-V) 32,5 N CE PM-ES, Spectre de diffraction des rayons X

L'identification des pics de diffraction des rayons X en incidence rasante (figure 39) montre la présence de Portlandite, d'ettringite, de gypse, de quartz (fumée de silice) de tobermorite et de calcite pouvant résulter d'une légère carbonatation de la surface des échantillons.

2.4. Caractérisation de la porosité des échantillons

L'étude de la porosité des échantillons de pâtes de ciment a été menée à l'aide de 2 techniques :

- les mesures d'absorption capillaire. Cette méthode permet de caractériser le réseau capillaire des échantillons (importance, connectivité, tortuosité).
- la porosimétrie par intrusion de mercure. Cette méthode permet de caractériser l'ensemble du réseau poreux par les rayons d'accès aux pores.

2.4.1. Mesure d'absorption capillaire

Ces essais consistent à placer la face inférieure d'un échantillon au contact d'un liquide et de suivre, en fonction du temps, l'évolution de la frange de montée capillaire et de la prise de masse.

Les phénomènes de transfert et de diffusion des liquides dans les matériaux cimentaires sont liés à la géométrie du réseau poreux :

- au taux de porosité totale du matériaux (prise de masse),
- à la connectivité et à la tortuosité des capillaires (prise de masse et montée capillaire)

Cet essai permet également de mettre en évidence les peaux des échantillons. Cette peau correspond à une différence de porosité entre la zone superficielle et le cœur du matériau : lors des essais d'imbibition capillaire une différence de vitesse de montée capillaire entre la peau et le cœur des échantillons peut permettre de mesurer l'épaisseur de celle-ci.

<u>Principe de l'essai</u>

Les essais de mesure d'absorption capillaire sont basés sur les notions de tensions superficielles de fluides non miscibles et de capillarité.

Tension superficielle – Tension interfaciale

Lorsque deux fluides sont en contact, la surface de contact entre ces deux phases (ou interface) se comporte comme une membrane élastique tendue uniformément. La tension appliquée sur cette interface est généralement appelée tension de surface ou tension interfaciale. Dans le cas d'un fluide en contact avec de l'air, on parle alors de tension superficielle.

Dans le liquide, les molécules ont tendance à limiter leur énergie en interagissant avec les autres molécules de son environnement. Cette molécule est soumise à des forces de cohésion de type Van der Waals dans toutes les directions. Cependant, à l'interface entre liquide et gaz, ces molécules sont plus fortement attirées par la phase liquide (la plus dense) que par la phase gazeuse (la moins dense), cette attraction s'oppose à l'augmentation de la surface de contact entre les deux phases (figure 40).



Figure 40 : Force de cohésion dans un liquide et à l'interface liquide – gaz (d'après [104])

L'énergie de surface, notée γ et exprimée soit en J.m⁻² soit en N.m⁻¹, permet de relier (équation 18), dans des conditions isothermes, l'accroissement d'aire d \boldsymbol{a} de la surface de contact à l'accroissement d'énergie d \boldsymbol{w} nécessaire à cet accroissement : $d\boldsymbol{w}=\gamma$. $d\boldsymbol{a}$ (18)

Dans le cas de deux phases non miscibles, la tension de surface est positive car l'accroissement de la surface de contact entre les deux phases nécessite de l'énergie. A l'inverse, lorsque la tension de surface est négative, la surface de contact tend à augmenter jusqu'au mélange des deux phases en présence, ce sont des phases miscibles.

Le tableau 16 regroupe quelques valeurs de tensions superficielles (en contact avec l'air).

Liquide	Ethanol	Ea	u	Mercure
Température [°C]	20	20	100	20
Tension superficielle $\gamma [10^{-3} \text{ N.m}^{-1}]$	23	71,99	58	485

Tableau 16 : Exemples de tensions superficielles (d'après [105] et [104])

La tension superficielle diminue avec la température et est sensible à l'adjonction, dans la phase liquide, de produits solubles.

Pression capillaire

Lorsqu'un capillaire est plongé partiellement dans un réservoir d'eau, on observe la formation d'un ménisque : l'interface entre la phase liquide et la phase gazeuse. Ce ménisque se situe à une altitude dépendante du diamètre du capillaire. La forme du ménisque (courbure) est liée à la différence de pression s'exerçant de part et d'autre de l'interface. Cette différence de pression est appelée pression capillaire telle qu'exprimée par l'équation (19) :

avec :

$$P_c = P_g - P_l$$
 (19)

$$P_c = pression capillaire [Pa]$$

 $P_c = pression dans le gaz [Pa]$

P_g = pression dans le gaz [Pa]
P₁ = pression dans le liquide [Pa]

Dans le cas d'un capillaire de rayon r plongé dans un liquide mouillant et au contact d'un gaz, la pression capillaire Pc peut être déterminée à l'aide de l'équation de Laplace [106] en fonction des rayons de courbure R_1 et R_2 du ménisque et de la tension superficielle γ du fluide (20) :

$$Pc = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) \quad (20)$$

La figure 41 présente le cas d'un tube cylindrique de diamètre r.



Figure 41 : Forces appliquées sur un ménisque dans un capillaire, définition des angles et rayons, d'après [104]

Si d est petit, le ménisque est quasi sphérique et les 2 rayons de courbure de la surface sont de même valeur et égaux à R. Dans le cas d'un tube cylindrique, ce rayon de courbure peut s'exprimer à l'aide de l'angle de contact α entre le solide et le liquide et du rayon du capillaire (21) :

$$R=r/cos(\alpha)$$
 (21)

En tenant compte des caractéristiques géométriques du cas considéré, l'équation de Laplace (22) devient :

$$Pc = \frac{2\gamma}{r}\cos(\alpha) \quad (22)$$

La montée du liquide dans le capillaire ne peut être expliquée que par une pression sous le ménisque inférieure à la pression atmosphérique. Il existe alors un gradient de pression jusqu'à la surface libre du fluide. On peut donc déterminer la pression capillaire en fonction de la hauteur de colonne d'eau dans le tube (23) :

$$Pc = P_0 - P_1 = \Delta \rho gh \quad (23)$$

avec :

- $\Delta \rho$ = différence de masse volumique entre la phase liquide et la phase gazeuse [kg/m³]

- g = accélération de la pesanteur [9,81 m.s⁻²]

h = hauteur de colonne d'eau entre le ménisque et la surface libre du liquide [m]

La combinaison de l'équation de Laplace pour un tube cylindrique de faible diamètre (équation 20) et de l'équation (23) permet d'établir la loi de Jurin (équation 24) qui détermine la hauteur h atteinte par le ménisque en fonction du rayon r du capillaire et qui montre que cette hauteur h est inversement proportionnelle au rayon du capillaire :

$$h = \frac{2 \cdot \gamma \cdot \cos(\alpha)}{r \cdot \Delta \rho \cdot g} \quad (24)$$

Vitesse de déplacement du fluide – volume de liquide ayant pénétré dans le milieu poreux

L'imbibition capillaire caractérise le déplacement des fluides dans l'échantillon et plus particulièrement, le remplacement du fluide le moins mouillant par le fluide le plus mouillant sans action extérieure. A l'inverse, le remplacement du fluide le plus mouillant pas le fluide le moins mouillant est appelé drainage.

A l'équilibre et à l'interface liquide – gaz, la pression dans le liquide est inférieure à celle dans le gaz (pression atmosphérique). Cet équilibre est atteint pour une certaine valeur de h définie par la loi de Jurin (équation 24). Lorsqu'un capillaire est plongé dans un réservoir contenant un liquide, l'équilibre n'est pas atteint immédiatement. Cet intervalle de temps entre l'immersion de la partie inférieure du capillaire et l'établissement de l'équilibre correspond à la phase de décroissance de la pression s'appliquant à l'interface et donc à la pénétration du liquide dans le capillaire.

La vitesse d'écoulement du fluide dans le capillaire dépend du gradient de pression : si l'on nomme x la distance parcourue par le fluide dans le capillaire : quand x augmente, le gradient $\Delta P/\Delta x \approx Pc/x$ diminue.

La répartition des vitesses d'écoulement dans le tube présente un minimum quasinul contre la paroi du tube et maximale au centre. Cette vitesse maximale, proportionnelle au carré du rayon de la conduite, est donnée par la loi de Poiseuille [107] (25) :

$$v_{\rm max} = \frac{dP}{dx} \frac{r^2}{4n} \quad (25)$$

avec η = viscosité dynamique du fluide [Pa.s=kg.m⁻¹.s⁻¹].

Le débit dans la conduite suit également la loi de Poiseuille tel que (26) :

$$Q = \frac{\pi \cdot Pc \cdot r^4}{8 \cdot \eta \cdot x} \quad (26)$$

Ce débit peut, dans les conditions explicitées par la figure 41 et pour un tube de faible diamètre, s'exprimer sous la forme (27) :

$$Q = \frac{\pi \cdot \gamma \cdot \cos(\alpha) \cdot \gamma^3}{4 \cdot \eta \cdot x} \quad (27)$$

Le débit de fluide dans la conduite peut également s'exprimer sous la forme d'une augmentation du volume de fluide ayant pénétré dans la conduite par unité de temps. Or le volume de fluide ayant pénétré dans la conduite est égal à la section de la conduite (πr^2) que multiplie la distance x que le fluide a parcouru dans le tube $(V = \pi r^2 x)$. On en déduit alors l'expression du débit Q (28) :

$$Q = \frac{dV}{dt} = \pi \cdot r^2 \cdot \frac{dx}{dt} \quad (28)$$

On peut alors, par combinaison des équations (27) et (28) établir l'équation différentielle (29) permettant, après résolution, d'établir l'équation de Washburn (équation

30) [108] qui permet de déterminer la position du ménisque dans la conduite en fonction du temps.

$$x \cdot \frac{dx}{dt} = \frac{\gamma \cdot \cos(\alpha) \cdot r}{4 \cdot \eta}$$
(29)
$$x = \sqrt{t \cdot \frac{r \cdot \gamma \cdot \cos(\alpha)}{2 \cdot \eta}}$$
(30)

L'équation de Washburn montre donc que la position du ménisque dans le capillaire dépend de la racine carrée du rayon du capillaire et est fonction de la racine carrée du temps. Cette équation permet également de déterminer le volume de fluide ayant pénétré dans le capillaire en fonction du temps tel que (31) :

$$V = \pi \cdot r^2 \sqrt{t \cdot \frac{r \cdot \gamma \cdot \cos(\alpha)}{2 \cdot \eta}} \quad (31)$$

L'étude de l'imbibition capillaire des échantillons (mesure d'absorption capillaire) est menée en suivant deux grandeurs :

- la hauteur de la frange capillaire correspondant à la distance verticale moyenne parcourue par le fluide dans le réseau poreux de l'échantillon,
- la prise de masse de l'échantillon qui correspond à la masse et donc au volume d'eau ayant pénétré dans l'échantillon.

La figure 42-A présente la courbe théorique d'imbibition d'un échantillon homogène, la figure 42-B présente la courbe d'un échantillon lité (constitué de plusieurs couches).



Sur ces deux courbes les notations utilisées sont :

- dw/S : variation de poids par unité de surface d'imbibition, exprimée en g/cm²
- \sqrt{t} : racine carrée du temps exprimée en h^{-1/2}
- X : hauteur de frange capillaire exprimée en cm
- Nt : porosité totale de l'échantillon
- N : porosité correspondant au changement de pente de la courbe

Les courbes en trait plein représentent la prise de masse normalisée par rapport à la surface d'imbibition, les courbent en trait mixte représente la montée de la frange capillaire.

Lorsque l'échantillon est homogène (figure 42-A), la courbe d'imbibition peut se dissocier en deux parties : avant et après que la frange capillaire ait atteint le sommet de l'échantillon. La limite entre ces deux parties correspond au changement de pente de la courbe (ordonnée marquée par la ligne pointillée repérée N). La première partie de la courbe (dw/s=A \sqrt{t}) correspond à la saturation des capillaires librement interconnectée. Plus la pente de la droite A est faible, plus le réseau capillaire présente des dimensions de seuils d'accès élevés et/ou plus la tortuosité est élevée. La seconde partie de la courbe (dw/s=A' \sqrt{t}) représente la saturation des porosités piégées, plus lente que la précédente. Cette saturation est contrôlée par les phénomènes de diffusion.

Lorsque l'échantillon est lité (figure 42-B), les différentes couches perturbent l'imbibition, ce qui se caractérise par des ruptures de pente des courbes de montée de frange capillaire et de prise de masse.

Protocole expérimental

Pour obtenir des résultats cohérents, il faut :

- sécher les échantillons avant les mesures d'absorption capillaire,
- limiter l'évaporation de l'eau ayant investi le réseau poreux des échantillons.
 Pour ce faire les essais sont menés dans des bacs étanches fermés hermétiquement à température constante (20°C).

Les mesures d'absorption capillaire font l'objet de la norme EN 480-5 [109]. Cette norme spécifie que les échantillons doivent reposer sur un dispositif permettant à l'eau d'accéder librement à l'ensemble de leur surface inférieure (barre ou cheville) et que le niveau d'eau doit être maintenu pendant tout l'essai entre 2 et 4 millimètres au dessus de la base de l'échantillon. Cette dernière recommandation limite la méthode quant à l'évaluation de l'épaisseur de la peau des échantillons. En effet, pour évaluer correctement ce phénomène, il faut que la seule surface inférieure de l'échantillon soit en contact avec le liquide. Une évolution de la méthode normalisée à été proposée par Louis Delmas [38] qui permet d'assurer un apport permanent en eau à la seule surface inférieure.

Cette technique consiste à déposer l'échantillon sur un textile drainant (géotextile) dont les extrémités plongent dans l'eau (Figure 43). Ce textile est placé sur un support rigide qui permet de contrôler l'apport d'eau à la base de l'échantillon. Les échantillons ont toujours de l'eau à disposition et ne sont pas tributaires de l'évolution du niveau d'eau dans le bac.



Figure 43 : Essai d'absorption capillaire, méthode de Delmas, d'après [38]

Mode expérimental

L'essai se déroule dans un bac en plastique contenant environ 5 centimètres d'eau. Le textile utilisé est saturé en eau et placé sur des supports rigides en PVC permettant aux deux extrémités du textile de plonger dans l'eau.

Les échantillons sont pesés à l'état sec, avant le début de l'essai (masse de référence pour la détermination de la courbe de prise de masse). A l'instant t=0, les échantillons sont placés sur le géotextile.

A intervalles de temps définis, on procède au relevé de la frange capillaire et à la mesure de la masse de l'échantillon en cours d'imbibition. Le relevé de la hauteur de la frange capillaire est effectué à l'aide d'un réglet métallique plat avec une précision de 0,5 millimètres sur 8 points de l'éprouvette perpendiculairement à la surface d'imbibition : sur les arêtes et au centre des faces. La pesée des échantillons s'effectue sur une balance de précision 10⁻⁴ grammes. Lorsqu'un échantillon est sorti du bac d'essai, il reste généralement une goutte d'eau n'ayant pas investi le réseau poreux sous l'échantillon. Si l'échantillon était placé directement sur la balance, cette goutte (de volume et donc de masse variable selon les échantillons) serait prise en compte lors de la pesée. C'est pourquoi une éponge saturée en eau est placée sur la balance pour permettre une pesée dans de bonnes conditions en suivant les étapes :

- on place l'échantillon sur l'éponge et on relève les hauteurs de la frange capillaire,
- on tare la balance (remise à 0),
- lecture, en négatif, de la masse de l'échantillon imprégné lorsque l'échantillon est retiré de la balance.

Cette méthode permet ainsi de retenir la goutte d'eau parasite et la phase pesée permet d'entreposer l'échantillon sur la balance pour effectuer le relevé de la frange capillaire tout en poursuivant le processus d'imbibition et donc sans risquer le moindre dessèchement.

2.4.2. Porosimétrie par intrusion de mercure

Principe de l'essai

Le principe de la porosimétrie par intrusion de mercure se base sur l'équation de Young [110] (Equation 32) et sur la loi de pression capillaire de Laplace sous sa forme générale [106] (Equation 20) qui définissent les angles de contact entre trois phases non miscibles (figure 44).

$$\gamma_{\rm lg} \cos \alpha = \gamma_{\rm sg} - \gamma_{\rm sl} \quad (32)$$

avec :

- γ_{lg} = tension interfaciale liquide gaz [N.m⁻¹]
- γ_{sg} = tension interfaciale solide gaz [N.m⁻¹]
- γ_{sl} = tension interfaciale solide liquide [N.m⁻¹]
- α = angles de contact entre le solide et le liquide exprimés en degré



Figure 44 : Equilibre des forces à l'équilibre de tensions inter faciales d'après [104]

La loi de Laplace exprime l'équilibre mécanique d'interfaces liquide/fluide [105]. Ces interfaces étant courbées, l'équilibre mécanique n'est possible que s'il existe un saut de pression lorsque l'on passe d'une phase à l'autre. Cette loi (équation 33), est initialement établie pour une surface sphérique :

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{R} \quad (33)$$

avec :

- ΔP = variation de pression entre les deux phases [Pa]
- γ = tension de surface [N.m⁻¹]
- R = rayon de courbure de l'interface [m]
- le facteur 2 est lié au fait qu'une sphère présente 2 courbures (par rapport à ses parallèles et à ses méridiens)

Elle peut être généralisée pour une surface régulière quelconque. La courbure de telles surfaces peut alors être en tout point décomposée en 2 courbures principales dont les rayons sont R_1 et R_2 , on obtient alors l'expression (34) :

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) \quad (34)$$

avec :

- ΔP = variation de pression entre les deux phases [Pa]
- γ = tension de surface [N.m⁻¹]
- R1 R2 = rayons de courbure de l'interface [m]

Ces deux lois permettent d'établir la relation (35) : lorsque l'on injecte un fluide non mouillant dans un pore de diamètre d (ou le rayon r), la pression P qui doit être appliquée est inversement proportionnelle à r soit,

$$Pc = \frac{2\gamma}{r} \cos \alpha \quad (35)$$

avec :

- γ = tension interfaciale liquide gaz [N.m⁻¹], énergie de surface du fluide
- *r* le rayon du pore
- *Pc* la pression capillaire
- α l'angle de contact entre le solide et le liquide exprimé en degré

L'essai de porosimétrie par intrusion de mercure consiste à injecter le mercure à une pression donnée dans une enceinte contenant l'échantillon et dégazée à 2.10^{-2} Torr ($\approx 2,66$ Pa). Dans ces conditions de pression, le mercure liquide et la vapeur de mercure sont en équilibre et il est possible de définir :

- un fluide mouillant : la vapeur de mercure,
- un fluide non mouillant : le mercure liquide.

Lors du début de l'injection dans l'enceinte, le mercure commence par se vaporiser et les porosités de l'échantillon sont saturées de vapeur de mercure. Etant le fluide non mouillant, le mercure liquide ne peut quant à lui investir les capillaires fins que si une force extérieure lui est appliquée.

Dans un capillaire, l'équilibre entre le mercure liquide et gazeux permet de définir la pression capillaire comme la différence entre la pression du liquide (fluide non mouillant, (36)) et celle du gaz (liquide mouillant (37)) :

$$Pc = P_{Hg} - P_{vap}$$
 (36) $\rightarrow P_{Hg} - P_{vap} = \frac{2\gamma}{r} \cos \alpha$ (37)

avec :

- *Pc* la pression capillaire
- P_{Hg} la pression appliquée sur le mercure
- P_{vap} la pression de vapeur saturante
- γ = tension interfaciale liquide gaz [N.m⁻¹], énergie de surface du fluide

La pression de la vapeur de mercure dans l'enceinte ne peut pas dépasser la pression de vapeur saturante (2.10⁻³ Torr soit 0,266 Pa à 25°C), cette pression très faible peut permettre de simplifier l'équation précédente :

$$Pc = P_{Hg}$$
 (38) $\rightarrow P_{Hg} = \frac{2\gamma}{r} \cos \alpha$ (39)

L'angle de raccordement α entre la vapeur de mercure et le mercure liquide au contact d'un grain minéral est compris entre 139° et 141°. Pour simplifier la méthode, cet angle est généralement ramené à 140°.

A 25°C, la tension superficielle du mercure est de 0,486 N.m⁻¹, ce qui permet de déterminer le rayon d'accès des porosités envahies par le mercure en fonction de la pression (40) :

$$r = 7,5/P$$
 (40)

avec :

- r : rayon d'accès des porosités [μm]

- P : pression appliquée au fluide [bar]

Pour chaque pression appliquée au mercure, on mesure le volume de fluide ayant investi le réseau poreux de l'échantillon. L'ensemble de ces mesures permet alors de déterminer une distribution de tailles d'accès aux pores.

Limites de la méthode

L'analyse des résultats obtenus par porosimétrie par intrusion de mercure doit prendre en compte certaines limites imposées par le principe même de cette technique. Ces limites concernent principalement :

- la représentativité du volume de l'échantillon analysé (cylindrique de diamètre 20 millimètres et de 10 millimètres) par rapport au volume total du matériau à caractériser (cube de 50 millimètres de coté),
- la géométrie des pores.

L'essai de PIM enregistre l'envahissement de la structure poreuse de l'échantillon par le mercure en fonction de la pression appliquée. Les résultats de cet essai ne permettent pas de déterminer une distribution de tailles des pores mais une distribution des diamètres d'accès aux porosités. La distribution obtenue par PIM n'est donc pas identique à celles que l'on pourrait obtenir avec d'autres méthodes d'étude de la porosité. Diamond [111] a mis en évidence la différence des distributions obtenues par PIM et par analyse d'image (figure 45).



Figure 45 : Comparaison des distributions des tailles de pores obtenues par PIM et par analyse d'images d'une pâte de ciment à 28 jours (E/C=0,4) [111]

Cette courbe montre, par exemple, que le volume occupé par les pores de diamètres supérieurs à 1 μ m représente :

- environ 0,01 cm³ par gramme d'échantillon lorsque la mesure est effectuée en porosimétrie par intrusion de mercure,
- environ 0,045 cm³ par gramme d'échantillon lorsque la mesure est effectuée en analyse d'image MEB.

L'influence de la géométrie des pores peut s'expliquer à l'aide des deux configurations de porosité présentées en figure 46 et qui sont constituées de deux distributions de tailles de pores identiques.



Figure 46 : Influence du positionnement des pores sur les résultats de la PIM d'après [111] ($\alpha = \gamma$ et $\beta = \delta$)

Dans la configuration (A), les résultats obtenus par PIM montrent la présence de 2 diamètres d'accès (α et β) correspondant à 2 pressions d'injection (P₁ et P₂), rendant ainsi compte de la réalité de la géométrie de la structure poreuse. Dans la configuration B, pour pénétrer dans la cavité de diamètre δ , le mercure doit tout d'abord franchir le tube de diamètre γ , ce qui n'est possible qu'une fois la pression P₂ atteinte. Les résultats de la PIM ne montrent alors qu'un unique rayon d'accès (γ) ne rendant ainsi pas compte de la réalité de la géométrie de la structure poreuse.

Enfin, la PIM met en jeu des pressions importantes qui, théoriquement, s'équilibrent instantanément. On constate cependant que la mise en place de cet équilibre n'est pas instantanée du fait du freinage du mercure lors de sa progression dans le réseau poreux de l'échantillon. Ce retard d'établissement de l'équilibre des pressions engendre des sollicitations mécaniques qui peuvent déformer et modifier la structure poreuse de l'échantillon.

Cet essai ne permet donc pas de rendre compte de la réalité complète de la géométrie de la porosité des échantillons mais permet de caractériser les rayons principaux d'accès aux pores ainsi que les porosités totale, libre et piégée. Lorsqu'il est pratiqué en méthode comparative il permet de suivre l'évolution du réseau poreux en fonction du vieillissement.

Protocole expérimental

La porosité des échantillons a été mesurée par Porosimétrie par Intrusion de Mercure (PIM) au laboratoire Centre de Géochimie de la Surface à l'Ecole Observatoire des Sciences de la Terre.

L'essai de porosimétrie par intrusion de mercure se déroule en trois phases [104] :

- 1. Phase de pénétration du mercure (repère A sur la figure 47). Lors de cette phase, la pression appliquée au mercure liquide est peu à peu augmentée. Le mercure pénètre dans l'échantillon et absorbe la vapeur de mercure, les pores dont l'accès est le plus grand sont envahis en premier.
- 2. Phase de retrait du mercure (repère B sur la figure 47). La pression diminue entraînant un retrait du mercure liquide qui est remplacé par de la vapeur de mercure, ce retrait a tout d'abord lieu dans les pores les plus petits.

Cette phase de l'essai de PIM permet de mettre en évidence ce qu'on appelle la porosité piégée. Le piégeage du mercure dépend :

- des propriétés propres au mercure
- de la géométrie des porosités.

Lorsque la pression appliquée au mercure baisse, si la loi de Laplace est vérifiée et pour une pression P_{Hg} appliquée, le mercure liquide se retire de tous les pores de rayon (41) :

$$r < 2\gamma \cos \alpha / P_{Hg} \quad (41)$$

Tant que le rayon de courbure de l'interface liquide – vapeur est inférieur au rayon d'accès du capillaire, la loi de Laplace est vérifiée et le liquide s'écoule. Quand le rayon de l'interface liquide – vapeur dépasse le rayon d'accès au pore, le mercure se rompt et des gouttelettes se forment en conservant une pression élevée et se retrouvent piégées au sein du réseau poreux de l'échantillon. Ce piégeage est lié à quatre facteurs :

- la juxtaposition d'étranglements et d'évasements et le rapport de leur taille (considéré comme le facteur dominant),
- le nombre de coordinations entre pores, plus le nombre d'accès à un pore est élevé, plus le piégeage du mercure sera limité et retardé,
- l'homogénéité de la répartition des pores,
- l'état de surface des pores, la rugosité accentue le phénomène de piégeage.
- 3. Phase de pénétration du mercure (repère C sur la figure 47). Cette nouvelle phase de pénétration du mercure débute alors que la porosité piégée est toujours envahie de mercure, ce qui fait apparaître un phénomène d'hystérésis sur la courbe.

La figure 47 représente l'évolution de l'essai de porosimétrie par intrusion de mercure. N_{Hg} représente la porosité totale de l'échantillon, N_{HgL} sa porosité libre et N_{HgP} sa porosité piégée.



Figure 47 : Courbe résultat de l'essai de porosimétrie par intrusion de mercure Mortier normalisé de base cimentaire CEM I, porosité de peau

L'appareil de porosimétrie utilisé pendant ces essais est un Micromeritics PoreSizer $9320^{\text{\ensuremath{\mathbb{R}}}}$ permettant d'accéder à des pores dont le rayon est compris entre 300 µm et 0,0036 µm correspondant à des pressions d'injection variant de 0,001 à 207 MPa.

Les échantillons utilisés lors des essais de PIM sont des échantillons de pâte de ciment cylindriques de diamètre 20 mm et de hauteur 10 mm. Les échantillons sont prélevés au centre des cubes de pâte de ciment de 50 mm de coté (E/C 0,4 ; vieillissement 28 jours).

Les essais de porosimétrie par intrusion de mercure se déroulent en deux étapes :

- l'étape « manuelle » ou basse pression pour des pressions variant de 0,001 à 0,150 MPa,
- l'étape dite « automatique » pour les pressions comprises entre 0,150 et 207 MPa.

L'échantillon est tout d'abord placé dans le pénétromètre qui est constitué d'un cylindre en verre contenant l'échantillon et relié à un tube métallique contenant la réserve de mercure. L'ensemble est pesé puis placé dans l'unité basse pression avant d'y être dégazé jusqu'à un vide de 50 μ m Hg (environ 6,7 Pa). La cellule d'injection est remplie de mercure et le vide est ramené à 0,001 MPa (pression initiale de mesure). Ce vide est progressivement cassé par palier 0,001 MPa puis de 0,01 MPa permettant d'arriver aux deux mesures finales faites à 0,12 et 0,15 MPa. Cette étape basse pression permet d'accéder aux pores compris entre 300 et 7,5 μ m de rayon d'accès (macroporosité). Enfin, le pénétromètre est placé dans l'unité haute pression qui permet d'atteindre une pression maximale de 207 MPa et ainsi d'accéder aux pores ayant un rayon 0,0036 μ m (microporosité).

2.4.3. Caractérisation des échantillons

Imbibition capillaire

Les résultats présentés ici sont les résultats normalisés par rapport à la surface d'imbibition et à la masse des échantillons.

Les caractéristiques géométriques et les masses initiales des échantillons utilisées pour les essais d'imbibitions capillaires sont regroupées dans le tableau 17.

Echantillon		Surface d'imbibition	Masse initiale	Hauteur movenne			
		[mm ²]	[g]	[mm]			
	Vertical 1	5,91	48,7198	49,875			
- M	Vertical 2	5,10	47,3063	50			
CE	Horizontal haut	10,76	41,8630	22,25			
Ŭ	Horizontal bas	11,19	42,8304	20,25			
Π	Vertical 1	6,01	44,7432	50			
ΊI	Vertical 2	5,28	40,7079	50			
EN	Horizontal haut	10,01	38,9733	24,25			
0	Horizontal bas	9,71	34,8694	20,75			
1	Vertical 1	3,53	27,4984	50,75			
1	Vertical 2	4,81	40,3564	50			
EN	Horizontal haut	11,59	45,8812	24,75			
	Horizontal bas	11,34	42,0599	22,125			

Tableau 17 : Caractéristiques des échantillons utilisés pour les essais d'imbibition capillaire

En considérant les masses volumiques apparentes du cœur des échantillons obtenues à l'aide des essais de porosimétrie par intrusion de mercure, on peut déterminer le volume théorique des échantillons à partir des mesures de masse :

- la masse volumique de la pâte de ciment de CEM I est de 1,9352 g/ml, on en déduit un volume total de 93,38 ml,
- la masse volumique de la pâte de ciment de CEM V est de 1,9281 g/ml, on en déduit un volume total de 82,62 ml,
- la masse volumique de la pâte de ciment de CEM I est de 1,8525 g/ml, on en déduit un volume total de 83,92 ml,

Les différences de volume entre les différents échantillons sont liées aux pertes de matière dues au sciage et au polissage des échantillons.

Sur les différents graphiques présentés ci-après, les ruptures de tendance (figure 48 par exemple autour de 50 min^{1/2} pour l'échantillon vertical 2 de CEM1, zone entourée) sont dues aux évaporations lors des ouvertures du bac d'essai.

Prise de masse

Les figures 48,49 et 50 présentent respectivement les prises de masse pour les échantillons de CEM I, CEM III et CEM V en fonction de la racine carrée du temps (les graphiques en grand format sont présentés en annexe). Ces résultats sont présentés bruts (courbe de gauche) et normalisés par rapport à la masse initiale des différents échantillons.



Sur chaque graphique, il y a quatre courbes correspondant aux quatre échantillons découpés à partir d'un cube de chacune des nuances cimentaires (figure 51).

Figure 49 : Essais d'imbibition capillaire – prise de masse des échantillons de CEM III



Figure 50 : Essais d'imbibition capillaire – prise de masse des échantillons de CEM V

On constate que pour l'ensemble des échantillons d'une même nuance cimentaire, les prises de masse ramenées aux masses initiales respectives des échantillons tendent vers une même asymptote. La porosité totale accessible mesurée est donc la même pour les différentes parties d'un échantillon découpé quelle que soit leur orientation. Cette asymptote correspond à :

- environ 16% de la masse initiale des échantillons pour les échantillons de CEM
 I. La prise de masse totale mesurée est de 28,9g d'eau et de 28,91g d'eau calculée en considérant la masse volumique déterminée par PIM. On en déduit la porosité totale de l'échantillon à l'aide du volume de l'échantillon :
 - calculée à partir de la prise de masse mesurée : 30,95 %
 - calculée à partir de la prise de masse calculée : 30,96 %
- environ 22% de la masse initiale des échantillons pour les échantillons de CEM III. La prise de masse totale mesurée est de 32,02g d'eau et de 35,05g d'eau calculée en considérant la masse volumique déterminée par PIM. Soit une porosité totale :
 - calculée à partir de la prise de masse mesurée : 38,75 %
 - calculée à partir de la prise de masse calculée : 42,42 %
- environ 21% de la masse initiale des échantillons pour les échantillons de CEM
 V. La prise de masse totale mesurée est de 32,72g d'eau et de 27,68g d'eau calculée en considérant la masse volumique déterminée par PIM. Soit une porosité totale :
 - calculée à partir de la prise de masse mesurée : 38,98 %
 - calculée à partir de la prise de masse calculée : 32,98 %

On constate que les pâtes de ciment de CEM I sont moins poreuses (30,95%) que celles confectionnées avec les deux autres nuances cimentaires (38,75% pour les CEM III et 38,98% pour le CEM V).

L'orientation des échantillons découpés est rappelée par la figure 51. Les échantillons horizontaux haut sont les seuls dont la surface d'imbibition est une surface sciée (cœur) et non une surface de peau. Pour chacune des nuances cimentaires, ces échantillons montrent des prises de masse plus rapides que les autres échantillons. Les échantillons dont la surface d'imbibition est une surface de peau montrent, quant à eux, des comportements globalement comparables pour une même nuance cimentaire.



Figure 51 : Orientation des découpes des échantillons

Les différences de comportements entre les différents échantillons d'une même nuance cimentaire sont donc principalement liées aux caractéristiques des surfaces d'imbibition. Les surfaces d'imbibition potentielles sont des surfaces coffrées, la structure poreuse de la peau du matériau sera donc d'une grande importance.

Montée capillaire

Les résultats correspondent à la moyenne des résultats obtenus pour chacun des 4 échantillons d'une même nuance cimentaire, les résultats cœur et peau correspondent à la moyenne des points au centre des faces des zones de cœur et de peau.

Les mesures de l'évolution de la hauteur de la frange capillaire permettent d'étudier les différences de connectivité et de tortuosité des réseaux capillaires qui sont caractérisés par la vitesse d'imbibition et donc par l'évolution de la saturation en début d'essai.

Les figures 52, 53 et 54 présentent respectivement les hauteurs des franges capillaires pour les échantillons de CEM I, CEM III et CEM V en fonction de la racine carrée du temps. Ces résultats sont présentés pour les 4 échantillons de chacune des nuances cimentaires, la figure de droite présente un dilatation des courbes en début d'essai, avant la saturation complète des surfaces des échantillons horizontaux. Sur chaque graphique, il y a quatre courbes correspondant aux quatre échantillons découpés à partir d'un cube de chacune des nuances cimentaires (figure 51).



Figure 52 : Essais d'imbibition capillaire – évolution de la hauteur de frange capillaire des échantillons de CEM I



Figure 53 : Essais d'imbibition capillaire – évolution de la hauteur de frange capillaire des échantillons de CEM III



Figure 54 : Essais d'imbibition capillaire – évolution de la hauteur de frange capillaire des échantillons de CEM V

Ces essais ont mis en évidence que :

- pour le CEM I
 - en début d'essai : les échantillons verticaux ont des comportements globalement équivalents avant de se différencier après 25 minutes (5 min^{1/2}) d'essai. Ces différences s'expliquent par la rupture des arêtes inférieures de l'échantillon vertical 2. Les échantillons horizontaux présentent tout d'abord une phase de montée capillaire rapide (de 0 à 10 minutes environ, 3,16 min^{1/2}) puis une phase moins rapide.
 - les différences de comportements entre les deux échantillons verticaux s'expliquent par le fait qu'une partie des arêtes de la surface d'imbibition de l'échantillon vertical 2 se sont désolidarisées du reste de la surface en début d'essai et perturbent ainsi la montée capillaire des surfaces concernées. Les échantillons horizontaux présentent des vitesses de saturation différentes. Bien qu'étant légèrement plus haut (tableau 18) l'échantillon horizontal haut atteint la saturation de ses surfaces extérieures au bout de 50 minutes alors que l'échantillon horizontal bas n'atteint la saturation qu'au bout de 1920 minutes.
- pour les CEM III et CEM V : ces deux nuances cimentaires présentent des comportements globalement identiques :
 - en début d'essai : les 4 échantillons de chacune des deux nuances cimentaires présentent des montées capillaires comparables.
 - comme pour les échantillons de CEM I, les surfaces extérieures des échantillons horizontaux hauts de CEM III et de CEM V sont saturées plus rapidement que celles des échantillons bas malgré des hauteurs d'échantillon plus importantes (tableau 18).

Echantillon		Hauteur de moyenne l'échantillon	Temps de saturation de la surface	Temps de saturation de la surface
		[mm]	[min]	$[\min^{1/2}]$
CEM I	Horiz. Bas	20,25	1920	83,82
CLIVI I	Horiz. Haut	22,25	50	7,07
CEM III	Horiz. Bas	20,75	8740	93,49
	Horiz. Haut	24,25	1395	37,35
CEM V	Horiz. Bas	22,125	6220	78,87
	Horiz. Haut	24,75	420	20,49

Tableau 18 : Essais d'imbibition capillaire : temps de saturation des surfaces des échantillons horizontaux

La principale différence entre les échantillons horizontaux hauts et bas est que la surface d'imbibition de l'échantillon horizontal haut est une surface de cœur (surface sciée) alors que celle de l'échantillon horizontal bas est une surface de peau (surface coffrée, surface inférieure du coffrage). La peau des échantillons de CEM I fait office de frein à la pénétration des fluides extérieurs vers le cœur du matériau.

<u>Comparaison cœur – peau</u>

Les figures 55, 56 et 57 présentent respectivement les hauteurs des franges capillaires en peau et en cœur pour les échantillons de CEM I, CEM III et CEM V en fonction de la racine carrée du temps.



Figure 55 : Essais d'imbibition capillaire – évolution de la hauteur de frange capillaire des échantillons de CEM I, comparaison cœur – peau



Figure 56 : Essais d'imbibition capillaire – évolution de la hauteur de frange capillaire des échantillons de CEM III, comparaison cœur – peau



Figure 57 : Essais d'imbibition capillaire – évolution de la hauteur de frange capillaire des échantillons de CEM V, comparaison cœur – peau

	Cœur		Peau	
	[min]	$[\min^{1/2}]$	[min]	$[\min^{1/2}]$
CEM I	1420	37,7	10210	101,0
CEM III	5710	75,6	6685	81,8
CEM V	4295	65,5	22395	149,7

Tableau 19 : Durée moyenne de saturation de la peau et du cœur des échantillons

Ces résultats montrent que quelle soit la nuance cimentaire, la montée de la frange capillaire est plus rapide en peau qu'en cœur des échantillons : la peau des pâtes de ciment présente une connectivité plus importante et une tortuosité moins marquée que leur cœur (tableau 19).

L'échantillon de CEM III est celui qui présente le moins de différences entre le temps de saturation des surfaces de cœur et des surfaces de peau. Le CEM III est également la nuance cimentaire pour laquelle la saturation de la peau est la plus lente.

Toutes les nuances cimentaires montrent que l'échantillon horizontal haut, le seul pour lequel l'imbibition se fait par une surface non coffrée mais sciée, absorbe une quantité d'eau plus importante que les autres échantillons en début d'essai. Ce comportement confirme que la couche de surface (coffrée) des matériaux cimentaires présente une porosité différente de leur cœur :

- la prise de masse est plus rapide par le cœur (figure 58 A et C),
- la montée capillaire est plus rapide en peau (figure 58 B et C).

La vitesse de montée de la frange capillaire caractérise la connectivité et la tortuosité du réseau poreux : la vitesse de montée de frange capillaire sera d'autant plus grande que le réseau capillaire est connecté et que sa tortuosité est faible. On constate ainsi que la structure poreuse de la peau des échantillons est susceptible d'entraîner rapidement un fluide avec lequel elle est en contact.

Tous les échantillons montrent la présence d'une peau dont l'épaisseur est relativement faible, de l'ordre du millimètre (figure 58 A et B).

La montée capillaire est une mesure délicate à exploiter dans le cas des pâtes de ciment car, bien que matérialisant très clairement les phénomènes de peau, l'imbibition est fortement influencée par la présence de fissures qui :

- accélèrent l'imbibition lorsqu'elles sont parallèles à la direction de montée capillaire. La figure 58 C montre un échantillon de CEM III (échantillon horizontal haut, zone repérée par la flèche) qui présente une fissure en son milieu. Cette fissure engendre localement une montée capillaire beaucoup plus rapide que sur le reste de l'échantillon. La figure 58 B montre un échantillon de CEM III (échantillon horizontal haut, zone repérée par la flèche) présente une fissure oblique qui engendre une monté capillaire différente du reste de l'échantillon : la fissure entraîne le liquide pour saturer la zone où la fissure débouche sur la surface supérieure.
- stoppent l'imbibition jusqu'à saturation du milieu environnant lorsqu'elles sont perpendiculaires à la direction de montée capillaire.

De plus la mesure de hauteur de frange capillaire correspond à la vision de surface du phénomène d'imbibition et de son évolution. De ce fait, cette mesure est fortement dépendante des phénomènes d'évaporation et de condensation d'eau à la surface des échantillons, la procédure de déroulement de l'essai limite l'ampleur de ces phénomènes mais ne peut en aucun cas les éliminer.



Figure 58 : Essais d'imbibition capillaire – effet de peau et influence de la fissuration

<u>PIM Résultats</u>

La figure 59 présente l'évolution de l'intrusion de mercure dans chacun des échantillons de pâte de ciment (cœur).



Figure 59 : Evolution de l'intrusion de mercure (CEM I – CEM III – CEM V)

Les valeurs de porosité totale, piégée et libre de chacune des 3 nuances cimentaires utilisées sont regroupées dans le tableau 20.

	CEM I	CEM III	CEM V
Porosité totale envahie	21,82%	25,70%	27,82%
Porosité piégée	11,35%	14,02%	13,58%
Porosité libre	10,47%	11,68%	14,24%

Tableau 20 : Porosité totale, piégée et libre déterminée par PIMRésultats exprimés en pourcentage du volume total de l'échantillon

Les pâtes de ciment confectionnées avec le ciment CEM I montrent des porosités totale, piégée et libre plus faibles que celles des échantillons de CEM III et CEM V. La porosité piégée du CEM III est plus importante que celle du CEM V, alors que ses porosités totale et libre sont plus faibles.

On constate que le CEM V présente un taux de porosités piégées comparable à celui du CEM III (respectivement 13,58% et 14,02%) bien qu'étant globalement plus poreux (27,82% et 25,70%). On peut en conclure que le CEM V présente une connectivité du réseau poreux plus importante que le CEM I et le CEM III.

La figure 60 illustre la distribution des rayons d'accès des porosités des différents échantillons (cœur).



Figure 60 : Distribution des rayons d'accès aux porosités (CEM I – CEM III – CEM V)

Les résultats montrent que les 3 pâtes de ciments présentent des réseaux poreux équivalents et homogènes. Ils présentent une famille de porosité fortement majoritaire (entre $7\mu m$ et $0,003\mu m$) correspondant aux porosités capillaires. La présence de cette porosité capillaire est liée au processus d'hydratation des grains de ciment.

Les pics de porosité compris entre 700 μ m et 70 μ m sont liés à la présence de bulles d'air à proximité de la surface issues de la fabrication des éprouvettes. Certaines bulles d'air ne parviennent pas à s'échapper lors du serrage de la pâte (vibration, chocs) et engendrent la formation de pores de gros diamètres. La taille et donc le volume de chacun de ces pores, bien que peu nombreux, sont à l'origine de la présence des pics les représentant sur le graphique de la figure 60 (faible nombre de pores dont le volume est important) [111]. La présence de ces pics s'explique également par la présence d'imperfections de surface.

On constate une quasi-absence de porosité dont l'accès est compris ente 70 μ m et 1 μ m. Cette répartition de la porosité peut s'expliquer par le fait que les échantillons sont en pâte de ciment et donc dépourvus de granulats. La présence de granulats engendre la formation de porosités liées à leur mise en vibration lors du serrage de la pâte dans une zone dite de transition interfaciale [38] non présente ici.

Les pics de porosité compris 0,6 μ m et 0,1 μ m se retrouvent sur tous les échantillons analysés. Comme les échantillons sont polis avant d'être analysés, et que les diamètres d'accès de ces porosités correspondent à l'ordre de grandeur des sillons de polissage, la présence de ce pic peut être liée au polissage. L'intensité du pic dépend du rapport surface/volume de chacun des échantillons.

L'échantillon de CEM III présente un pic de porosité centré sur 0,0176µm (pic de droite) plus important que les autres échantillons. Cette caractéristique montre qu'un plus grand volume n'est accessible que par l'intermédiaire de pores de petits diamètres.

Les essais d'imbibition capillaire et les essais de porosimétrie par intrusion de mercure ne permettent pas de mesurer les mêmes valeurs de porosité totale. En pratique, les essais d'imbibition capillaire permettent d'accéder à une porosité totale plus élevée que la porosité par intrusion de mercure. Les raisons qui peuvent expliquer ce phénomène sont liées :

- aux tailles des vides accessibles par les fluides pénétrant dans le matériau. La porosimétrie par intrusion de mercure permet d'accéder à des vides dont le diamètre d'accès est supérieur à 3,6 nm, et permet ainsi de caractériser les porosités macroscopiques et le réseau capillaire. L'imbibition capillaire est quant à elle limitée par la taille des molécules d'eau qui peuvent diffuser dans la matière lors d'un essai beaucoup plus long que celui de PIM. Une molécule d'eau s'inscrit dans un cercle de 200 pm de diamètre et permet ainsi sa pénétration dans des porosités dont l'accès est d'un diamètre inférieur à celui admissible pour les essais de PIM.
- à la présence de composés non hydratés dans les matériaux cimentaires. L'eau drainée dans le matériau lors de l'essai d'imbibition capillaire peut permettre d'hydrater des composés du ciment non hydraté lors des phases de durcissement et de vieillissement du matériau. Cette hydratation étant consommatrice d'eau le volume d'eau pouvant pénétrer dans l'échantillon ne sert pas qu'à combler les espaces vides et représente donc un volume plus important que le mercure ne pouvant pas hydrater ces composés.

Comparaison pâte de ciment - mortier

Les résultats obtenus avec l'échantillon de pâte de ciment de base cimentaire CEM I ont été comparés à ceux d'un mortier normalisé de base cimentaire CEM I 42,5 CP2 [100] dont la carotte à été prélevée au cœur de l'éprouvette moulée. Ces essais, dont les résultats sont partiellement présentés en figure 61, sont tirés du Projet de Fin d'Etudes de Basile Dumez [112].



Figure 61 : Distribution des tailles de porosités d'un mortier normalisé de base CEM I [112]

La comparaison des résultats permet de montrer que la présence de granulats fins (sable) engendre une diminution de la porosité totale du mortier par rapport à celle de la pâte de ciment (environ 14,5% pour le mortier contre 25% pour les pâtes de ciment). Cette différence peut s'expliquer par le fait que les granulats fins présentent une faible porosité au regard de celle de la pâte de ciment et qu'ils représentent une grande part du volume des mortiers. Cette différence peut également s'expliquer par la réponse du matériau lors de la vibration de la pâte à l'état frais. Les grains de sable permettent un serrage plus important de la pâte et donc une meilleure évacuation de l'air inséré dans le matériau lors du malaxage. Ceci se caractérise principalement par l'absence de bulles d'air dans les mortiers alors que celles ci représentent une proportion de la porosité totale non négligeable dans le cas des pâtes de ciment (jusqu'à environ 5% de la porosité totale). De plus, la présence de granulats engendre la formation d'une porosité dont les diamètres sont compris entre 5 μ m et 1 μ m soit des diamètres d'accès supérieurs à la taille des microorganismes comme montré en figure 62 pour un mortier de base cimentaire CEM I.



Figure 62 : Distribution des tailles de porosités d'un mortier de base CEM I, E/C = 0.6; par PIM et porosimétrie par intrusion du métal de Wood [113]

Conclusion

Les échantillons étudiés présentent des réseaux poreux :

- d'importances différentes, le tableau 21 récapitule les taux de porosités des échantillons,
- de géométries comparables.

Type de porosité % du volume	CEM I	CEM III	CEM V
Totale (imbibition)	30,95%	38,75%	38,98%
Totale (mercure)	21,82%	25,70%	27,82%
Libre	10,47%	11,68%	14,24%
Piègée	11,35%	14,02%	13,58%

Tableau 21 : Taux de porosité

Résultats exprimés en pourcentage du volume total de l'échantillon

Les résultats obtenus montrent que la chimie du ciment influence la porosité du matériau fini : la pâte de ciment de CEM V est plus poreuse que celle de CEM III elle même plus poreuse que celle de CEM I. La pâte de ciment de CEM V est celle qui peut absorber la plus grande quantité d'éléments agressifs métabolisés par les microorganismes. Ces mêmes substances sont susceptibles d'être rapidement entraînées par capillarité dans le

réseau poreux de la peau des échantillons. En effet, quelle que soit la nuance cimentaire considérée toutes les pâtes de ciment présentent un phénomène de peau qui se caractérise par une montée capillaire plus rapide que dans le cœur du matériau. La peau de tous les échantillons est d'une épaisseur de l'ordre du millimètre.

La porosité piégée est un facteur qui peut influencer la dégradation des ouvrages en contact périodique avec une phase liquide. Lorsque le matériau est saturé en eau, la pénétration des agents agressifs ne peut se faire que par diffusion. Si l'ouvrage considéré est dans une zone de marnage, le matériau subit une alternance de phases humides et de phases sèches. Dans les phases sèches, les liquides contenus dans le réseau poreux du matériau libèrent les porosités libres alors qu'ils restent bloqués dans les porosités piégées. Ce piégeage peut donc entraîner le maintien, au cœur du matériau, d'un environnement agressif créé par la diffusion d'éléments agressifs (acides, etc.) lors des phases humides.

La structure même des pâtes de ciment limite initialement la pénétration des microorganismes. Si les microorganismes exogènes pénètrent dans le matériau, ils ne peuvent le faire qu'en se déplaçant dans le réseau poreux. Les microorganismes environnementaux ont des tailles variant de quelques micromètres à environ 0,5 μ m pour les plus petits. L'analyse du réseau poreux des échantillons montre que les diamètres d'accès à leur réseau poreux (inférieurs à 0,3 μ m) interdisent la pénétration des microorganismes vers le cœur de la matière. La pénétration des substances agressives sécrétées par les bactéries dans le réseau poreux du matériau sera donc liée à une diffusion de ces substances de l'extérieur vers l'intérieur et non, dans un premier temps, à la présence de ces bactéries au sein même du réseau poreux.

Chapitre III

Bioréceptivité – Bioaltération

1. Méthodes de mise en évidence de la bioréceptivité

La colonisation microbienne des matériaux cimentaires dans ce milieu naturel (figure 63) est lente et ne permet pas l'étude des phénomènes de biodégradation et de bioaltération dans un délai raisonnable. La figure 63 représente un cliché d'un mortier normalisé de base cimentaire CEM I immergé pendant 3 ans dans la nappe phréatique rhénane. La forme en hélice au centre du cliché et la présence de fer (analyse locale) permettent de conclure que cette forme peut correspondre à une bactérie sulfato-réductrice.



Figure 63: Mortier normalisé immergé 3 ans dans la nappe phréatique rhénane, observation en microscopie électronique sous pression partielle de vapeur d'eau, analyses EDX globale et locale

Pour obtenir des résultats dans des délais plus courts, il a été choisi d'utiliser des milieux de laboratoire. Ces milieux de laboratoire permettent de favoriser le développement des microorganismes cultivables et donc d'accélérer la colonisation microbienne de la surface des échantillons ainsi que les réactions chimiques liées au métabolisme des bactéries. La figure 64 représente un cliché d'un échantillon de CEM I après un mois d'immersion dans un bouillon nutritif général (eau de la nappe phréatique enrichie en nutriments, incubation en étuve non ventilée à $35^{\circ}C\pm1^{\circ}C$).



Figure 64 : Surface d'un échantillon de CEM I plongé pendant 1 mois dans de l'eau de la nappe phréatique enrichie

Ces essais permettent d'isoler les paramètres intervenant dans les phénomènes de biodétérioration des matériaux cimentaires (microorganismes incriminés, durée et conditions d'incubation, contrôle des échantillons, etc.). Les milieux sélectifs sont dédiés au développement que d'un seul type de microorganismes et n'autorisent pas l'établissement des consortiums microbiens réels. De plus, tous les microorganismes présents dans le milieu naturel ne sont pas cultivables. Il a donc été choisi d'étudier à la fois la bioréceptivité d'échantillons plongés dans la nappe phréatique et dans des milieux de laboratoire.

Les échantillons utilisés sont des échantillons de 10x5x50 mm³. Les pâtes de ciment immergées dans la nappe phréatiques sont enrobées à leur base pour former un « peigne » d'échantillons fixé dans une structure ouverte en PVC (figure 65). Les échantillons immergés dans les milieux de laboratoires ont été percés et sont maintenus dans les flacons à l'aide de fils de pêche.



Figure 65 : Structure PVC (support des peignes d'échantillons) immergés dans la nappe phréatique

Les essais de bioréceptivité des pâtes de ciment réalisés ont été menés :

- sur des échantillons immergés dans le milieu réel (nappe phréatique rhénane) pendant 1 an,
- sur des échantillons plongés dans un milieu de culture général liquide. Le temps d'incubation des échantillons plongés dans le bouillon nutritif général a été de 2,5 mois avec rajout de nutriments toutes les 3 semaines. Ce milieu de culture est composé de 10 g/l de tryptone et de 5 g/l d'extrait de viande
- sur des échantillons plongés dans 3 milieux de culture liquides sélectifs respectivement propices au développement des BSO, des BSR et des BTR pendant 3 semaines. Ces flacons ont été remplis de milieux de culture considérés réalisés à base d'eau de la nappe phréatique non stérilisée permettant de conserver les microorganismes environnementaux et dans lesquels des échantillons sont immergés. Pour obtenir l'anaérobiose nécessaire au développement des BSR et des BTR, ces milieux ont été désaérés par bullage d'azote pendant 30 minutes. Pour éviter les risques de contamination, l'azote utilisé pour désaérer ces milieux a été filtré à 0,22 μm.

Les essais de bioréceptivité en milieu de laboratoire ont été menés dans des flacons stériles de 1 litre de contenance. Chacun des flacons contient les trois nuances cimentaires afin de garantir des conditions d'incubation strictement identiques (figure 66). L'incubation des réacteurs (milieu de culture + échantillons) a été faite dans une étuve non ventilée à une température de $35\pm1^{\circ}$ C.



Figure 66 : Flacon contenant des échantillons de pâtes de ciment dans un milieu BSO

2. Influence des nuances cimentaires sur la composition bactérienne des biofilms in situ

Des échantillons des trois pâtes de ciment (CEM I, CEM III, CEM V) ont été simultanément immergés dans le milieu naturel à la même profondeur (environ 7 mètres sous le toit de la nappe). Après un an d'immersion, la composition des biofilms présents à la surface des échantillons a été analysée à l'aide de cultures sur milieux de culture gélosés en boîtes de Pétri (BTR, BSR et BSO).

Les analyses de bioréceptivité des échantillons et la quantification de la densité de colonisation microbienne des surfaces ont été menées par culture des microorganismes sur milieux de culture solides gélosés sélectifs en boîte de Pétri.

La culture et la quantification bactérienne par culture sur milieu solide gélosé en boîte de Pétri est une méthode qui consiste à ensemencer le milieu avec un volume défini de suspension microbienne (10 μ l en général). Qu'il soit naturel ou de laboratoire, le milieu initial est étudié selon différentes dilutions pour permettre le comptage des colonies s'étant développées sur la gélose. Les boîtes de Pétri sont placées en étuve pour une période d'incubation de 48 à 96 heures avant comptage des colonies qui se sont développées sur le milieu de culture. Les deux hypothèses de base de cette technique sont :

- la suspension de base est considérée comme homogène. Pour obtenir une bonne homogénéité, la suspension est agitée avant le prélèvement,
- après incubation, une colonie détectable sur la gélose n'est issue que d'une seule cellule mère [114].

Pour limiter les erreurs de comptage des colonies, les boîtes de Pétri contenant plus de 300 colonies sont systématiquement considérées comme inexploitables, ce qui entraîne l'utilisation d'un prélèvement plus dilué.
Les échantillons sont prélevés puis immédiatement rincés à l'eau distillée stérilisée afin d'éliminer les microorganismes n'ayant pas adhéré à la surface. Les biofilms recouvrant les échantillons ont été mis en suspension dans de l'eau distillée stérile par sonication (67 kHz pendant 10 minutes). Pour chaque échantillon et chaque type bactérien étudié, 4 boîtes de Pétri ont été ensemencées. L'incubation de ces boîtes a été menée en étuve non ventilée à 35±1°C. Les BSR et BTR étant des microorganismes se développant en anaérobiose, ces boîtes de Pétri ont été placées en jarre anaérobie contenant des absorbeurs d'oxygène.

Les résultats obtenus avec les échantillons exposés au milieu réel sont résumés dans le tableau 22.

	Densité de microorganismes par cm ²				
	BTR BSR BSO				
CEM I	9400	0	205		
CEM III	590	195	390		
CEM V	4800	0	2100		

Tableau 22 : Nombre de BTR, BSR et BSO détectés dans les biofilms formés au bout d'un an dans la nappe phréatique sur les trois nuances cimentaires

Ces analyses montrent que les pâtes de ciment de chacune des trois bases cimentaires utilisées sont colonisées après un an d'immersion bien que l'importance de cette colonisation dépende de la nuance cimentaire considérée. Les échantillons ont tous été préparés de manière identique (porosités comparables, polissage des surfaces, même durée de vieillissement) et soumis au même environnement dans les mêmes conditions d'exposition (1 an, mêmes dates de début et de fin d'essai) : la composition chimique des échantillons est le seul paramètre variant notablement d'une nuance cimentaire à l'autre.

Les bactéries thiosulfato-réductrices sont les bactéries qui colonisent le plus les échantillons quelle que soit leur base cimentaire.

Tous les échantillons sont colonisés par des BSO potentiellement dangereuses pour le matériau quelle que soit la base cimentaire utilisée.

On constate que l'échantillon de base cimentaire CEM V est celui qui présente la plus forte colonisation de BSO. Enfin, bien que la pâte de ciment de base cimentaire CEM III soit celle étant la moins colonisée, elle est la seule à présenter à sa surface des BSO et des BSR. La composition chimique des matériaux cimentaires à donc une influence sur la colonisation de leur surface.

Les mesures effectuées ne permettent pas d'affirmer qu'aucune BSR ne soit présente à la surface des pâtes de ciment de CEM I et CEM V :

- ces analyses ne prennent pas en compte l'intégralité du biofilm mais une suspension homogène du biofilm dans de l'eau. Si les biofilms présents à la surface des échantillons de CEMI et de CEM V ne contiennent que peu de BSR, ces microorganismes peuvent ne pas être détectés lors de l'analyse,
- ces analyses ne permettent de détecter que les microorganismes cultivables pour un genre bactérien. Si les BSR présentes à la surface des échantillons de CEM I et de CEM V ne sont pas cultivables, elles ne peuvent pas être détectées par ces analyses.

Dans le tableau 22, la valeur 0 ne signifie donc pas qu'aucune bactérie de l'espèce considérée ne soit présente à la surface de l'échantillon, mais qu'aucune n'a été détectée.

3. Bioréceptivité des pâtes de ciments en milieux de culture

L'utilisation de milieux de culture permet d'offrir de bonnes conditions de développement aux microorganismes cultivables : ces milieux de culture sont homogènes et, de part leur composition, riches en nutriments. Ainsi les microorganismes ne sont pas tributaires de zones plus riches en nutriments pour se développer.

3.1. Influence des microorganismes

L'analyse des échantillons plongés dans les milieux de culture propices au développement des BSR et des BTR montrent que toutes les nuances cimentaires sont colonisées (figure 67).



Figure 67 : Colonisation de surfaces des échantillons plongés dans les milieux BSR et BTR

Bien que peu représentées dans les biofilms recouvrant les échantillons plongés dans le milieu réel, les BSR montrent de fortes capacités de colonisation des matériaux cimentaires lorsque des conditions favorables à leur développement sont réunies. Elles colonisent l'ensemble de la surface des échantillons. A l'exception des zones de topographie spécifique (détaillées au paragraphe 3.2 ci dessous), les BSR colonisant la surface des échantillons n'ont pas formé de colonie (figure 67 – BSR) : on observe plutôt des bactéries isolées.

Les BTR colonisent également l'ensemble de la surface des échantillons quelle que soit la nuance cimentaire considérée. Les analyses effectuées montrent que les BTR forment des colonies aléatoirement réparties sur la surface des échantillons (figure 67 – BTR).

3.2. Influence de la topographie de surface

3.2.1. Fissures, éclats, défauts de polissage

Les analyses des échantillons de CEM III plongés dans les milieux BTR et BSR (figure 68 et 69) et de CEM V plongés dans le milieu BTR (figure 68) montrent que les fissures de quelques micromètres de large sont des zones où la colonisation des échantillons est particulièrement importante.



Figure 68 : Colonisation des fissures, milieu BTR



Figure 69 : Colonisation des fissures, milieu BSR

Certains échantillons (principalement ceux plongés dans le milieu BTR) présentent des zones d'éclats qui sont dus au perçage des échantillons au débouché du foret sur la face inférieure (figure 70). Leur analyse montre des colonisations importantes des bords des éclats, de la zone perpendiculaire à la surface.



Figure 70 : Colonisation des bords d'éclats, milieu BTR

Ces échantillons (principalement ceux plongés dans le milieu BTR) présentent également des zones n'ayant pas été polies (figure 71) du fait :

- de défauts de polissage,
- de la présence d'éclats de perçage.

Leur analyse montre des colonisations importantes de ces zones.



Figure 71 : Colonisations des bords d'éclats, milieu BTR

Les échantillons plongés dans le milieu de culture général montrent des colonisations spécifiques des bords de fissures et des « creux » de la surface des échantillons comme montrées en figure 72.

Ces zones ont été regroupées sous l'appellation « zones de topographie spécifique » utilisée dans la suite du document.

Comme exposé précédemment, l'abondance de nutriments ne permet pas d'expliquer les colonisations préférentielles de ces zones de topographie spécifique. De même, les développements locaux d'anaérobioses ne permettent pas de justifier les différences de colonisations car les milieux propices au développement des BSR et des BTR ont été désaérés par bullage d'azote.

L'adhésion et le développement initial des microorganismes sur ces zones peuvent en revanche être justifiés par différents paramètres comme :

- la rugosité de surface de ces zones,
- le positionnement des zones,
- le pH local de ces zones.

D'après Guilitte [4], la bioréceptivité d'un matériau de construction est principalement liée à sa rugosité sa porosité et sa nature minéralogique. Cette analyse a été



déduite de l'étude globale d'échantillons. Les phénomènes observés ici concernent des zones particulières des échantillons.

Figure 72 : Colonisations des bords de fissures et des « creux », milieu général

La <u>rugosité de surface</u> de ces zones : un des points communs de ces zones non polies est qu'elles présentent une rugosité différente du reste de la surface des échantillons. Des essais en milieu de culture général sur des échantillons de pâtes de ciment de nuance cimentaire CEM I respectivement polis au papier de verre de grade 180, 600 et 4000 (figure 73) immergés dans le même flacon ont montré une colonisation légèrement plus marquée pour l'échantillon poli avec le papier de verre de grade 600. Cet essai ne permet cependant pas de conclure sur l'influence de la seule rugosité sur la colonisation de la surface. Lorsqu'une surface est polie, sa topographie n'est pas le seul paramètre qui évolue. L'énergie de surface est également affectée car le polissage modifie la surface des cristaux (abrasion, clivage). L'énergie de surface est un paramètre de grande importance dans les phénomènes d'adhésion des microorganismes [84]. Bien que la rugosité locale de la surface puisse être considérée comme un facteur pouvant influencer la colonisation du matériau, elle ne peut pas constituer à elle seule une justification suffisante aux différences de colonisation sur une même surface.



A : polissage au papier de verre de grade 180 B : polissage au papier de verre de grade 600 C : polissage au papier de verre de grade 4000

Le *positionnement* des zones : les éclats engendrent la formation de surfaces perpendiculaires à l'axe du flacon comme montré en figure 74 (zone entourée, montage photographique utilisant un cliché d'un échantillon non utilisé du fait d'un éclat trop marqué).



Figure 74 : Positionnement des éclats par rapport au flacon

Ces surfaces constituent ainsi des lieux de dépôts par gravité des particules présentes dans le bouillon. Ce positionnement peut donc être une zone de dépôts des

éléments biologiques facilitant le développement de colonies et de biofilm bactériens. Les capacités de déplacement des microorganismes et leur dimension ne laissent que peu de crédit à cette hypothèse.

Le <u>*pH*</u>: topographie et rugosité spécifiques de ces zones engendrent une augmentation locale de la surface de réaction entre le matériau et le CO_2 qui peut alors s'accompagner d'une accélération de la carbonatation entraînant la chute de pH nécessaire à la colonisation de la surface par les bactéries. La carbonatation nécessite un apport de dioxyde de carbone et d'humidité, les zones de rugosité spécifique peuvent permettre de conserver localement une humidité permettant la dissolution du dioxyde de carbone avant leur immersion dans les milieux de culture. La mesure de la carbonatation par l'intermédiaire de la baisse de pH de la surface à la phénolphtaléïne ne permet pas de mettre en évidence une carbonatation spécifique des zones de topographie spécifique du fait du manque de précision de la technique.

3.2.2. Porosités ouvertes

Les analyses des échantillons de pâte de ciment plongés dans le milieu de culture général montrent une forte colonisation de leur surface après 2,5 mois d'incubation quelle que soit la base cimentaire considérée. Les dépôts biologiques se retrouvent sur l'ensemble de la surface des échantillons.

Ces analyses montrent également que, pour chacune des nuances cimentaires, les porosités ouvertes (bulles d'air dont l'accès depuis l'extérieur est libre) présentent invariablement une colonisation plus importante que le reste de la surface des échantillons (figure 75).

La colonisation spécifique des porosités ouvertes des échantillons étudiés peut être due à plusieurs facteurs :

- les pores constituent des zones protégées du flux du milieu et peuvent ainsi protéger les microorganismes n'ayant que faiblement adhéré à la surface et limiter leur arrachement,
- les pores offrent des conditions plus propices au développement d'environnements anoxiques, favorisant le développement des BTR ou BSR, bactéries anaérobies,
- le pH de la surface des porosités ouvertes est potentiellement plus faible que celui du reste des échantillons.

En période d'incubation, les flux dans le bouillon se limitent aux flux liés aux variations et hétérogénéités thermiques dues :

- aux quelques ouvertures de l'étuve,
- aux rajouts de nutriments.

Les analyses des échantillons plongés dans les milieux BSR et BTR n'ont pas permis de mettre en évidence une colonisation particulière des porosités ouvertes. Dans ces milieux de culture, les flux peuvent être considérés comme étant identiques à ceux rencontrés dans le milieu général (mêmes volumes de contenu et de contenant, même étuve, même température). Si les flux étaient à l'origine de la colonisation des porosités ouvertes, les milieux BSR et BTR présenteraient le même type de colonisation. Dans les milieu BSR et BTR, les microorganismes n'ont pas besoin de trouver une zone anoxique pour se développer car les bouillons ont été désaérés, ce qui n'est pas le cas du milieu de culture général. La présence de renfoncements peut permettre de développer localement des anaérobioses par le biais de consortium microbiens regroupés au sein d'un biofilm. Bien qu'effectuées sous pression partielle de vapeur d'eau, les analyses MEB (figure 75) ne permettent pas d'affirmer que ces microorganismes aient sécrété suffisamment de SEP pour permettre le développement d'une anaérobiose. Cependant, le nombre de microorganismes présents et la limitation des flux de liquide dans les porosités peuvent aller dans le sens de cette hypothèse.



Figure 75 : Images en microscopie électronique de la surface de pâtes de ciment immergées dans le milieu nutritif général

Comme pour les échantillons immergés dans les milieux BTR et BSR, les porosités des échantillons plongés dans le milieu général peuvent être le lieu d'une carbonatation plus importante que le reste de la surface des échantillons et ainsi favoriser l'adhésion et le développement des microorganismes.

3.2.3. Synthèse sur les zones de topographies spécifiques

Ces essais ont donc permis de mettre en évidence que les zones présentant une topographie spécifique telles que les éclats, les zones non ou mal polies ou encore les fissures, sont plus densément colonisées que le reste de la surface des échantillons après 3 semaines d'incubation.

La colonisation des fissures peut s'avérer particulièrement dommageable pour les matériaux cimentaires car ces fissures sont un vecteur de propagation des substances agressives. Les fissures permettent également la pénétration des microorganismes et des substances métabolisées dans ces interstices pouvant entraîner une augmentation de la pression interne du matériau.

Les hypothèses émises concernant la rugosité et le pH n'expliquent que partiellement cette colonisation préférentielle. L'association de ces paramètres constitue une liste, probablement non exhaustive, des facteurs influençant la colonisation des zones de topographie spécifique.

Chapitre IV

Biodégradation

Pour déterminer l'impact des microorganismes sur la dégradation des matériaux, la littérature mentionne différentes techniques (détaillées au chapitre 1 paragraphe 5.1. *Mesure de la biodégradation*) pour :

- mesurer les caractéristiques macroscopiques des échantillons :
 - o perte de masse,
 - o évolution des dimensions,
 - o évolution des propriétés mécaniques
- évaluer l'impact de la biodétérioration du matériau sur le milieu :
 - évolution du pH du milieu,
 - o évolution des quantités d'ions Ca^{2+} et Si^{2+} relâchés

Mais ces techniques ne permettent pas d'évaluer les modifications locales de la structure du matériau.

Pour étudier l'influence locale des différents microorganismes sur les échantillons, il a été développé :

- la caractérisation de la composition chimique des surfaces à l'aide de la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS), de la diffraction des rayons X (DRX) et de la diffraction des rayons X en incidence rasante (DRX-IR).
- une technique ayant pour but d'évaluer la profondeur de pénétration des microorganismes et l'évolution du réseau poreux par l'analyse de coupes ultraminces en STEM ou en TEM.

Les caractérisations des surfaces ont été menées à l'aide d'un diffractomètre Siemens D5000 muni d'un tube de cuivre (longueur d'onde 0,15406 nm). Pour limiter les analyses aux seuls dépôts et ainsi limiter les risques de réponse du substrat, les dépôts recouvrant les échantillons plongés dans les milieux propices au développement des BTR et des BSR ont été analysés en incidence rasante. Cette procédure n'ayant pas permis une analyse satisfaisante des spectres pour les échantillons plongés dans les milieux propices au développement des BSO, les dépôts les recouvrants ont été réduits en poudre et analysés en $\theta/2\theta$. Les paramètres d'analyse sont regroupés dans le tableau (23).

	Angle	Plages angulaires	Pas de mesure	Temps d'analyse
	d'incidence	décrites		par pas
Incidence rasante	3°	5°-70°	0,05°	40'
θ/2θ	-	10°-60°	0,05°	15'

Tableau 23 : Diffraction de rayon X, paramètres d'analyses

1. Pénétration des microorganismes, évolution du réseau poreux - Mise au point d'une méthode d'étude

Cette technique d'analyse se décompose en trois phases principales :

- la préparation des échantillons. Pour mener une analyse en microscopie électronique à transmission ou à balayage en transmission, l'échantillon doit se présenter sous la forme de lames ultraminces transparentes aux électrons (quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur). Ces lames ultraminces doivent rester cohérentes lors de leurs manipulations (dépôt sur une grille de MET, etc.) et de leurs analyses.
- la découpe des échantillons. Il existe plusieurs techniques de préparation de lames ultraminces.
- l'analyse de l'échantillon en MET ou en MEBT.

1.1. Matériel

La découpe de ces échantillons de mortier à l'aide d'un ultramicrotome pose de nombreux problèmes dont le principal est l'usure prématurée du couteau diamant. La présence de granulats (grain de sable - silice) dans le matériau dont la dureté est proche de celle du couteau diamant en est la principale responsable. Bien que la découpe soit théoriquement possible (dureté du diamant de 10 sur l'échelle minéralogique de Mohs supérieure à la dureté de la silice de 7) le frottement de la silice sur le diamant lors de la coupe entraîne une usure extrêmement rapide du couteau, dès les premières coupes des dents se forment sur le fil du couteau. La découpe de matériaux cimentaires, recouverts ou non d'un biofilm, nécessite donc la limitation de la présence de silice (sable) ainsi que l'optimisation des conditions de coupe (vitesse, avance, etc.) afin de limiter cette usure du couteau. Il convient également de préparer, préalablement à la découpe en ultramicrotomie, les échantillons les plus fins possible afin de limiter au maximum ces zones de frottement néfastes pour le matériel. Les échantillons utilisés pour la mise au point de cette méthode sont donc des échantillons de nuance cimentaire CEM I :

- non colonisés : mortier normalisé et pâtes de ciment,
- colonisés : pâtes de ciment. Ces échantillons ont été plongés pendant 1,5 mois dans un bouillon de culture général élaboré avec de l'eau de la nappe phréatique non stérilisée. Les éléments biologiques sont fragiles. Ils ont été fixés afin de les figer et de réticuler les liaisons chimiques et ainsi permettre leur observation et leur analyse sans les endommager. Pour ce faire, ces échantillons ont fait l'objet d'une déshydratation à l'alcool et d'une fixation du matériel biologique à l'aide de glutaraldéhyde, de formaldéhyde et d'acide osmique dans des tampons cacodylate de sodium et phosphate.

Les matériaux cimentaires ne sont pas intègres sous la forme de lames ultraminces, c'est pourquoi, les échantillons doivent être imprégnés de résine pour rester cohérents sous cette forme. La résine utilisée doit présenter une dureté proche de celle des échantillons pour limiter les chocs liés aux différences de dureté entre la résine et l'échantillon ou liés à l'hétérogénéité de l'échantillon pendant la découpe de la lame ultramince. Au cours de cette étude, 2 kits de résines ont été utilisés :

un kit de résine Araldite 6005, dite « résine américaine », composé :

- de résine 6005 (Liquid epichlorohydrin/bisphenol A-type diepoxide)
- d'un durcisseur (DDSA, Dodecenyl Succinic Anhydride, C₁₆H₂₆O₂)
- d'un accélérateur (DBP, Dibutyl phthalate, $C_6H_4(CO_2C_4H_9)_2$)

Cette résine est reconnue pour sa grande dureté après polymérisation en étuve à 60°C.

- un kit de résine basse viscosité, dite « du Docteur Spurr » ou « résine Spurr », composé :
 - de NSA (Nonenyl Succinic Anhydride, C₁₃H₂₀O₃)
 - de ERL 4206 (Vinyl cyclohexene dioxide)
 - de DER 736 (Diglycidyl ether of polypropylene glycol, plastifiant)
 - de DMAE (2-Dimethylaminoethanol, C₄H₁₁NO)

Cette résine est utilisée pour les applications nécessitant une bonne fluidité de la résine. Les proportions relatives des différents composants permettent d'obtenir des duretés différentes.

Après leur imprégnation et leur mise en forme par polissage, les échantillons ont été découpés sous forme de lames ultraminces à l'aide d'un ultramicrotome Leica EM UC6 équipé d'un couteau diamant Diatome présentant un angle d'inclinaison de 35°. Cet angle de coupe permet de limiter les forces de compression s'exerçant sur le couteau lors de la coupe. Ce couteau autorise des découpes de lames ultraminces d'une épaisseur maximum de 140 nanomètres.

Une fois découpées, les lames sont déposées sur des grilles de microscopie électronique à transmission 300 Mesh en cuivre. Il est nécessaire de les recouvrir d'une membrane de formvar pour leur permettre de soutenir les échantillons. Le cuivre a été choisi car il n'entre pas dans la composition des ciments ni dans le métabolisme des microorganismes étudiés en vue des analyses EDS.

Les observations et analyses des coupes ultraminces ont été menées à l'aide d'un microscope électronique à balayage environnemental Philips XL 30 ESEM utilisé en transmission (STEM, figure 76) et d'un module de spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) EDAX.



Figure 76 : Montage STEM A : Photographie du montage B : Schéma de principe du montage STEM

1.2. Procédures de préparation des échantillons

Procédure de déshydratation des échantillons colonisés

La déshydratation des échantillons a été effectuée en utilisant une procédure de déshydratation à l'alcool. Cette procédure a été choisie car elle est simple de mise en œuvre et elle ne dégrade pas l'échantillon. Elle consiste à plonger l'échantillon à déshydrater dans des bains successifs de concentration croissante en alcool pendant 10 minutes chacun :

- un bain à 30 % d'éthanol,
- un bain à 50 % d'éthanol,
- un bain à 70 % d'éthanol,
- un bain à 95 % d'éthanol,
- deux bains d'éthanol absolu.

Procédure de fixation du matériel biologique

Trois fixateurs différents ont été utilisés [115] :

- du **formaldéhyde** : il est préparé à l'aide de paraformaldéhyde de formule (CH2O)x qui s'hydrolyse à chaud sous la forme d'un gaz de grande solubilité de formule H₂C=O et qui s'hydrate sous la forme de méthylène glycol CH₂(OH)₂. La solution de formaldéhyde à 4% est obtenue en dissolvant 8g de paraformaldéhyde dans 200 ml d'eau distillée à une température de 70°C. Une fois la dissolution obtenue, on rajoute quelques gouttes de soude jusqu'à obtention d'une solution translucide. Une fois refroidie, cette solution se conserve à 4°C.
- du **glutaraldéhyde** (C₅H₈O₂). La solution de travail à 2% est obtenue en mélangeant 2 ml de glutaraldéhyde commercial à 25% à 10,5 ml d'eau distillée et 12,5 ml de tampon phosphate ou cacodylate de sodium selon besoin.
- du **tétroxyde d'osmium** ou **acide osmique** OsO4 à 1% dans un tampon phosphate ou cacodylate de sodium selon besoin.

Le tampon phosphate de pH 7,4 et est composé de :

- NaH₂PO₄ (orthophosphate de sodium, 1,64g) ou NaH₂PO₄,H₂O (orthophosphate de sodium monohydraté, 1,89g) ou KH₂PO₄ (dihydrogénophosphate de potassium, 2g)
- Na₂HPO₄,2H₂O (orthophosphate de sodium dihydraté, 14g)
- Eau distillée (11)

Le tampon cacodylate de sodium de pH 7,4 est composé de :

- 100 ml de cacodylate de sodium 0,1M (soit 21,4 g/l)
 - 5,4 ml d'acide chlorhydrique 0,1M

Quatre solutions de fixation des éléments biologiques ont été utilisées :

- solution 1 : une solution de Formaldéhyde à 4% dans un tampon de cacodylate de sodium 0,1M obtenue à partir de :
 - \circ ¹/₂ volume de formaldéhyde à 8%
 - \circ $\frac{1}{2}$ volume de tampon cacodylate de sodium 0,2 M
- solution 2 : une solution de Formaldéhyde à 1% glutaraldéhyde à 1% dans du tampon cacodylate de sodium 0,1M obtenue à partir de :
 - o 3,125 ml de formaldéhyde à 8%
 - o 1 ml de glutaraldéhyde à 25%
 - o 8,375 ml d'eau distillée
 - o 12,5 ml de cacodylate de sodium 0,2M
- solution 3 : une solution de Glutaraldéhyde à 2% dans un tampon de cacodylate de sodium
- solution 4 : une solution de Glutaraldéhyde à 2% dans un tampon phosphate

Le fixateur final utilisé est une solution d'acide osmique à 1% dans un tampon cacodylate de sodium ou phosphate.

Après leur déshydratation les échantillons ont été rincés avec les solutions tampons. Ils ont ensuite été plongés pendant une heure dans les différentes solutions de fixation, puis à nouveau rincés avec les solutions tampon avant d'être immergés pendant une heure dans l'acide osmique.

Procédure d'imprégnation

La qualité d'imprégnation des échantillons est un des paramètres les plus importants de la réussite de l'essai. En effet sous forme de lames ultraminces (de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur), les matériaux cimentaires n'ont pas de cohérence et se désagrègent : la résine doit jouer le rôle de matrice pour que la lame ultramince puisse être manipulée et analysée en MET ou en MEBT. Pour faire office de matrice de la lame ultramince, la résine doit présenter une bonne fluidité avant polymérisation afin d'imbiber profondément le réseau poreux de l'échantillon.

L'utilisation simple des résines pures, en suivant les méthodes d'enrobage préconisées par les fabricants, ne permet pas d'obtenir une bonne imprégnation de l'échantillon. Pour fluidifier la résine deux techniques ont été testées :

- le chauffage de la résine avant l'imprégnation de l'échantillon,

- l'utilisation de mélanges solvant-résine.

Le chauffage de la résine permet de la fluidifier mais pas d'augmenter le niveau d'imprégnation du matériau :

- soit l'accélérateur est ajouté au mélange avant le chauffage et alors les réactions de polymérisation sont accélérées, bien que fluidifiant la résine, cette procédure de permet pas d'améliorer la pénétration de la résine dans le réseau poreux du matériau.
- soit l'accélérateur est ajouté une fois la résine, contenant l'échantillon, refroidie : la résine peut alors pénétrer dans le réseau poreux mais l'accélérateur n'y pénètre pas suffisamment : la résine ne polymérise pas dans le réseau poreux de l'échantillon.

Le mélange de résine et de solvant permet, quant à lui, de fluidifier fortement la résine sans accélérer la polymérisation de la résine, c'est pourquoi cette technique a été utilisée.

Le principe de cette seconde méthode est d'imprégner les échantillons à l'aide d'une succession de bains constitués de différentes proportions de solvant et de résine. La procédure d'imprégnation se déroule suivant les quatre étapes pendant lesquelles l'échantillon est immergé dans :

- 2 bains successifs de solvant pur :
 - durée de chaque bain : 10 minutes
 - but : saturer l'échantillon en solvant
- un bain composé de ¹/₂ volume de solvant et de ¹/₂ volume de résine :
 - durée : une demi-journée
 - but : initier la diffusion de la résine dans le réseau poreux de l'échantillon,
- un bain composé de ½ volume de solvant et de ½ volume de résine :
 - durée : une nuit
 - but : permettre l'évaporation du solvant. Lors de cette évaporation, la concentration en résine augmente peu à peu et la résine continue à diffuser dans le réseau poreux de l'échantillon,
- 2 bains de résine pure :
 - durée de chaque bain : une demi-journée minimum
 - but : évacuer le solvant restant dans le réseau poreux de l'échantillon et pouvant perturber la polymérisation de la résine. Si le solvant n'est pas totalement évaporé avant la mise en étuve des moules, la polymérisation de la résine est ralentie voire impossible.

-

L'échantillon est alors moulé dans de la résine pure et mis en étuve non-ventilée à 60°C pour permettre la polymérisation de la résine.

L'échantillon est plongé dans la résine plutôt que recouvert de résine pour éviter que la face inférieure soit mal imprégnée et pour améliorer l'évacuation de l'air. On évite ainsi le piégeage de bulles d'air qui affecteraient la pénétration de la résine et seraient source de perturbations lors de la coupe à l'ultramicrotome.

Les solvants utilisés au cours de ces essais sont de l'éthanol, de l'acétone et de l'oxyde de propylène. L'oxyde de propylène est le solvant permettant d'obtenir les résultats les plus fiables, mais pour des raisons de sécurité (risques recensé par les fiches de sécurités détaillés en annexe), des essais ont été menés en le remplaçant par de l'éthanol ou de l'acétone. De bons résultats ont été obtenus à l'aide de ces deux solvants mais ils ne permettent pas systématiquement d'obtenir une bonne polymérisation de la résine.

Procédure de mise en forme des échantillons

Les échantillons initialement imprégnés sont des échantillons de dimensions 5 x 2 x $0,5 \text{ mm}^3$ obtenus par découpe à la micro-tronçonneuse et par polissage.

Une fois imprégnés de résine, les échantillons sont à nouveau découpés et polis afin d'obtenir une extrémité pointue la plus fine possible. Bien que la théorie autorise la découpe du béton par un couteau diamant, il n'est pas possible de découper de gros échantillons (par exemple d'une section d'un millimètre carré) car ils imposeraient de fortes contraintes de compression sur le couteau. Lorsque le couteau diamant subit de trop fortes sollicitations de compression durant la coupe, les lames ultraminces obtenues ne présentent pas une épaisseur uniforme ce qui peut perturber l'observation. On risque également de détériorer la partie tranchante du couteau diamant.

Les échantillons sont ensuite une nouvelle fois imprégnés et moulés dans une forme compatible avec la découpe à l'ultramicrotome (figure 77 A). L'extrémité du barreau de résine contenant l'échantillon est taillée en forme de pyramide pour permettre la bonne découpe des lames ultraminces ainsi que leur séparation (figure 77 B).



Figure 77 : Echantillons imprégnés pour découpe ultramince à l'ultramicrotome A : Echantillons imprégnés B : Barreau et échantillon idéal pour découpe à l'ultramicrotome

C : Echantillon imprégnés dans le porte échantillon de l'ultramicrotome

Préparation des grilles de TEM

Les lames ultraminces doivent être soutenues mécaniquement sur un support pour permettre leur manipulation. Ce support doit rester transparent aux électrons et ne pas modifier les résultats des observations et analyses chimiques. On utilise donc des grilles dont on comble les trous en les recouvrant d'un film de résine (formvar, Polyvinyl formal resin).

Le formvar se présente sous la forme d'une poudre sèche. La procédure de préparation des grilles commence par la dilution de 1,25g de formvar dans 50ml de 1,2 dichloroéthane. Cette solution dite de stockage doit reposer au minimum 24 heures. La solution de travail est obtenue en diluant 5ml de la solution de stockage dans 50ml de 1,2 dichloroéthane. Deux procédures de préparation ont été utilisées :

- la première procédure consiste à déposer à la micropipette une goutte de solution dans un cristallisoir rempli d'eau distillée et filtrée (pour éliminer les particules en suspension dans l'eau). Un film de formvar se forme à la surface de l'eau.
- la seconde procédure (figure 78 phase 1 à 3) de dépôt consiste tout d'abord à plonger une lame de verre dans le bêcher contenant la solution de travail. Le film de formvar est ensuite séché à l'air et découpé à l'aide d'un scalpel sur les bords de la lame. La lame de verre est alors délicatement plongée dans un cristallisoir rempli d'eau distillée et filtrée afin de permettre au film de formvar de se déposer à la surface de l'eau



Figure 78 : Dépôts d'une membrane de formvar, procédure 2 [115]

Quelle que soit la procédure utilisée, les grilles sont déposées sur le film de formvar, en prenant soin de les mettre toutes dans le même sens. Les grilles sont ensuite récupérées à l'aide d'un parafilm sur lequel elles adhérent (figure 78 phase 4 et 5).

Les grilles ainsi recouvertes se conservent dans un dessiccateur. Pour des raisons de sécurité liées à la manipulation du 1,2 dichloroéthane, ces manipulations doivent être menées sous hotte à extraction.

Ces deux techniques ont permis d'obtenir de bons résultats. La première méthode présente l'intérêt d'être relativement simple mais ne permet pas toujours d'obtenir des films réguliers si la concentration du formvar dans le dichloroéthane est trop forte. La seconde méthode permet d'obtenir des films réguliers mais il est parfois délicat de déposer le film de formvar sur l'eau distillée.

Découpe des échantillons à l'ultramicrotome

La préparation de coupes ultraminces à l'aide d'un ultramicrotome est généralement utilisée pour la découpe d'échantillons mous. Initialement dédié à la découpe d'échantillons biologiques, cet outil est particulièrement adapté à la découpe d'échantillons qui présentent une dureté faible ou modérée et qui restent cohérents sous la forme de lames ultraminces. De plus, les efforts de compression modérés s'exerçant sur le diamant lors de la coupe de ces échantillons permettent d'obtenir relativement aisément des coupes régulières et donc exploitables.

Dans le cas de la découpe des pâtes de ciment, les paramètres de coupe (la vitesse de coupe et l'épaisseur des lames) ont été optimisés dans le but d'obtenir des lames régulières limitant les artéfacts d'observation et pour assurer la cohérence des lames. Lorsque les lames sont trop épaisses, la découpe est irrégulière et de mauvaise qualité car les efforts sur le couteau sont trop importants. Lorsque les lames sont trop minces, elles manquent de cohérence : elles sont délicates à manipuler et les risques de détérioration sont très importants. L'utilisation d'une vitesse de coupe trop élevée ne permet pas d'obtenir des coupes régulières mais généralement froissées et souvent déformées. L'utilisation d'une vitesse de coupe trop faible engendre la désagrégation de la coupe au contact de l'eau contenue dans la cuve du couteau diamant.

Cette optimisation des conditions de coupe a permis de montrer que la découpe de lames de moins de 80 nanomètres d'épaisseur ne permet pas de conserver l'échantillon qui se désagrège au fur et à mesure de la coupe. Les paramètres de coupe ayant permis d'obtenir les meilleurs résultats sont :

- une vitesse de coupe de 0,2 millimètres par secondes,
- une avance (épaisseur des lames ultraminces) de 100 nanomètres.

Une fois découpées, les lames ultraminces sont positionnées sur les grilles de MET.

1.2. Analyse STEM

Les tensions d'accélération des électrons utilisées sont comprises entre 15kV et 20kV et permettent d'obtenir une énergie de faisceau suffisante pour l'analyse des éléments recherchés (principalement calcium, énergie de la raie K α : 3,7 keV) et un contraste suffisant pour l'observation des échantillons étudiés.

Les observations et analyses ont été menées sous pression partielle de vapeur d'eau de 2,3 Torr (306,6 Pa).

2. Ciment non colonisé

Les échantillons de mortier et de pâtes de ciment ont permis de mettre au point la procédure de découpe en ultramicrotomie.

Les analyses EDS des coupes d'échantillons de pâtes de ciment non colonisés réalisées (figure 79 C) ont permis de confirmer la présence de ciment dans les lames obtenues. En effet, le calcium identifié lors de ces analyses n'est présent que dans le matériau cimentaire :

- la résine ne se compose que d'oxygène, d'hydrogène, d'azote et de carbone,
- la grille de microscopie est en cuivre,
- le support des grilles est en aluminium
- le détecteur situé sous la grille en cuivre est en silicium recouvert d'une fine couche d'or.

Le calcium, entrant dans la composition élémentaire du ciment, ne peut alors provenir que de l'échantillon.



Figure 79 : Analyses MEBT et EDS de lames ultraminces de mortier normalisé de base CEM I A : Image MEB, B : Image MEBT, C : Analyse EDS du mortier

L'optimisation des paramètres de découpe en ultramicrotomie a permis d'obtenir des coupes de pâtes de ciment cohérentes et analysables tel que montré en figure 80.



Figure 80 : Echantillon imprégné de résine Araldite 6005 pure, grille avec membrane de formvar A : CEM III, image de microscopie électronique à balayage B : CEM III, image de microscopie électronique à balayage en transmission

3. Biodétérioration des pâtes de ciment colonisées

Des échantillons ont été plongés dans différents milieux pour déterminer les actions respectives des BSR, des BTR et des BSO sur chacune des nuances cimentaires étudiées.

Des essais comparatifs ont été menés sur des séries de 4 bouillons de culture pour chacun des trois types de bactéries analysés :

- un bouillon stérile sans échantillon (BSSE). Ces bouillons ont été élaborés à partir d'eau de la nappe phréatique stérilisée.
- un bouillon stérile avec échantillon (BSAE). Ces bouillons ont été élaborés à partir d'eau de la nappe phréatique stérilisée. Les échantillons ne sont, quant à eux, pas stérilisés car la stérilisation des échantillons dans la masse consisterait à autoclaver les échantillons et cette technique ne permettrait pas de garantir leur nature cristallographique.
- un bouillon non stérile sans échantillon (BNSSE). Ces bouillons ont été élaborés à partir d'eau de la nappe phréatique non stérilisée.
- un bouillon non stérile avec échantillon (BNSAE). Ces bouillons ont été élaborés à partir d'eau de la nappe phréatique non stérilisée.

La stérilisation de l'eau de la nappe phréatique est obtenue par filtration à 0,1 μ m. Ces milieux de culture ont fait l'objet d'un suivi de pH. Entre 0 et 96 jours, des prélèvements de 5ml ont été effectués sous atmosphère stérile sur chacun des bouillons étudiés (les lundis et vendredis de chacune des semaines). Le pH de ces prélèvements a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre de paillasse. Pour obtenir les anaérobioses, les milieux BSR et BTR ont été saturés en azote par bullage pendant 30 minutes.

Les essais de bioréceptivité en milieu de laboratoire ont été menés dans des flacons stériles de 1 litre de contenance. Chacun des flacons contient les trois nuances cimentaires afin de garantir des conditions d'incubation strictement identiques (figure 66). L'incubation des réacteurs (milieu de culture + échantillons) a été faite dans une étuve non ventilée à une température de $35\pm1^{\circ}$ C.

3.1. Milieu général, STEM

L'imprégnation des échantillons colonisés a été effectuée à l'aide de la procédure résine – solvant (détaillée au paragraphe1.2. *Procédures de préparation des échantillons*) :

- résine Spurr,
- oxyde de propylène.

Une fois découpés, les échantillons ont été analysés en STEM et à l'aide du module EDS du microscope. Les résultats obtenus sont présentés figures 81 à 84 pour les différents fixateurs utilisés.



Figure 81 : Echantillon de CEM I colonisé, analyse STEM, fixation solution 1 formaldéhyde 4% dans tampon cacodylate de Na ; STEM + EDS



Figure 82 : Echantillon de CEM I colonisé, analyse STEM, fixation solution 2 B : CEM I, fixation solution 2 : formaldéhyde 1% - glutaraldéhyde 1% dans tampon cacodylate de Na ; STEM + EDS



Figure 83 : Echantillon de CEM I colonisé, analyse STEM, fixation solution 3 C : CEM I, fixation solution 3 : glutaraldéhyde 2% dans tampon cacodylate de sodium ; STEM



Figure 84 : Echantillon de CEM I colonisé, analyse STEM, fixation solution 4 D : CEM I, fixation solution 4 : glutaraldéhyde 2% dans tampon phosphate ; STEM

L'analyse EDS de chacune des coupes a permis de montrer, comme pour les essais réalisés avec les échantillons non colonisés, la présence de calcium et donc de l'interface résine – pâte de ciment.

L'observation des coupes effectuées montre que des morphologies comparables à celles des bactéries sont reconnaissables sur les clichés obtenus, principalement pour les échantillons préparés à l'aide des fixateurs 2 et 3 (figures 82-B et 83-B, zones entourées). Ces formes microbiennes se retrouvent à environ 10 μ m de la surface du matériau.

L'étude de la porosité des échantillons a montré que la géométrie du réseau poreux ne permet pas aux microorganismes d'y pénétrer. Les bactéries observées qui ont pénétré à une profondeur d'environ 10 μ m à l'intérieur des échantillons n'ont pu le faire que par le biais d'une fissure.

Les colonisations microbiennes sur les CEM I plongés dans le milieu de culture général pendant 2,5 mois ne sont pas uniformes sur la surface des échantillons. Il est donc nécessaire d'effectuer beaucoup de coupes et d'observations pour obtenir de bons résultats, notamment en ce qui concerne la pénétration des bactéries. Ces analyses permettent de visualiser la surface du matériau (limite matériau – résine) mais ne permettent pas encore de visualiser distinctement le réseau poreux des échantillons.

3.2. Analyse des dépôts formés - Milieu BTR

Le suivi de pH des milieux BTR (BSSE, BSAE, BNSSE, BNSAE) est présenté en figure 85.



Le suivi des différents milieux montre que leur pH reste stable tout au long de l'essai, environ pH 8.

La DRX-IR a permis l'identification des phases cristallines présentes à la surface des échantillons plongés dans les différents milieux BTR. Ces phases sont présentées par le tableau 24, les diffractogrammes sont présentés en annexes.

BTR	CEM I	CEM III	CEM V
Sain	Portlandite	Calcite	Portlandite
	Ettringite	Portlandite	Ettringite
	Gypse	Silicate de calcium	Gypse
	Tobermorite	Alumino-silicate de calcium	Quartz (silice)
		Ettringite	Tobermorite
		Tobermorite	Calcite
		Gypse	
BSAE	Calcite	Vatérite	Calcite
	Silicate de calcium	Silicate de calcium	Silicate de calcium
	Gypse	Gypse	Quartz (silice)
		Calcite	Gypse
		Phosphate calco-magnésien	
BNSAE	Carbonate de calcium	Carbonate de calcium	Calcite
	Dolomite	Calcite	Carbonate de calcium
	Calcite	Gypse	Quartz (silice)
		Vatérite	Silicate de calcium

Tableau 24 : Composition de surface des échantillons sains et composition des dépôts à la surface des échantillons plongés 3 mois dans les milieux BTR, phases cristallines

3.2.1. Influence de la nuance cimentaire

BSSE et BSAE ne diffèrent que par la présence des échantillons : la composition des milieux, la procédure de stérilisation des milieux, les durées d'incubation sont identiques. La présence des échantillons dans les flacons contenant un milieu de culture propice au développement des BTR n'influence pas le pH du milieu (figure 85). Les compositions des surfaces des échantillons sains et plongés dans les BSAE comparées ici sont rappelées par les tableau 25.

BTR	CEM I	CEM III	CEM V
Sain	Portlandite	Calcite	Portlandite
	Ettringite	Portlandite	Ettringite
	Gypse	Silicate de calcium	Gypse
	Tobermorite	Alumino-silicate de calcium	Quartz (silice)
		Ettringite	Tobermorite
		Tobermorite	Calcite
		Gypse	
BSAE	Calcite	Vatérite	Calcite
	Silicate de calcium	Silicate de calcium	Silicate de calcium
	Gypse	Gypse	Quartz (silice)
		Calcite	Gypse
		Phosphate calco-magnésien	

Tableau 25 : Composition de surface des échantillons sains et composition des dépôts à la surface des échantillons plongés 3 mois dans le BSAE BTR, phases cristallines

Les résultats des essais de DRX-IR montrent que :

- les compositions des surfaces des différents échantillons ont évolué lors de l'incubation dans le milieu de BSAE, par comparaison avec les analyses de DRX-IR des échantillons sains : portlandite, tobermorite et ettringite ne sont plus détectés après 3 mois d'immersion dans le BSAE.
- les dépôts présents à la surface des échantillons immergés dans le milieu stérile ne sont pas strictement identiques pour les trois nuances cimentaires (tableau 25). Le phosphate calco-magnésien ne se retrouve notamment qu'à la surface du CEM III, et le quartz (silice) qu'à la surface du CEM V.

Les surfaces des trois types d'échantillons sont intégralement ou pour partie composées de carbonate de calcium (calcite) et de silicate de calcium sous différentes formes cristallographiques. Le milieu de culture ne contient pas de silicium mais contient du calcium sous la forme de chlorure de calcium dans des quantités qui ne permettent pas de justifier une telle présence à la surface de tous les échantillons (0,15 g/l de CaCl₂.2H₂O soit environ 0,041 g/l ou 1,025 mmol/l de calcium) : le calcium et le silicium entrant dans la composition de ces dépôts proviennent donc des échantillons.

Les analyses DRX-IR et EDS de la surface des échantillons de CEM I dans le BSAE n'ont permis de détecter que la présence de carbonate de calcium et de silicate de calcium. Le carbonate de calcium est la phase prédominante dans ces dépôts. Ce type de dépôts s'observe également après carbonatation et lixiviation d'échantillons de pâtes de ciment de CEM I [116].

La surface des échantillons de CEM III contient un phosphate calco-magnésien (CaMgP₂O₇). Le magnésium est présent dans le milieu de culture dans de faibles proportions (2 g/l de MgCl₂.6H₂O soit environ 0,2364 g/l ou 9,85 mmol/l de magnésium) et est également présent dans la chimie de tous les ciments utilisés. Le CEM III est celui qui contient le plus de magnésium : CEM I \approx 0,78% ; CEM III \approx 3,92% ; CEM V \approx 2,72%. Cependant le diffractogramme du CEM III montre que les pics caractéristiques du phosphate calco-magnésien ont une intensité très faible : soit cette phase n'est présente qu'en faible proportion soit elle est mal cristallisée. L'absence de ces pics sur les diffractogrammes des CEM I et CEM V et leur faible intensité sur celui du CEM III montrent que le magnésium provient des échantillons et que, si cette phase est présente à la surface des CEM I et CEM V, c'est dans des quantités qui ne permettent pas sa détection en DRX-IR.

La silice (quartz) apparaît à la surface des échantillons de CEM V avant et après leur immersion. Ces échantillons contiennent de la silice, chimiquement inerte, par le biais des cendres volantes siliceuses. L'analyse des surfaces en DRX-IR permet de limiter l'analyse aux premiers micromètres de la surface des échantillons : la présence des pics caractéristiques de la silice après immersion dans le BSAE signifie que :

- soit le dépôt de carbonate de calcium et de silicate de calcium est d'une faible épaisseur permettant aux rayons X de traverser le dépôt et d'être diffractés par la silice,
- soit le dépôt ne recouvre pas totalement la surface des échantillons et des particules de silice restent ainsi en surface.

3.2.2. Influence des bactéries

Les résultats obtenus montrent que les BTR cultivées ne modifient pas le pH des milieux de culture (figure 85) Ce genre bactérien est réputé capable d'acidifier les milieux dans certaines conditions mais toutes les espèces n'ont pas ce comportement, on peut trouver des BTR neutrophiles ce qui semble être le cas dans l'eau de la nappe phréatique [62].

Les BTR influencent la composition des dépôts formés à la surface des échantillons, les compositions des surfaces des échantillons plongés dans les BSAE et le BNSAE comparées ici sont rappelées dans le tableau 26.

BTR	CEM I	CEM III	CEM V
BSAE	Calcite	Vatérite	Calcite
	Silicate de calcium	Silicate de calcium	Silicate de calcium
	Gypse	Gypse	Quartz (silice)
		Calcite	Gypse
		Phosphate calco-magnésien	
BNSAE	Carbonate de calcium	Carbonate de calcium	Calcite
	Dolomite	Calcite	Carbonate de calcium
	Calcite	Gypse	Quartz (silice)
		Vatérite	Silicate de calcium

Tableau 26 : Composition des dépôts à la surface des échantillons plongés 3 mois ans les milieux BTR, phases cristallines

Les spectres de DRX-IR respectifs des échantillons de CEM I et de CEM V plongés dans le BNSAE sont comparables avec ceux des échantillons plongés dans le BSAE :

- les surfaces des deux échantillons de CEM I sont principalement composées de carbonate de calcium (dont de la calcite) ;
- les surfaces des deux échantillons de CEM V sont principalement composées de calcite, de silicate de calcium et de quartz.

L'échantillon de CEM I plongé dans le BNSAE se différencie principalement de celui plongé dans le BSAE par la présence d'un carbonate calco-magnésien du type dolomite de formule chimique $CaMg(CO_3)_2$). La dolomite peut être produite par à la réaction d'ions magnésium avec du carbonate de calcium [117] en suivant l'équation (42) dont le produit de solubilité pK est de 1,85 :

 $2CaCO_3 + Mg^{2+} \leftrightarrow CaMg(CO_3)_2 + Ca^{2+} \qquad (42)$

Les BSR sont mises en cause dans le processus de formation de la dolomite dans des lacs au sud de l'Australie [118] ou des lagons au Brésil [119] : l'activité microbienne modifie les conditions environnementales permettant ainsi la cristallisation de la dolomite par l'augmentation du pH et de l'alcalinité carbonatée (ou alcalinité carbonate) du milieu. Bien que la littérature ne mette pas en cause les BTR mais les BSR dans la formation de la dolomite, les niveaux de pH évoqués dans la littérature [118] (7,8 < pH < 9,3) correspondent au niveau de pH mesuré dans les milieux BTR et l'alcalinité carbonate peut localement être liée à la dissolution d'une partie du carbonate de calcium bien que sa solubilité soit faible (K_s = 3,36.10⁻⁹ [120] soit pK_s = 8,46). Ce phénomène ne s'observe que pour l'échantillon contenant le plus clinker donc le plus de CaCO₃ de CEM I.

3.3. Analyse des dépôts formés - Milieu BSR

Le suivi du pH des milieux BSR (BSSE, BSAE, BNSSE, BNSAE) est présenté en figure 86.



Figure 86 : Milieux nutritifs BSR, évolution du pH

La surface des échantillons a été analysée après trois mois d'immersion, en fin d'essai, en DRX-IR et en EDS. Les résultats obtenus sont synthétisés par le tableau 27. Les spectres de chacune des analyses sont regroupés en annexe.

BSR	CEM I	CEM III	CEM V
Sain	Portlandite	Calcite	Portlandite
	Ettringite	Portlandite	Ettringite
	Gypse	Silicate de calcium	Gypse
	Tobermorite	Alumino-silicate de calcium	Quartz (silice)
		Ettringite	Tobermorite
		Tobermorite	Calcite
		Gypse	
BSAE	Carbonate de	Silicate de calcium	Calcite
	calcium	Calcite	Quartz
	Brucite	Brucite	Silicate de calcium
	Phospho-carbonate	Gypse	Gypse
	de calcium	Vatérite	
BNSAE	Calcite	Calcite	Calcite

Tableau 27 : Composition de surface des échantillons sains et composition des dépôts à la surface des échantillons plongés 3 mois dans les milieux BSR, phases cristallines

3.3.1. Cristallisation à trois semaines d'incubation

Afin d'analyser la bioréceptivité des échantillons au bout de 3 semaines dans le BNSAE, les analyses des dépôts ont été effectuées. Elles ont montré la présence de cristaux à la surface des échantillons. Leurs analyses EDS montrent qu'ils sont principalement composés de magnésium, de phosphore et d'oxygène (figure 87).



Figure 87 : Images MEB et analyses EDS des cristaux à la surface des échantillons, milieu BSR à 3 semaines d'incubation

Des analyses complémentaires de diffraction des rayons X de ces dépôts (figure 88) ont montré que ce sont des cristaux de Struvite (NH₄MgPO_{4.6}H₂O), un phosphate ammoniaco-magnésien hexahydraté de structure orthorhombique.



Figure 88 : Dépôts à la surface des échantillons de CEM V immergés dans le milieu BSR - Spectre de diffraction des rayons X

La formation de la struvite est un produit de la réaction (43) [121] :

$$Mg^{2+} + NH_4^+ + PO_4^{3-} + 6H_2O \leftrightarrow MgNH_4PO_4.6H_2O$$
(43)

Le milieu de culture propice au développement des BSR inclut dans sa composition tous les composés chimiques permettant la cristallisation des phosphates de magnésium (MgS₄O.7H₂O; NH₄Cl; K₂HPO₄). Les ciments étudiés contiennent également du magnésium (CEM I \approx 0,78%; CEM III \approx 3,92%; CEM V \approx 2,72%) sous forme de magnésie (MgO). La formation des dépôts à la surface des échantillons peut donc être due à une réaction entre les composants propres du milieu de culture mais également à une réaction du milieu de culture avec les composants des échantillons. Les analyses MEB montrent que le CEM III est l'échantillon qui présente le plus grand nombre de cristaux à sa surface, c'est également celui qui contient le plus de magnésium dans sa composition. Les échantillons de CEM I et de CEM V présentent d'importantes de cristallisations comparables. La quantité de magnésium dans l'échantillon semble donc influencer la formation de la struvite à la surface des échantillons. La présence de magnésie dans les ciments engendre lors de l'hydratation la formation de brucite (Mg(OH)₂) [122] dont la solubilité est très faible (K_s=5,61.10⁻¹² [120] soit pK_s=11,25) : la quantité d'ions Mg²⁺ libérés par les échantillons est donc très faible.

Le milieu utilisé n'engendre pas à lui seul la précipitation de la struvite : on ne détecte aucune présence de ces cristaux à la surface du flacon en verre borosilicate utilisé, la cristallisation des dépôts à la surface des échantillons peut s'expliquer par le pH élevé de celle-ci. La cristallisation de la struvite apparaît pour des environnements dont le pH excède 8 [123]. Bien que le pH initial global du milieu soit inférieur à 8 (pH 6,5), le pH local aux abords de la surface dépasse 8 dans le cas d'un matériau cimentaire carbonaté ou non, il est donc propice à la cristallisation des dépôts. Le minimum de solubilité de la struvite se rencontre pour des pH compris entre 9 et 10,7 [124]. Ce qui correspond au pH d'un matériau cimentaire carbonaté et peut localement être le cas sur les échantillons de pâte de ciment étudiés.

Ce dépôt n'a pas empêché la colonisation bactérienne des échantillons, au bout de 3 mois la struvite n'est plus détectable dans les dépôts formés dans les BSAE et BNSAE. Elle est probablement recouverte par les dépôts décrits ci-après.

3.3.2. Influence de la nuance cimentaire

Le suivi comparatif des BSAE et BSSE montre que la présence des échantillons influence le pH des milieux (figure 86) : le milieu contenant les échantillons montre un pH de l'ordre de 10 alors que le pH du BSSE évolue entre 6 et 7. Au bout de trois mois, tous les milieux montre un pH de l'ordre de 8. Les compositions des surfaces des échantillons sains et plongés dans les BSAE comparées ici sont rappelées par le tableau 28.

BSR	CEM I	CEM III	CEM V
Sain	Portlandite	Calcite	Portlandite
	Ettringite	Portlandite	Ettringite
	Gypse	Silicate de calcium	Gypse
	Tobermorite	Alumino-silicate de	Quartz (silice)
		calcium	Tobermorite
		Ettringite	Calcite
		Tobermorite	
		Gypse	
BSAE	Carbonate de	Silicate de calcium	Calcite
	calcium	Calcite	Quartz
	Brucite	Brucite	Silicate de calcium
	Phospho-carbonate	Gypse	Gypse
	de calcium	Vatérite	

Tableau 28 : Composition de surface des échantillons sains et composition des dépôts à la surface des échantillons plongés 3 mois dans le BSAE BSR, phases cristallines

Comme pour les échantillons plongés dans le milieu BTR, la phase principale des dépôts à la surface des 3 nuances cimentaires est le carbonate de calcium. Les échantillons plongés dans le BSAE propice au développement des BSR présentent des compositions chimiques telles que la brucite (CEM I et CEM III) différentes de celles des échantillons sains où portlandite, tobermorite et ettringite prédominent normalement (tableau 28).

Les surfaces des échantillons de CEM I et de CEM III contiennent de l'hydroxyde de magnésium (brucite). Le milieu de culture contient une faible proportion de magnésium (0,2068 g/l soit une concentration de 8,617 mmol/l). Cette cristallisation n'est pas due au magnésium des échantillons : alors que le CEM V contient plus de magnésium, la présence de brucite n'a pas été détectée à leur surface.

3.3.3. Influence des bactéries

Les résultats obtenus montrent que les BSR cultivées influencent le pH des milieux de culture (figure 86). Les BSR peuvent acidifier les environnements dans lesquels elles évoluent [62]. Dans la cas des milieux étudiés, il n'y a pas d'acifidification : le BNSAE présente un pH plus bas que le BSAE, respectivement de l'ordre de 8,31 et de 8,7. Les

BSR	CEM I	CEM III	CEM V
BSAE	Carbonate de	Silicate de calcium	Calcite
	calcium	Calcite	Quartz
	Brucite	Brucite	Silicate de calcium
	Phospho-carbonate	Gypse	Gypse
	de calcium	Vatérite	
BNSAE	Calcite	Calcite	Calcite

compositions des surfaces des échantillons plongés dans les BSAE et le BNSAE comparées ici sont rappelées par le tableau 29.

Tableau 29 : Composition des dépôts à la surface des échantillons plongés 3 mois dans les milieux BSR, phases cristallines

Les analyses de DRX-IR de la surface des échantillons plongés dans le BNSAE n'ont permis de détecter que la présence de calcite à la surface des échantillons alors que celles des échantillons plongés dans le BSAE montrent une composition de surface plus variée (tableau 29). A l'inverse du milieu BTR, les dépôts de calcite recouvrent toute la surface des échantillons. Les BSR peuvent être classées en 2 groupes principaux en fonction du caractère complet ou partiel de l'oxydation du donneur d'électrons. Dans le milieu de culture utilisé, le donneur d'électrons est le lactate de sodium qui s'ionise en suivant l'équation (44) :

$$C_3H_5NaO_3 \rightarrow Na^+ + CH_3CHOHCOO^-$$
 (44)

Les équations (45) et (46) représentent les réactions chimiques régissant les deux types d'oxydation de l'ion lactate, donneur d'électrons, par les BSR [62].

$$CH_{3}CHOHCOO^{-} + 3SO_{4}^{2-} \rightarrow 6HCO_{3}^{-} + 2HS^{-} + H^{+}$$

Lactate + Sulfate \rightarrow Acide carbonique + Hydrogène sulfuré + Ion H⁺ (45)

 $CH_{3}CHOHCOO^{-} + SO_{4}^{2-} \rightarrow 2HCO_{3}^{-} + 2CH_{3}COO^{-} + H_{2}O + HS^{-} + H^{+}$ Lactate + Sulfate \rightarrow Acide carbonique + ion $CH_{3}COO^{-}$ + eau + hydrogène sulfuré + Ion H⁺ (46)

Ces deux réactions produisent de l'acide carbonique qui peut réagir avec la portlandite (équation 47) et les silicates de calcium hydratés (équation 48) pour former du carbonate de calcium comme lors de la carbonatation des ciments.

 $CO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O \quad (47)$ $CxSyHz + xH_2CO_3 \rightarrow xCaCO_3 + ySiO_2.tH_2O + (x-t+z)H_2O \quad (48)$

La formation de carbonate de calcium à la surface de tous les échantillons plongés dans le BNSAE propice au développement des BSR s'explique donc par l'activité métabolique des bactéries.

3.4. Analyse des dépôts formés - Milieu BSO

Le suivi du pH des milieux BSO (BSSE, BSAE, BNSSE, BNSAE) est présenté en figure 89.



Figure 89 : Milieux nutritifs BSO, évolution du pH

La surface des échantillons a été analysée après trois mois d'immersion, en fin d'essai, en DRX-IR et en EDS. Les résultats obtenus sont synthétisés par le tableau 30. Les spectres de chacune des analyses sont regroupés en annexe.

BSO	CEM I	CEM III	CEM V
Sain	Portlandite	Calcite	Portlandite
	Ettringite	Portlandite	Ettringite
	Gypse	Silicate de calcium	Gypse
	Tobermorite	Alumino-silicate de calcium	Quartz (silice)
		Ettringite	Tobermorite
		Tobermorite	Calcite
		Gypse	
BSAE	Calcite	Calcite	Calcite
	Brucite	Brucite	Brucite
	Silicate de	Silicate de calcium	Silicate de calcium
	calcium		
BNSAE	Calcite	Calcite	Calcite
	Hydrogéno-	Hydrogéno-phosphate de	Hydrogéno-phosphate
	phosphate de	calcium hydraté	de calcium hydraté
	calcium hydraté	Phosphate de calcium	
		hydraté	

Tableau 30 : Composition de surface des échantillons sains et composition des dépôts à la surface des échantillons plongés 3 mois dans les milieux BSO, phases cristallines

3.4.1. Influence de la nuance cimentaire

Le suivi comparatif des BSAE et BSSE montre que la présence des échantillons influence le pH des milieux (figure 89) : le milieu contenant les échantillons montre une évolution rapide de son pH pour atteindre un niveau de 9,7 alors que le pH du BSSE atteint 4,1 au bout de 96 jours. La présence des échantillons engendre donc une augmentation significative du pH du milieu. Les compositions des surfaces des échantillons sains et plongés dans les BSAE comparées ici sont rappelées par le tableau 31.

BSO	CEM I	CEM III	CEM V
Sain	Portlandite	Calcite	Portlandite
	Ettringite	Portlandite	Ettringite
	Gypse	Silicate de calcium	Gypse
	Tobermorite	Alumino-silicate de calcium	Quartz (silice)
		Ettringite	Tobermorite
		Tobermorite	Calcite
		Gypse	
BSAE	Calcite	Calcite	Calcite
	Brucite	Brucite	Brucite
	Silicate de	Silicate de calcium	Silicate de calcium
	calcium		

Tableau 31 : Composition de surface des échantillons sains et composition des dépôts à la surface des échantillons plongés 3 mois dans le BSAE BSO, phases cristallines

Les analyses de DRX-IR montrent que les dépôts formés à la surface des échantillons plongés dans le BSAE sont tous composés de calcite (CaCO₃), de brucite $(Mg(OH)_2)$ et de silicate de calcium (Ca₂SiO₄) quelle que soit la nuance cimentaire considérée. Les proportions des produits formés sont en revanche différentes, la brucite est la phase majoritaire à la surface du CEM I, la calcite la phase principale de la surface du CEM V et du CEM III.

3.4.2. Influence des bactéries

Le suivi comparatif des BSAE et BSSE montre que la présence des BSO influence fortement le pH des milieux (figure 89). Pour les milieux sans échantillons, qu'ils soient stériles ou non, le pH au bout de 96 jours est de l'ordre de 4, l'activité métabolique n'a pas acidifié le milieu. En revanche, en présence d'échantillons, on constate une différence importante du pH au bout de 96 jours (9,7 sans présence bactérienne et 5,9 avec bactéries). L'activité métabolique a acidifié le milieu. Bien que le pH de ce milieu n'atteigne pas les valeurs recensées dans la littérature (entre 0,5 et 1 [58]), cet essai confirme que les BSO de la flore microbienne de la nappe phréatique rhénane peuvent développer des environnements fortement agressifs pour les matériaux cimentaires. Les compositions des surfaces des échantillons plongés dans les BSAE et le BNSAE comparées ici sont rappelées par le tableau 32.
BSO	CEM I	CEM III	CEM V
BSAE	Calcite-Brucite	Calcite	Calcite
	Silicate de	Brucite	Brucite
	calcium	Silicate de calcium	Silicate de calcium
BNSAE	Calcite	Calcite	Calcite
	Hydrogéno-	Hydrogéno-phosphate de	Hydrogéno-phosphate
	phosphate de	calcium hydraté	de calcium hydraté
	calcium hydraté	Phosphate de calcium	
		hydraté	

Tableau 32 : Composition des dépôts à la surface des échantillons plongés 3 mois dans les milieux BSO, phases cristallines

L'analyse MEB des échantillons de pâte de ciment plongés dans le milieu nutritif propice au développement des bactéries sulfo-oxydantes ne permet pas d'observer de colonisation de leurs surfaces. La présence de BSO dans le milieu de culture a cependant été confirmée par culture sur milieu solide gélosé en boîte de Pétri. Les essais de DRX montrent que tous les échantillons sont recouverts de carbonate de calcium et d'hydrogéno-phosphate de calcium hydraté. Le dépôt présent à la surface du CEM III contient également du phosphate de calcium. Malgré la décroissance de pH du milieu, les analyses effectuées n'ont pas permis de mettre en évidence la présence ni de gypse ni d'ettringite (les produits de corrosion issus de la dégradation des matériaux cimentaires par l'acide sulfurique métabolisé par les BSO recensés dans la littérature tel que décrit au paragraphe 4.2 *Les attaques chimiques d'origines biologiques* du chapitre I *Bioréceptivité, biodégradation : les différents acteurs*).

Le milieu de culture utilisé ne contient qu'une très faible proportion de calcium (Tableau 15, 0,13g/l de CaCl₂.2H₂O soit 35 mg/l de Ca). Le calcium composant les dépôts ne peut être issu que de l'échantillon. Le dépôt de phosphate de calcium formé à la surface des échantillons est donc issu du passage des ions calcium du matériau en solution et de leur réaction avec les ions phosphate entrant dans la composition du milieu de culture. Ce phénomène est connu dans le cas des matériaux minéraux [125]. Le milieu utilisé contient les phosphates (0,4g/l de KH₂PO₄ et 0,6g/l de K₂HPO₄ soit environ 0,6 g/l de phosphate PO₄) nécessaires à la réaction chimique.

Cette formation d'hydrogéno-phosphate de calcium est donc due à la réaction des composés du milieu avec le calcium de l'échantillon. Cette formation n'a pas été constatée dans le BSAE dont le pH est supérieur à celui du BNSAE.

La réaction des ions phosphate avec les éléments chimiques de l'échantillon, qui semble être liée à la présence des BSO dans le milieu, entraîne donc une modification de la physico-chimie de sa surface qui semble inhiber la colonisation microbienne.

Ces essais n'ont pas permis d'obtenir la formation des produits issus de la dégradation par l'acide sulfurique de la matrice cimentaire. Le suivi du pH des milieux BSO montre que les microorganismes présents dans la nappe phréatique sont capables de développer des environnements agressifs dont les pH sont inférieurs à 2 quand les conditions sont favorables à leur développement. Le niveau de pH le plus bas obtenu dans le BNSAE propice au développement des BSO reste supérieur à un pH de 4 à partir duquel les microorganismes les plus agressifs pour le béton ont été rencontrés, les *Thiobacilli Thiooxidans* [44].

3.5. Logigrammes des essais et résultats obtenus

Les figures 90, 91 et 92 présentent respectivement les logigrammes des essais et les résultats obtenus pour les échantillons de pâtes de ciment de CEM I, de CEM III et de CEM V au bout de 96 jours. Le tableau 33 rappelle les pH à 1 jour et à 96 jours des différents milieux stériles et non stériles avec échantillons.



Figure 90 : Logigramme des essais et résultats – CEM I



Figure 91 : Logigramme des essais et résultats – CEM III



Figure 92 : Logigramme des essais et résultats - CEM V

Milieu		pH à 1 jour	pH à 96 jours
DCD	Stérile	10,1	8,7
DSK	Non stérile	7,2	8,3
BSO	Stérile	10,1	9,7
	Non stérile	6, 8	5,9
DTD	Stérile	7,2	8,0
DIK	Non stérile	7,6	8,1

Tableau 33 : pH des milieux BSR, BTR et BSO stériles et non-stériles avec échantillons à 1 jour et 96 jours

3.6. Conclusion

L'ensemble des essais menés montre que les nuances cimentaires et les microorganismes ont une influence sur l'évolution de la surface du matériau et donc sur sa biodétérioration.

Le carbonate de calcium, quelle que soit sa forme cristallographique, est présent sur tous les échantillons. On constate une augmentation de ce composé après immersion dans les différents milieux stériles ou non. Quelle que soit la nuance cimentaire considérée, l'activité métabolique des BSR induit un dépôt essentiellement composé de calcite.

L'hydrogénophosphate de calcium hydraté est présent sur tous les échantillons plongés dans le milieu propice au développement des BSO. Quelle que soit la nuance

cimentaire considérée, l'activité métabolique des BSO induit un dépôt contenant de l'hydrogénophosphate de calcium hydraté.

Pour les échantillons de pâte de ciments plongés dans le milieu propice au développement des BTR, on constate que l'action de ces bactéries induit des dépôts de compositions différentes en fonction de la nuance cimentaire.

Conclusion et perspectives

Cette étude a pour but de mieux évaluer les risques induits par les microorganismes sur les structures cimentaires au contact de la nappe phréatique rhénane.

La complexité du phénomène de biodétérioration des bétons est liée à la multitude des facteurs intervenant dans un processus évoluant sur une échelle de temps très importante (de quelques heures à plusieurs dizaines d'années). L'utilisation de milieux de culture accélérant le développement de certaines espèces, permet l'augmentation de la quantité de substances agressives métabolisées par les microorganismes, et la mise en évidence plus rapide des phénomènes de biodétérioration. Cependant ces milieux ne représentent pas la réalité puisqu'ils sélectionnent des espèces microbiennes au profit d'autres microorganismes présents dans le milieu naturel. C'est pourquoi il a été utilisé des bactéries provenant du milieu naturel, la comparaison, avec des résultats *in situ* reste importante : l'action des microorganismes sur les matériaux cimentaires dans un biofilm est localisée alors que les essais de laboratoire engendrent une action plus globale.

Ces recherches se sont focalisées sur les pâtes de ciment qui constituent le « maillon faible » des bétons vis-à-vis des dégradations chimiques. Il a été choisi de ne pas utiliser d'adjuvant dans la composition des pâtes à l'état frais afin d'analyser les comportements des seuls ciments et éviter d'offrir des nutriments potentiels aux microorganismes au sein même du matériau.

Les matériaux cimentaires étudiés sont :

- un ciment Portland, ciment de référence
- des ciments dont l'usage est recommandé pour la construction d'ouvrages dans des milieux agressifs : un ciment de haut fourneau (CEM III) et un ciment composé (CEM V),

De nombreux microorganismes susceptibles d'altérer ou de dégrader les matériaux cimentaires sont recensés dans la littérature. Les microorganismes les plus souvent incriminés dans les cas de biodégradation des bétons sont des bactéries dont le métabolisme conduit à la formation d'acides. Parmi ces bactéries, des BSO comme les *Thiobacilli*, dont le métabolisme entraîne la formation d'acide sulfurique, sont les microorganismes les plus régulièrement cités. Les BSR sont également incriminées dans ces processus de détérioration des bétons. C'est pourquoi ces genres bactériens ont été ciblés pour cette étude. La colonisation des matériaux étant le préambule de toute biodégradation ou bioaltération, une attention particulière est portée à la bioréceptivité des échantillons étudiés ainsi qu'à la caractérisation et la maîtrise des facteurs l'influençant.

Les microorganismes étudiés, présents dans la nappe phréatique, sont :

- les Bactéries Sulfato-Réductrices (BSR)
- les Bactéries Sulfo-Oxydantes (BSO)
- les Bactéries Thiosulfato-Réductrices (BTR)

La composition physico-chimique des ciments influence la bioréceptivité des échantillons : les BSR et les BSO colonisent la surface des pâtes de ciment de nuance cimentaire CEM III au bout d'un an d'immersion dans le milieu naturel. Après cette même durée, les pâtes de ciment de nuances cimentaires CEM I et CEM V ne sont pas colonisées par les BSR. Les pâtes de ciment de CEM I sont les plus colonisées et celles de CEM III le sont le moins.

Bien que les réseaux poreux soient globalement équivalents, les échantillons de CEM V sont plus poreux que ceux de CEM III et ce CEM I. Toutes les nuances cimentaires présentent des porosités piégées supérieures à 10% de leur volume total, jusqu'à 15% pour le CEM V. Cette nuance cimentaire est donc celle qui est capable d'absorber de plus grande quantité d'agents agressifs. Elle est également susceptible d'en conserver la plus grande quantité dans le cas des ouvrages en contact cyclique avec une eau naturelle (zone de marnage par exemple). La structure poreuse propre des pâtes de ciment interdit l'accès du réseau poreux aux microorganismes exogènes. Les pâtes de ciment étudiées présentent des réseaux poreux, les microorganismes ne pourront pas y pénétrer et y sécréter des substances agressives. Les fissures peuvent permettre aux microorganismes de pénétrer vers le cœur du matériau. La colonisation des fissures est donc un facteur de grande importance si les bactéries incriminées se développent et augmentent les tensions internes au matériau.

Toutes les pâtes de ciment présentent un phénomène de peau. Cette peau, d'une épaisseur de l'ordre du millimètre, présente des propriétés capillaires différentes du cœur des échantillons. La peau est capable d'entraîner des liquides par capillarité plus rapidement que le reste des échantillons. Si une partie de la peau est en contact avec des solutions agressives, les caractéristiques de son réseau poreux peuvent conduire à une contamination rapide de l'ensemble de la surface.

Les microorganismes prélevés dans la nappe phréatique et mis en culture influencent les évolutions physico-chimiques de la surface des échantillons.

Le carbonate de calcium, quelle que soit sa forme cristallographique, est présent sur tous les échantillons. On constate une augmentation de ce composé après immersion dans les différents milieux stériles ou non. Quelle que soit la nuance cimentaire considérée, l'activité métabolique des BSR induit un dépôt essentiellement composé de calcite.

L'hydrogénophosphate de calcium hydraté est présent sur tous les échantillons plongés dans le milieu propice au développement des BSO. Quelle que soit la nuance cimentaire considérée, l'activité métabolique des BSO induit un dépôt contenant de l'hydrogénophosphate de calcium hydraté.

Pour les échantillons de pâte de ciment plongés dans le milieu propice au développement des BTR, on constate que l'action de ces bactéries induit des dépôts de compositions différentes en fonction de la nuance cimentaire.

Pour évaluer les évolutions du réseau poreux du matériau et la profondeur de pénétration des microorganismes, une technique originale de préparation a été développée. L'analyse de lames ultraminces de pâtes de ciment en microscopie électronique à transmission ou à balayage en transmission a permis de mettre en évidence la présence bactérienne au sein d'échantillons bien que les rayons d'accès à leurs porosités soient inférieurs à la taille des bactéries environnementales courantes. L'importance des fissures et des porosités ouvertes apparaît ainsi clairement aussi bien pour la bioréceptivité que pour la biodétérioration.

Ce travail ouvre plusieurs perspectives concernant aussi bien l'optimisation des procédures expérimentales que les matériaux étudiés.

Concernant les microorganismes étudiés, les BSR, les BTR et les BSO sont cultivées à partir de prélèvements d'eau de la nappe phréatique. Il faut noter que leur développement et leurs mutations possibles en milieu de laboratoire peuvent induire une différence entre les genres bactériens présents dans les biofilms de laboratoire et ceux que l'on trouve dans les biofilms *in situ*. Une analyse microbiologique comparative (biologie moléculaire par exemple) constituerait un complément important pour maîtriser les risques réels de biodétérioration.

Concernant l'évaluation de la biodétérioration, l'étude des évolutions des propriétés mécaniques du matériau permettrait de suivre les effets de la biodétérioration sur la matrice cimentaire. Des essais de micro voire de nano-indentation permettraient de suivre l'évolution de ces propriétés mécaniques locales à l'échelle des bactéries.

Enfin, dans le but d'évaluer les risques de biodégradation des bétons au contact des eaux douces naturelles, l'utilisation de pâtes de ciment adjuvantées permettrait de se rapprocher des conditions réelles. Ces adjuvants constituants des sources de nutriments potentielles pour les microorganismes, leurs influences aussi bien sur la bioréceptivité que sur la biodétérioration doivent être prises en compte.

Bibliographie

- 1. CIMBETON, ed. Fiches Techniques .Tome 1. Les constituants des bétons et des mortiers. Collection Technique Cimbéton. Vol. ref G10 09-2005 2005, CIMBETON: Paris, France. 71.
- Malier, Y. De Marcus Vitrivius aux nanomatériaux ou l'apport de la singulière histoire du béton à une réflaxtion prospective sur la recherche universitaire en Génie Civil. in 25^e rencontres universitaires du génie civil.2007. Bordeaux, France: AUGC. p. 1-13
- 3. Bréchet, Y., *Vieillissement des métaux, céramiques et matériaux granulaires*, in *Echanges Physique-Industrie n*°7, E. Sciences. 2001, EDP Sciences. p. 69-72.
- 4. Guillitte, O. and R. Dreesen, *Laboratory chamber studies and petrographical analysis as bioreceptivity assessment tools of building materials* Science of the Total Environment, 1995. **197**(1-3): p. 365-374.
- 5. Tulliani, J.-M., et al., *Sulfate attack of concrete building foundations induced by sewage waters* Cement and Concrete Research, 2002. **32**(6): p. 843-849.
- 6. Beech, I.B. and J. Sunner, *Biocorrosion: towards understanding interactions between biofilms and metals.* Current Opinion in Biotechnology, 2004. **15**(3): p. 181-186.
- Fritz-Feugeas, F., Caractérisation des biofilms formés sur différents aciers plongés dans la nappe phréatique. Etude de leur influence sur la corrosion des aciers., Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur, Ingénierie des Matériaux, 17/12/1998 179 p.
- 8. Warscheid, T. and J. Braams, *Biodeterioration of stone: a review*. International Biodeterioration & Biodegradation, 2000. **46**(4): p. 343-368.
- 9. Taché, G., *Corrosion bactérienne des bétons*, in *Biodétérioration des matériaux*, E. Sciences. 1998, EDP Sciences. p. 115-126.
- 10. Sbordone, L. and C. Bortolaia, *Oral microbial biofilms and plaque-related diseases: microbial communities and their role in the shift from oral health to disease.* Clinical Oral Investigations 2003. 7(4): p. 181-188.
- 11. Ferond, D. *Mécanismes de biodétérioration des matériaux métalliques*. in Ecole thématique CNRS Biodétérioration des matériaux Action des microorganismes de l'échelle nanométrique à l'échelle macroscopique.8-13 octobre 2006. Obernai (67, France): Ellypse. p.
- 12. Norme française EN 197-1, Ciment Partie 1 : composition, spécifications et critères de conformité des ciments courants in AFNOR. 2001. p. 1-41.
- Malier, Y., Les bétons à hautes performances Caractérisation durabilité applications. 1992, Paris: Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées. 673 p.
- 14. Witier, P., et al., *Analyse et caractérisation de matériaux de construction*. Techniques de l'Ingénieur, 1999. **P 3 660**: p. 1-27.
- 15. Neville, A.M., *Propriétés des bétons*, ed. CRIB. 2000, Paris: Eyrolle. 806.
- 16. Houst, Y.F., *Diffusion de gaz, carbonatation et retrait de la pâte de ciment durcie,* Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Département des matériaux, 246
- 17. Plassais, A., *Nanoporosité, texture et propriétés mécaniques de pâtes de ciments*, Thèse de doctorat, Université Pierre et Mariez curie Paris 6, Physique et chimie des matériaux, 9/01/2003 167 p.

- 18. Dreux, G. and J. Festa, *Nouveau guide du béton et de ses constituants, huitième édition.* 1998, Paris: Eyrolles. 409.
- 19. Dussart, J., *Les laitiers de haut fourneau*, in *Université Holcim du Ciment*. 1998. p. 44.
- 20. Hofmann, F.-J., et al., *Concrete with grater resistance to acid and to biogenic sulfuric acid corrosion*. Offprint from Betonwerk+Fertigteil-Technik, 1997. **4**: p. 1-8.
- 21. De Belie, N., et al., *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, 2004. **34**(12): p. 2223-2236.
- 22. Vrignaud, E., La détérioration des canalisations, in Le monde enterré des canalisations publiques, Mem. D.U. "Eau et environnement", D.E.P. 1998, université de Picardie: Amiens. p. 53 pages + annexes.
- 23. Norme française NF EN 1008, Eau de gâchage pour bétons Spécifications d'échantillonnage, d'essais et d'évaluation de l'aptitude à l'emploi, y compris les eaux des processus de l'industrie du béton, telle que l'eau de gâchage pour béton, in AFNOR. 2008. p. 1-19.
- 24. Norme française XP P18-545, Granulats Éléments de définition, conformité et codification, in AFNOR. 2004. p. 1-58.
- 25. Norme française NF EN 934-2, *Adjuvants pour béton, mortier et coulis Partie 2 : adjuvants pour béton Définitions, exigences, conformité, marquage et étiquetage,* in *AFNOR*. 2002. p. 1-26.
- 26. Monicard, R., *Caractéristiques des roches et réservoirs. Analyse des carrotes, Cours de production de l'IFP.* 1975: Ed Technip 2eme édition. 94.
- 27. Davis, J.L., et al., *Analysis of concrete from corroded sewer pipe*. International Biodeterioration & Biodegradation, 1998. **42**(1): p. 75-84.
- 28. Delmas, L. and T. Baillot, *Influence de la mise en oeuvre sur la porosité des bétons*, Projet de Recherches Technologiques, Institut National des Sciences Appliquées, Projet de Recherches Technologiques, 2006 62 pages
- 29. Otis, N., Influence de divers superplastifiants sur le ressuage et l'interface pâte/granulat dans les matériaux cimentaires, M.Sc. Thesis, Université de Sherbrooke, Département de Chimie,
- 30. Sahu, S., et al., *Determination of water–cement ratio of hardened concrete by scanning electron microscopy*. Cement and Concrete Composites, 2004. **26**(8): p. 987-992.
- 31. Pigeon, D., *Durabilité et réparation du béton*. 1999, Cours de l'Université de Sherbrook, Canada.
- 32. Powers, T.C., *The air-requirement of frost-resistant concrete*. Proceeding s of the Highway Research Board, 1949. **29**: p. 184-211.
- 33. Dutron, P. *Introduction*. in Le béton et l'eau.1985. Saint-Rémy-lès-Chevreuse (France): Conseil international de la langue française. p. 1-211
- Bouasker, M., et al. Retrait chimique des mortiers au très jeune âge : influence des inclusions granulaires. in XXIV^{eme} Rencontres Universitaires du Génie Civil.2006. La Grande Motte. p. 1-8
- 35. Buil, M. and J.-P. Ollivier, *Conception des bétons : la structure poreuse*, in *La durabilité des bétons*, J. Baron and O.J. Pierre. 1992, Presse de l'école nationale des ponts et chaussées: Paris. p. 57-106.
- 36. Hansen, T.C., *Physical structure of hardened cement paste. A classical approach.* Materials and Structures, 1986. **19**(6): p. 423-436.

- 37. Andrade, C., J.M. Díez, and C. Alonso, *Mathematical Modeling of a Concrete Surface "Skin Effect" on Diffusion in Chloride Contaminated Media*. Advanced Cement Based Materials, 1997. **6**(2): p. 39-44.
- 38. Delmas, L., *La porosité des bétons : Influence de la formulation et de la cure sur la porosité de peau des bétons*, Projet de Fins d'Etudes, Institut National des Sciences Appliquées, Projet de Fins d'Etudes, 2006 78 pages
- 39. Johannesson, B. and P. Utgenannt, *Microstructural changes caused by carbonation of cement mortar*. Cement and Concrete Research, 2001. **31**(6): p. 925-931.
- 40. Zivica, V. and A. Bajza, *Acidic attack of cement based materials a review. Part 1. Principle of acidic attack* Construction and Building Materials 2001. **15**(8): p. 331-340.
- 41. Isgor, O.B. and A.G. Razaqpur, *Finite element modeling of coupled heat transfer, moisture transport and carbonation processes in concrete structures.* Cement and Concrete Composites, 2004. **26**(1): p. 57-73.
- 42. Shirakawa, M.A., et al., *The development of a method to evaluate bioreceptivity of indoor mortar plastering to fungal growth* International Biodeterioration & Biodegradation, 2003. **51**(2): p. 83-92.
- 43. Thiery, M., Modelisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires Prise en compte des effets cinétiques et des modifications microstructurales et hydriques, Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussée, Structures et matériaux, 347
- 44. Roberts, D.J., et al., *Quantifying microbially induced deterioration of concrete: Initial studies.* International Biodeterioration and Biodegradation, 2002. **49**(4): p. 221-234.
- 45. Guan, S., Synergistic protection against microbiologically influenced corrosion using a 100% solids polyurethane incorporated with anti-microbial agents. <u>http://www.geocities.com/pucoating/mic.htm:</u> p. 1-11.
- 46. Vincke, E., N. Boon, and W. Verstraete, *Analysis of the microbial communities on corroded concrete sewer pipes a case study.* Applied Microbiology and Biotechnology, 2001. **57**(5-6): p. 776-785.
- 47. Zanardini, E., et al., *Influence of atmosphericnext term pollutants on the previous termbiodeteriorationnext term of stone*. International Biodeterioration & Biodegradation 2000. **45**(1-2): p. 35-42.
- 48. Mansch, R. and E. Bock, *Biodeterioration of natural stone with special reference to nitrifying bacteria*. Biodegradation 1998. **9**(1): p. 47-64.
- 49. Vincke, E., et al., *A new test procedure for biogenic sulfuric acid corrosion of concrete.* Biodegradation 1999. **10**(6): p. 421-428.
- 50. Sand, W., *Microbial mechanisms of deterioration of inorganic substrates--A general mechanistic overview*. International Biodeterioration & Biodegradation, 1997. **40**(2-4): p. 183-190.
- 51. Gu, J.-D., et al., *Biodeterioration of concrete by the fungus Fusarium*. International Biodeterioration and Biodegradation, 1998. **41**(2): p. 101-109.
- 52. Gaylarde, C.C. and P.M. Gaylarde, *A comparative study of the major microbial biomass of biofilms on exteriors of buildings in Europe and Latin America.* International Biodeterioration and Biodegradation, 2005. **55**(2): p. 131-139
- 53. Dubosc, A., G. Escadeillas, and P.J. Blanc, *Characterization of biological stains on external concrete walls and influence of concrete as underlying material.* Cement and Concrete Research, 2001. **31**(11): p. 1613-1617.

- 54. Monteny, J., et al., *Chemical, microbiological, and in situ test methods for biogenic sulfuric acid corrosion of concrete.* Cement and Concrete Research, 2000. **60**(4): p. 623-634.
- Monteny, J., et al., Chemical and microbiological tests to simulate sulfuric acid corrosion of polymer-modified concrete. Cement and Concrete Research, 2001. 31(9): p. 1359-1365.
- 56. Vincke, E., et al., *Influence of polymer addition on biogenic sulfuric acid attack of concrete* International Biodeterioration & Biodegradation, 2002. **49**(4): p. 283-292.
- 57. Aviam, O., et al., Accelerated biodegradation of cement by sulfur-oxidizing bacteria as a bioassay for evaluating immobilization of low-level radioactive waste. Applied and Environmental Microbiology, 2004. **70**(10): p. 6031-6036.
- 58. Nica, D., et al., *Isolation and characterization of microorganisms involved in the biodeterioration of concrete in sewers*. International Biodeterioration & Biodegradation 2000. **46**(1): p. 61-69.
- 59. Hernandez, M., et al., *In situ assessment of active Thiobacillus species in corroding concrete sewers using fluorescent RNA probes.* International Biodeterioration and Biodegradation 2002. **49**(4): p. 271-276.
- 60. Berndt, M.L., *Protection of concrete in cooling towers from microbiologically influenced corrosion*. Geothermal Resources Council Transactions, 2001. **25**: p. 1-8.
- 61. Magot, M., *Introduction à la microbiologie des bactéries*, in *Biodétérioration des matériaux*, C. Lemaitre, N. Perbère, and D. Festy. 1998, EDP Sciences: Les Ulis. p. 27-46.
- 62. Magot, M. *Micro-organismes et métabolisme*. in Ecole thématique CNRS Biodétérioration des matériaux - Action des microorganismes de l'échelle nanométrique à l'échelle macroscopique.8-13 octobre 2006. Obernai (67, France): Ellypse. p.
- 63. Dupont-Morral, I., *De la microbiologie dans la compréhension des phénomènes de corrosion microbienne. Un exemple : "Etude de l'inter-influence entre la flore sulfurogène et la protection cathodique"*, Habilitation à Diriger des Recherches, Université des Sciences et Technologie de Lille, Ecole doctorale : Science de la Matière du Rayonnement et de l'Environnement, 8 décembre 2005 106
- 64. Vishniac, W. and S. Melvin, *The Thiobacilli*. Bacteriological Reviews, 1957. **21**(3): p. 195-213.
- Suzuki, I., C.W. Chan, and T.L. Takeuchi, Oxidation of elemental sulfur to sulfite by Thiobacillus thiooxidans cells. Applied and Environmental Microbiology, 1992. 58(11): p. 3767-3769.
- 66. Videla, H.A., J.F. Wilkes, and R.A. Silva, *Manual of biocorrosion*. 1996: CRC Lewis. 304.
- 67. Jefferson, K.K., *What drives bacteria to produce a biofilm*? FEMS Microbiology Letters, 2004. **236**(2): p. 163-173.
- 68. Dreeszen, P.H., *Biofilm*. The key to understanding and controlling bacterial growth in automated drinking water systems, second edition, 2003: p. 1-20.
- 69. Flemming, H.C., *Biofilms*. C. Lemaitre, N. Pébère, D. Festy. 1998, 17 avenue Hoggar Parc d'activité de Courtaboeuf B.P. 112 91944 Les Ulis Cedex A, FRANCE: EDP Science 71-88.
- 70. Feugeas, F., G. Ehret, and A. Cornet, *Structural and biochemical study of biofilms on steels in potable water with electronic microprobe techniques*. Journal of Trace and Microprobe Techniques, 2001. **19**(3): p. 375-392.

- 71. Flemming, H.C., *Biofilmas a particular form of microbial life*, in *Biofouling and corrosion in industrial water systems*, H.C.a.G. Flemming, G.G. 1991, Springer: Heidelberg. p. 1-9.
- 72. Parker, C., *The corrosion of concrete, Isolation of species of bacterium associated with the corrosion of concrete exposed to atmospheres containing hydrogen sulfide.* Australian Journal Experimental Biology Medical Science, 1945. **23**: p. 81-90.
- 73. Yamanaka, T., et al., Corrosion by bacteria of concrete in sewerage systems and inhibitory effects of formates on their growth. Water Research, 2002. **36**(10): p. 2636-2642.
- 74. Tapper, R., J. Smith, and I.B. Beech. *Modern microscopy techniques for the study of mortar biodeterioration*. in International conference on microbiology and conservation (ICMC '99) Of microbes and art: The role of microbial communities in the degradation and protection of cultural heritage. Tribuna di Galileo, Museo della Specola, , Florence, Italy, 16-19 June 1999
- 75. Vesseron, P., Partie 8 : L'évaluation des risques de dégradations des biens matériels en environnement polué. Tiré de Gestion des sites polluées version VIII. 2000: BRGM Editions. 1-21.
- 76. Roux, S., F. Feugeas, and A. Cornet, *Biodeterioration of mortars and cement paste studied using ESEM, STEM and EDS.* Microscopy and Analysis, 2006. **104**: p. 15-17.
- 77. Roux, S., F. Feugeas, and A. Cornet, *Altération des pâtes de ciment par colonisation bactérienne*. Matériaux et Techniques, 2006. **94**: p. 295-506.
- 78. Beeldens, A., et al., *Resistance to biogenic sulphuric acid corrosion of polymermodified mortars.* Cement and Concrete Composite, 2001. **23**(1): p. 47-56.
- 79. Scrivener, K.L., *Backscattered electron imaging of cementitious microstructures: understanding and quantification.* Cement and Concrete Composites, 2004. **26**(8): p. 935-945.
- 80. Aitken, Y., G. Cerantola, and J. Serre, *Microscopie à balayage. Apport de la microscopie à balayage pour le contrôle des états de surface dans l'industrie papetière.* Revue Association Technique de l'Industrie Papetière, 1990. **44**(8-9): p. 312-316.
- 81. Kugge, C., V.S.J. Craig, and J. Daicic, *A scanning electron microscope study of the surface structure of mineral pigments, lattices and thickeners used for paper coating on non-absorbent substrates.* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2004. **238**(1-3): p. 1-11.
- 82. Silva, D.A. and P.J.M. Monteiro, *ESEM analysis of polymeric film in EVA-modified cement paste* Cement and Concrete Research, 2005. **35**(10): p. 2047_2050.
- 83. Beech, I.B., *The Potential Use of Atomic Force Microscopy for Studying Corrosion of Metals in the Presence of Bacterial Biofilms an Overview*. International Biodeterioration and Biodegradation, 1996. **37**(3-4): p. 141-149
- 84. Rouxhet, P. *Interactions entre matériaux et systèmes biologiques*. in Ecole thématique CNRS Biodétérioration des matériaux Action des microorganismes de l'échelle nanométrique à l'échelle macroscopique.8-13 octobre 2006. Obernai (67, France): Ellypse. p.
- 85. Dufrêne, Y. Utilisation des nanotechniques pour explorer les surfaces microbiennes. in Ecole thématique CNRS : Interface microorganisme-solution. Ramonchamp.9-13 may 2005
- 86. Surman, S.B., et al., *Comparison of microscope techniques for the examination of biofilms* Journal of Microbiological Methods 1996. **25**(1): p. 57-70.

- 87. Broll, N., *Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X*. Techniques de l'Ingénieur, 1996. **PE 1 080**: p. 1-17.
- 88. Bertron, A., J. Duchesne, and G. Escadeillas, *Accelerated tests of hardened cement pastes alteration by organic acids: analysis of the pH effect.* Cement and Concrete Research, 2005. **35**(1): p. 155-166.
- 89. Guillitte, O., *Bioreceptivity: A new concept for building ecology studies*. Science of the Total Environment, 1995. **167**(1-3): p. 215-220.
- 90. Aprona, *Les indicateurs de l'environnement en Alsace*. Association pour la Protection de la Nappe Phréatique de la Plaine d'Alsace, 2005: p. 1-20.
- 91. Denier, P., *Etude "in-situ" de la corrosion par les eaux des nappes phréatiques : Application à l'utilisation thermique de la nappe aquifère rhénane*, Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur, 29/09/1993 158 p.
- 92. Norme française NF T 90-011, *Qualité de l'eau Dosage du dioxyde de carbone dissous*, in *AFNOR*. 2001. p. 1-5.
- 93. Norme internationale ISO 5813-1983(F), *Qualité de l'eau Dosage de l'oxygène dissous méthode iodométrique*. ISO, 1983: p. 1-5.
- 94. Norme française NF P18-011, Bétons Classification des environnements agressifs, in AFNOR. 1992. p. 1-16.
- 95. Magot, M., et al. *Detection of Sulphate Reducing Bacteria* in Proceedings of a Joint Meeting between the Biodeterioration Society and the French Microbial Corrosion Group 1988. Kew, UK: Biodeterioration Society. p. 37–43
- 96. Starkey, R.L., *The general physiology of the sulfate-reducing bacteria in relation to corrosion*. Producers Monthly, 1958. **22**: p. 12-16.
- 97. Documents Techniques Unifiés (DTU) 13-11, Fondations superficielles, in AFNOR. 1988. p. 1-14.
- 98. Norme française NF P15-317, *Liants hydrauliques Ciments pour travaux à la mer*, in *AFNOR*. 2006. p. 1-8.
- 99. Norme française NF P15-319, *Liants hydrauliques Ciments pour travaux en eaux à haute teneur en sulfates*, in *AFNOR*. 2006. p. 1-7.
- 100. Norme française EN 196-1, *Méthodes d'essais des ciments. Partie 1 : Détermination des résistances mécaniques*, in *AFNOR*. 1994. p. 1-25.
- 101. MAIGUY, M., O. COUSSY, and R. EYMARD, Modélisation des transferts hydriques isothermes en milieu poreux – Application au séchage des matériaux à base de ciment, ed. E.e.R.d.L.d.P.e. Chaussées. Vol. 32. 1999: Laboratoire Central des Pont et Chaussées. 130.
- 102. Roux, S., et al., *Determination of paper filler Z-distribution by low vacuum SEM and EDX.* Journal of Microscopy, 2008. **229**(1): p. 44-59.
- 103. Gauvin, R., et al., CASINO, V 2.0, <u>http://www.gel.usherbrooke.ca/casino/</u>, Sherbrooke University Canada, 2000,
- 104. Rousset Tournier, B., *Transferts par capillarité et évaporation dans des roches rôle des structures de porosité*, Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur, Sciences de la terre et de l'univers, pétrophysique, 09/08/2001 203
- Quéré, D., *Lois du mouillage et d l'imprégnation*. Techniques de l'Ingénieur, 2003. J 2 140: p. 1-15.
- 106. Laplace, P.-S., Mécanique céleste. 1806.
- Poiseuille, J.L.M., Recherches expérimentales sur le mouvement des liquides dans les tubes de très petits diamètres. Compté rendu de l'Académies des Sciences. Vol. 15. 1842, Paris. 1167-1186.
- 108. Washburn, E.W., *The Dynamics of Capillary Flow*. Physical Review, 1921. **17**(3): p. 273-283.

- 109. Norme française EN 480-5, *Adjuvants pour béton, mortier et coulis Méthodes d'essai Partie 5 : détermination de l'absorption capillaire.* AFNOR, 2006: p. 1-8.
- 110. Young, T., *Miscellaneous works*, ed. e.G. Peacock. Vol. Vol. 1. 1855, London: J. Murray. 418.
- 111. Diamond, S., *Mercury porosimetry An inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials.* Cement and Concrete Research, 2000. **30**(10): p. 1517-1525.
- 112. Dumez, B., *La porosité, facteur de la durabilité des bétons*, Projet de fin d'études, Ecole Nationale Supérieure des Arts et Industries (ENSAIS), 97
- 113. Abell, A.B., K.L. Willis, and D.A. Lange, *Mercury intrusion porosimetry and image analysis of cement-based materials*. Journal of Colloid and Interface Science, 1999. **211**(1): p. 39-44.
- 114. Roché, Y. and P. Niel, *Analyse en microbiologie Produits non stériles*. Techniques de l'Ingénieur, 2006. **P3352**: p. 1-9.
- 115. Roussel, G. and J.-C. Garand, *Immunohistochimie en microscopie photonique et électronique Théorie et pratique*, in *Cours, Centre de Neurochimie, Université Louis Pasteur de Strasbourg*. 2003. p. 1-250.
- 116. Wiktor, V., *Biodétérioration d'une matrice cimentaire par des champignons : Mise au point d'un test accéléré de laboratoire*, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, Génie des procédés, 182
- 117. Besnard, K., Evolution physico-chimique des matériaux carbonaté en milieu triphasique, DEA, Université Pierre et Marie Curie, Université Paris Sud - Ecole Nationale du Génie Rural des Eaux et des Forêts, Hydrologie et hydrogéologie quantitatives, 50
- 118. Wright, D.T., *The role of sulphate-reducing bacteria and cyanobacteria in dolomite formation in distal ephemeral lakes of the Coorong region, South Australia.* Sedimentary Geology, 1999. **126**(1-4): p. 147-157.
- Van Lith, Y., et al., Microbial fossilization in carbonate sediments: a result of the bacterial surface involvement in dolomite precipitation. Sedimentology, 2003. 50(2): p. 237-245.
- 120. Lide, D.R. and H.P.R. Frederikse, eds. *CRC Handbook of chemistry and physics* 78th edition. 1997-1998, CRC: New York.
- 121. Doyle, J.D. and S.A. Parsons, *Struvite formation, control and recovery*. Water Research, 2002. **36**(16): p. 3925-3940.
- 122. Hewlett, P.C., ed. *Lea's chemistry of cement and concrete Fourth edition*. 2004, Elsevier Butterworth Heinemann. 1092.
- 123. Wang, J., et al., Engineered Struvite Precipitation: Impacts of Component-Ion Molar Ratios and pH. Journal of Environmental Engineering, 2005. **131**(10): p. 1433-1440.
- 124. Nelson, N.O., R.L. Mikkelsen, and D.L. Hesterberg, *Struvite precipitation in anaerobic swine lagoon liquid: effect of pH and Mg:P ratio and determination of rate constant.* Bioresource Technology, 2003. **89**(3): p. 229-236.
- 125. Bach, M., et al., Influence bactérienne sur le comportement et l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion organo-minéral pour des éléments métalliques en fer pur. Matériaux et Techniques, 2005. 93: p. 99-109.

Publications et communications liées aux travaux de thèse

Publication en revue internationale avec comité de lecture

S. Roux, F. Feugeas, M. Bach, M. Fagon, C. Bettinger, S. Mourad, A. Cornet ; *Determination of paper filler Z-distribution by low vacuum SEM and EDX* ; Journal of Microscopy 229 (1) ; p. 44-59 ; 2008

S. Roux, F. Feugeas, A. Cornet; *Study of mortars and cement paste biodeterioration by ESEM, STEM and EDX*; Microscopy and Analysis 104; p. 15-17; 2006

Publications en revue nationale avec comité de lecture

S. Roux, F. Feugeas, A. Cornet; *Biodégradation des bétons, analyse des bétons et mortiers en contact avec une eau douce naturelle*; Matériaux et Techniques 93; p. 123-135; 2005

S. Roux, F. Feugeas, A. Cornet ; *Altération des pâtes de ciment par colonisation bactérienne* ; Matériaux et Techniques 94 ; p. 495-506 ; 2006

Communications internationales avec acte et comité de lecture

Communication orale : S. Roux, F. Feugeas, M. Bach, A. Cornet, *Study of cement pastes immersed in laboratory culture media using low vacuum scanning electron microscope and X-ray diffraction*, Acte sur CD, BIOCORYS 2007 – International Conference of Biocorrosion of Materials, 11-14 Juin 2007, Paris, France

Poster : Pierre Rolland, Reinhard Danzl, Franz Helmli, Sébastien Roux, Françoise Feugeas, *Non contact surface topography measurement of rough samples*, acte sur CD, BIOCORYS 2007 – International Conference of Biocorrosion of Materials, 11-14 Juin 2007, Paris, France

Poster : S. Roux, F. Feugeas, A. Cornet, *The contribution of biofilms in concrete weathering: bioreceptivity of mortars and cement paste in natural fresh water*, acte sur CD, European Geosciences Union - General Assembly 2007, 15 – 20 Avril 2007, Vienne, Autriche

Communications nationales avec acte et comité de lecture

Accepté pour communication : S. Roux, F. Feugeas, Y. Géraud, A. Cornet, Caractérisation de la porosité de différents matériaux cimentaires pour l'étude de leur résistance à la biodégradation, influence des milieux, XXVI^{ème} rencontres universitaires du génie civil – Du laboratoire ... à l'ouvrage, Association Française du Génie Civil - AUGC, 4-6 Juin 2008, Nancy, France

Communication orale : S. Roux, F. Feugeas, A. Cornet, *Interactions entre différentes pâtes de ciment et un environnement naturel : action des microorganismes*, Acte sur CD, XXV^{ème} rencontres universitaires du génie civil – Conception et vie des ouvrages (Association Française du Génie Civil - AUGC), 23-25 Mai 2007, Bordeaux, France

Communication orale : S. Roux, F. Feugeas, A. Cornet, *Bioréceptivité et dégradation des bétons en eau douce (avec acte, CD)*, Matériaux 2006, Colloque 4 : Corrosion, vieillissement, endommagement : durabilité des matériaux, Dijon, France, 13-17 Novembre 2006

Communication orale : S. Roux, F. Feugeas, A. Cornet ; *Bioréceptivité des pâtes de ciment (avec acte, CD)*. Forum biodétérioration des matériaux, CEFRACOR, Ecole Thématique CNRS Biodétérioration des Matériaux, Obernai, 8-13 Octobre 2006

Poster : S. Roux, F. Feugeas, I. Dupont, A. Cornet ; *Biodéceptivité des bétons et mortiers en contact avec une eau douce naturelle*, Poster présenté aux 2eme journées thématiques du Réseau National Biofilm, BRGM – Orléans, France, 14-15 Juin 2006

Communication orale : S. Roux, F. Feugeas, A. Cornet ; *Utilisation de la microscopie électronique à balayage pour l'étude de la biodégradation des matériaux cimentaires* ; SEMPA 2006, Eindhoven, Pays Bas, 15-16 Mars 2006

Communication orale : S. Roux, F. Feugeas, A. Cornet ; *Biodégradation des bétons : Analyse des bétons et mortiers en contact avec une eau douce naturelle* ; VII^{eme} forum biodétérioration des matériaux, CEFRACOR, Caen, France 26-27 Mai 2005

Action européenne COST D33

Communication orale : S. Roux, F. Feugeas, A. Cornet, *Bio-environmental risks of concrete structures*, COST D33 (Nanoscale Electrochemical and Bio-processes (Corrosion) at Solid-aqueous Interfaces of Industrial Materials) Workshop, Working Group 3 (Understanding of the elementary steps leading to biocorrosion, biofouling, biofilms, bioleaching etc. in order to inhibit or improve the respective processes: Industrial applications.), 10-11 Mai 2007, Université de L'Aquila, L'Aquila, Italie

Liste des figures

Figure 1. Viennissement des betons, principaux parametres	. 10
Figure 2 : Exemples de bioaltération et de biodégradation des matériaux cimentaires	. 10
Figure 3 : Biodégradation : Interactions Matériaux - Microorganismes - Milieux [11]	. 15
Figure 4 : Composition des ciments courants d'après [13]	.17
Figure 5 : Désignation d'un ciment courant selon la norme NF EN 197-1	. 20
Figure 6 : Les différents pores d'un béton, positionnement selon le milieu extérieur	. 23
Figure 7 : Echelle des porosités des matériaux cimentaires [28]	. 24
Figure 8 : Représentation schématique de la pâte de ciment à l'état frais et à l'état durci,	,
influence du rapport E/C, d'après [31]	.25
Figure 9 : Composition volumique d'une pâte de ciment hydraté sans apport d'eau exter	me,
selon le modèle de Powers, [35] et d'après [36]	. 26
Figure 10 : Exemples de colonisations biologiques en fonction de l'exposition,	. 27
Figure 11 : Arbre phylogénétique des êtres vivants [62]	. 35
Figure 12 : Morphologies et groupements de bactéries [61]	. 36
Figure 13 : Exemple de métabolisme énergétique : BSR d'après [63]	. 38
Figure 14 : Formation d'un biofilm, évolution avec le temps[69]	.41
Figure 15 : Couche du biofilm	.41
Figure 16 : Colonisation d'un matériau de construction poreux après six mois d'expositi	ion
dans une chambre conditionnée [4].	. 43
Figure 17 : Dégradation d'une canalisation d'égout d'après [46] et [44]	. 45
Figure 18 : Evolution théorique de la biologie et des propriétés physiques du béton au	
cours du processus de dégradation (acide sulfurique, cas des égouts) d'après [44]	. 45
Figure 19 : Schéma de synthèse des processus de biodétérioration et de bioaltération des	5
matériaux cimentaires	. 48
Figure 20 : Pâte de ciment CEM III/C 32,5 N PM-ES	. 52
Figure 20 : Pâte de ciment CEM III/C 32,5 N PM-ES Figure 21 : Pâte de ciment, analyse de la colonisation bactérienne en microscopie	. 52
Figure 20 : Pâte de ciment CEM III/C 32,5 N PM-ES Figure 21 : Pâte de ciment, analyse de la colonisation bactérienne en microscopie électronique à balayage	. 52
 Figure 20 : Pâte de ciment CEM III/C 32,5 N PM-ES Figure 21 : Pâte de ciment, analyse de la colonisation bactérienne en microscopie électronique à balayage Figure 22 : Mortier CEM III/C 32,5 N PM-ES 	. 52 . 53 . 53
 Figure 20 : Pâte de ciment CEM III/C 32,5 N PM-ES Figure 21 : Pâte de ciment, analyse de la colonisation bactérienne en microscopie électronique à balayage Figure 22 : Mortier CEM III/C 32,5 N PM-ES Figure 23 : Eléments d'un forage 	. 52 . 53 . 53 . 59
 Figure 20 : Pâte de ciment CEM III/C 32,5 N PM-ES Figure 21 : Pâte de ciment, analyse de la colonisation bactérienne en microscopie électronique à balayage Figure 22 : Mortier CEM III/C 32,5 N PM-ES Figure 23 : Eléments d'un forage Figure 24 : Avant puits et forage permettant l'accès à la nappe phréatique 	. 52 . 53 . 53 . 59 . 59
 Figure 20 : Pâte de ciment CEM III/C 32,5 N PM-ES Figure 21 : Pâte de ciment, analyse de la colonisation bactérienne en microscopie électronique à balayage Figure 22 : Mortier CEM III/C 32,5 N PM-ES Figure 23 : Eléments d'un forage Figure 24 : Avant puits et forage permettant l'accès à la nappe phréatique Figure 25 : Coupe technique des forages de l'INSA de Strasbourg 	. 52 . 53 . 53 . 59 . 59 . 60
 Figure 20 : Pâte de ciment CEM III/C 32,5 N PM-ES Figure 21 : Pâte de ciment, analyse de la colonisation bactérienne en microscopie électronique à balayage Figure 22 : Mortier CEM III/C 32,5 N PM-ES Figure 23 : Eléments d'un forage Figure 24 : Avant puits et forage permettant l'accès à la nappe phréatique Figure 25 : Coupe technique des forages de l'INSA de Strasbourg Figure 26 : Evolution des teneurs en ions chlorure, calcium et en oxygène dissout dans l'acces de la nappe phréatique 	. 52 . 53 . 53 . 59 . 59 . 60
 Figure 20 : Pâte de ciment CEM III/C 32,5 N PM-ES Figure 21 : Pâte de ciment, analyse de la colonisation bactérienne en microscopie électronique à balayage Figure 22 : Mortier CEM III/C 32,5 N PM-ES Figure 23 : Eléments d'un forage Figure 24 : Avant puits et forage permettant l'accès à la nappe phréatique Figure 25 : Coupe technique des forages de l'INSA de Strasbourg Figure 26 : Evolution des teneurs en ions chlorure, calcium et en oxygène dissout dans l'eau de la nappe phréatique 	. 52 . 53 . 53 . 59 . 59 . 60 . 62
 Figure 20 : Pâte de ciment CEM III/C 32,5 N PM-ES Figure 21 : Pâte de ciment, analyse de la colonisation bactérienne en microscopie électronique à balayage Figure 22 : Mortier CEM III/C 32,5 N PM-ES Figure 23 : Eléments d'un forage Figure 24 : Avant puits et forage permettant l'accès à la nappe phréatique Figure 25 : Coupe technique des forages de l'INSA de Strasbourg Figure 26 : Evolution des teneurs en ions chlorure, calcium et en oxygène dissout dans l'eau de la nappe phréatique Figure 27 : Evolution du pH, de la température, du titre hydrotimétrique et des teneurs et dissurde de certere an ion magnétique des la nappe phréatique 	. 52 . 53 . 53 . 59 . 59 . 60 . 62 m
 Figure 20 : Pâte de ciment CEM III/C 32,5 N PM-ES Figure 21 : Pâte de ciment, analyse de la colonisation bactérienne en microscopie électronique à balayage Figure 22 : Mortier CEM III/C 32,5 N PM-ES Figure 23 : Eléments d'un forage Figure 24 : Avant puits et forage permettant l'accès à la nappe phréatique Figure 25 : Coupe technique des forages de l'INSA de Strasbourg Figure 26 : Evolution des teneurs en ions chlorure, calcium et en oxygène dissout dans l'eau de la nappe phréatique Figure 27 : Evolution du pH, de la température, du titre hydrotimétrique et des teneurs e dioxyde de carbone, en ion magnésium, dans l'eau de la nappe phréatique 	. 52 . 53 . 53 . 59 . 59 . 60 . 62 m . 63
 Figure 20 : Pâte de ciment CEM III/C 32,5 N PM-ES Figure 21 : Pâte de ciment, analyse de la colonisation bactérienne en microscopie électronique à balayage Figure 22 : Mortier CEM III/C 32,5 N PM-ES Figure 23 : Eléments d'un forage Figure 24 : Avant puits et forage permettant l'accès à la nappe phréatique Figure 25 : Coupe technique des forages de l'INSA de Strasbourg Figure 26 : Evolution des teneurs en ions chlorure, calcium et en oxygène dissout dans l'eau de la nappe phréatique Figure 27 : Evolution du pH, de la température, du titre hydrotimétrique et des teneurs e dioxyde de carbone, en ion magnésium, dans l'eau de la nappe phréatique Figure 28 : Représentation schématique du métabolisme énergétique des BTR [62] 	. 52 . 53 . 59 . 59 . 60 . 62 m . 63 . 63
 Figure 20 : Pâte de ciment CEM III/C 32,5 N PM-ES Figure 21 : Pâte de ciment, analyse de la colonisation bactérienne en microscopie électronique à balayage Figure 22 : Mortier CEM III/C 32,5 N PM-ES Figure 23 : Eléments d'un forage Figure 24 : Avant puits et forage permettant l'accès à la nappe phréatique Figure 25 : Coupe technique des forages de l'INSA de Strasbourg Figure 26 : Evolution des teneurs en ions chlorure, calcium et en oxygène dissout dans l'eau de la nappe phréatique Figure 27 : Evolution du pH, de la température, du titre hydrotimétrique et des teneurs e dioxyde de carbone, en ion magnésium, dans l'eau de la nappe phréatique Figure 28 : Représentation schématique du métabolisme énergétique des BTR [62] Figure 29 : Orientation des découpes des échantillons 	.52 .53 .59 .59 .60 .62 m .63 .63 .65
 Figure 20 : Pâte de ciment CEM III/C 32,5 N PM-ES	. 52 . 53 . 53 . 59 . 59 . 60 . 62 m . 63 . 65 . 69 . 70
 Figure 20 : Pâte de ciment CEM III/C 32,5 N PM-ES Figure 21 : Pâte de ciment, analyse de la colonisation bactérienne en microscopie électronique à balayage Figure 22 : Mortier CEM III/C 32,5 N PM-ES Figure 23 : Eléments d'un forage Figure 24 : Avant puits et forage permettant l'accès à la nappe phréatique Figure 25 : Coupe technique des forages de l'INSA de Strasbourg Figure 26 : Evolution des teneurs en ions chlorure, calcium et en oxygène dissout dans l'eau de la nappe phréatique Figure 27 : Evolution du pH, de la température, du titre hydrotimétrique et des teneurs e dioxyde de carbone, en ion magnésium, dans l'eau de la nappe phréatique Figure 28 : Représentation schématique du métabolisme énergétique des BTR [62] Figure 30 : Cristallisation secondaire, influence du type de séchage Figure 31 : Profil en coupe de l'échantillon de la pression totale des gaz dans une pâte d aiment à 0, 1, 6, 62 et 258 jours [101] 	. 52 . 53 . 53 . 59 . 59 . 60 . 62 . 60 . 62 . 63 . 65 . 69 . 70 . 67
 Figure 20 : Pâte de ciment CEM III/C 32,5 N PM-ES Figure 21 : Pâte de ciment, analyse de la colonisation bactérienne en microscopie électronique à balayage Figure 22 : Mortier CEM III/C 32,5 N PM-ES Figure 23 : Eléments d'un forage Figure 24 : Avant puits et forage permettant l'accès à la nappe phréatique Figure 25 : Coupe technique des forages de l'INSA de Strasbourg Figure 26 : Evolution des teneurs en ions chlorure, calcium et en oxygène dissout dans l'eau de la nappe phréatique Figure 27 : Evolution du pH, de la température, du titre hydrotimétrique et des teneurs e dioxyde de carbone, en ion magnésium, dans l'eau de la nappe phréatique Figure 28 : Représentation schématique du métabolisme énergétique des BTR [62] Figure 30 : Cristallisation secondaire, influence du type de séchage Figure 31 : Profil en coupe de l'échantillon de la pression totale des gaz dans une pâte d ciment à 0, 1, 6, 62 et 358 jours [101] 	. 52 . 53 . 59 . 59 . 60 . 62 m . 63 . 65 . 69 . 70 e . 71
 Figure 20 : Pâte de ciment CEM III/C 32,5 N PM-ES Figure 21 : Pâte de ciment, analyse de la colonisation bactérienne en microscopie électronique à balayage Figure 22 : Mortier CEM III/C 32,5 N PM-ES Figure 23 : Eléments d'un forage Figure 24 : Avant puits et forage permettant l'accès à la nappe phréatique Figure 25 : Coupe technique des forages de l'INSA de Strasbourg Figure 26 : Evolution des teneurs en ions chlorure, calcium et en oxygène dissout dans l'eau de la nappe phréatique Figure 27 : Evolution du pH, de la température, du titre hydrotimétrique et des teneurs e dioxyde de carbone, en ion magnésium, dans l'eau de la nappe phréatique Figure 28 : Représentation schématique du métabolisme énergétique des BTR [62] Figure 30 : Cristallisation secondaire, influence du type de séchage Figure 31 : Profil en coupe de l'échantillon de la pression totale des gaz dans une pâte d ciment à 0, 1, 6, 62 et 358 jours [101] Figure 32 : Diffusion des électrons sous 1 Torr (133Pa) de vapeur d'eau, simulation de 	. 52 . 53 . 59 . 59 . 60 . 62 m . 63 . 65 . 69 . 70 e . 71
 Figure 20 : Pâte de ciment CEM III/C 32,5 N PM-ES Figure 21 : Pâte de ciment, analyse de la colonisation bactérienne en microscopie électronique à balayage Figure 22 : Mortier CEM III/C 32,5 N PM-ES	. 52 . 53 . 53 . 59 . 60 . 62 m . 63 . 65 . 69 . 70 e . 71 . 72
 Figure 20 : Pâte de ciment CEM III/C 32,5 N PM-ES	. 52 . 53 . 59 . 59 . 60 . 62 m . 63 . 65 . 69 . 70 e . 71 . 72 e 73
 Figure 20 : Pâte de ciment CEM III/C 32,5 N PM-ES Figure 21 : Pâte de ciment, analyse de la colonisation bactérienne en microscopie électronique à balayage Figure 22 : Mortier CEM III/C 32,5 N PM-ES Figure 23 : Eléments d'un forage Figure 24 : Avant puits et forage permettant l'accès à la nappe phréatique Figure 25 : Coupe technique des forages de l'INSA de Strasbourg Figure 26 : Evolution des teneurs en ions chlorure, calcium et en oxygène dissout dans l'eau de la nappe phréatique Figure 27 : Evolution du pH, de la température, du titre hydrotimétrique et des teneurs en dioxyde de carbone, en ion magnésium, dans l'eau de la nappe phréatique Figure 28 : Représentation schématique du métabolisme énergétique des BTR [62]. Figure 30 : Cristallisation secondaire, influence du type de séchage Figure 31 : Profil en coupe de l'échantillon de la pression totale des gaz dans une pâte d ciment à 0, 1, 6, 62 et 358 jours [101]. Figure 32 : Diffusion des électrons sous 1 Torr (133Pa) de vapeur d'eau, simulation de Monte-Carlo Figure 33 : Simulation de Monte-Carlo de la diffusion des électrons dans des matrices d CaCO3, Ca(OH), et de tobermorite 	.52 .53 .59 .59 .59 .60 .62 m .63 .65 .69 .70 e .71 .72 e .73 74
 Figure 20 : Pâte de ciment CEM III/C 32,5 N PM-ES	. 52 . 53 . 53 . 59 . 59 . 60 . 62 m . 63 . 65 . 69 . 70 e . 71 . 72 e . 73 . 74 74
 Figure 20 : Pâte de ciment CEM III/C 32,5 N PM-ES	. 52 . 53 . 59 . 59 . 60 . 62 m . 63 . 65 . 69 . 70 e . 71 . 72 e . 73 . 74 . 74 . 74

Figure 37 : CEM III/C 32,5 CE PM-ES, Spectre de diffraction des rayons X	75 76
Figure 39 : CEM V/A (S-V) 32,5 N CE PM-ES. Spectre de diffraction des rayons X7	76
Figure 40 : Force de cohésion dans un liquide et à l'interface liquide – gaz (d'après [104])) 78
Figure 41 : Forces appliquées sur un ménisque dans un capillaire, définition des angles et rayons, d'après [104]	79
Figure 42 : Courbes théoriques d'imbibition capillaires, d'après [104]	31
Figure 43 : Essai d'absorption capillaire, méthode de Delmas, d'après [38]	32
Figure 44 : Equilibre des forces à l'équilibre de tensions inter faciales d'après [104] 8	34
Figure 45 : Comparaison des distributions des tailles de pores obtenues par PIM et par analyse d'images d'une pâte de ciment à 28 jours ($E/C=0.4$) [111]	86
Figure 46 · Influence du positionnement des pores sur les résultats de la PIM d'anrès [11]	1
	·] 87
Figure 47 : Courbe résultat de l'essai de porosimétrie par intrusion de mercure	29
Figure 48 : Essais d'imbibition capillaire – prise de masse des échantillons de CEM I	.) .)
Figure 49 : Essais d'imbibition capillaire – prise de masse des échantillons de CEM III.)1
Figure 50 : Essais d'imbibition capillaire – prise de masse des échantillons de CEM V)1
Figure 51 : Orientation des découpes des échantillons	<i>2</i>
Figure 52 : Essais d'imbibition capillaire – évolution de la hauteur de frange capillaire des	s
échantillons de CEM I) 3
Figure 53 : Essais d'imbibition capillaire – évolution de la hauteur de frange capillaire des échantillons de CEM III	S
Echantinons de CEM III	13
échantillons de CEM V	s 94
Figure 55 : Essais d'imbibition capillaire - évolution de la hauteur de frange capillaire des	S
échantillons de CEM I, comparaison cœur – peau9) 5
Figure 56 : Essais d'imbibition capillaire - évolution de la hauteur de frange capillaire des	S
échantillons de CEM III, comparaison cœur – peau) 5
Figure 57 : Essais d'imbibition capillaire - évolution de la hauteur de frange capillaire des	S
échantillons de CEM V, comparaison cœur – peau9	96
Figure 58 : Essais d'imbibition capillaire – effet de peau et influence de la fissuration9 Figure 59 : Evolution de l'intrusion de mercure (CEM I – CEM III – CEM V)	€ 97
Figure 60 : Distribution des rayons d'accès aux porosités (CEM I - CEM III - CEM V). 9) 9
Figure 61 : Distribution des tailles de porosités d'un mortier normalisé de base CEM I [112]	00
Figure 62 : Distribution des tailles de porosités d'un mortier de base CEM I, $E/C = 0.6$;	
par PIM et porosimétrie par intrusion du métal de Wood [113])1
Figure 63: Mortier normalisé immergé 3 ans dans la nappe phréatique rhénane, observation	on
en microscopie électronique sous pression partielle de vapeur d'eau, analyses EDX globale et locale)5
Figure 64 : Surface d'un échantillon de CEM I plongé pendant 1 mois dans de l'eau de la	,.
nappe phréatique enrichie10)5
Figure 65 : Structure PVC (support des peignes d'échantillons) immergés dans la nappe	76
Figure 66 : Elacon contenant des échantillons de nâtes de simont dans un miliou PSO 10	טי דר
Figure 67 : Colonisation de surfaces des échantillons plongés dans les milieux DSD et DT	٦٢ P
1 gure 07 . Colonisation de surfaces des cenantmons pioliges dans les minieux DSK et DT	л)9
Figure 68 : Colonisation des fissures. milieu BTR	10
Figure 69 : Colonisation des fissures, milieu BSR	11

Figure 70 : Colonisation des bords d'éclats, milieu BTR	111
Figure 71 : Colonisations des bords d'éclats, milieu BTR	112
Figure 72 : Colonisations des bords de fissures et des « creux », milieu général	113
Figure 73 : Colonisation de pâte de ciment CEM I en milieu de culture général en for	nction
de leur rugosité	114
Figure 74 : Positionnement des éclats par rapport au flacon	114
Figure 75 : Images en microscopie électronique de la surface de pâtes de ciment	
immergées dans le milieu nutritif général	116
Figure 76 : Montage STEM	123
Figure 77 : Echantillons imprégnés pour découpe ultramince à l'ultramicrotome	126
Figure 78 : Dépôts d'une membrane de formvar, procédure 2 [115]	127
Figure 79 : Analyses MEBT et EDS de lames ultraminces de mortier normalisé de ba	ise
СЕМ І	129
Figure 80 : Echantillon imprégné de résine Araldite 6005 pure, grille avec membrane	e de
formvar	130
Figure 81 : Echantillon de CEM I colonisé, analyse STEM, fixation solution 1	131
Figure 82 : Echantillon de CEM I colonisé, analyse STEM, fixation solution 2	131
Figure 83 : Echantillon de CEM I colonisé, analyse STEM, fixation solution 3	132
Figure 84 : Echantillon de CEM I colonisé, analyse STEM, fixation solution 4	132
Figure 85 : Milieux nutritifs BTR, évolution du pH	133
Figure 86 : Milieux nutritifs BSR, évolution du pH	137
Figure 87 : Images MEB et analyses EDS des cristaux à la surface des échantillons, r	nilieu
BSR	138
Figure 88 : Dépôts à la surface des échantillons de CEM V immergés dans le milieu l	BSR -
Spectre de diffraction des rayons X	139
Figure 89 : Milieux nutritifs BSO, évolution du pH	142
Figure 90 : Logigramme des essais et résultats – CEM I	145
Figure 91 : Logigramme des essais et résultats – CEM III	145
Figure 92 : Logigramme des essais et résultats – CEM V	146

Liste des tables et tableaux

Tableau 1 : Composition du cru pour la fabrication du clinker, d'après [15]	. 17
Tableau 2 : Bioaltération des bétons en milieu réel : microorganismes incriminés	. 32
Tableau 3 : Biodégradation des bétons en milieu réel : microorganismes incriminés	. 33
Tableau 4 : Essais de bioréceptivité de divers matériaux minéraux : microorganismes	
utilisés	. 34
Tableau 5 : Essai de bioaltération des bétons en laboratoire : microorganismes utilisés	. 34
Tableau 6 : Essais de biodégradation des bétons en laboratoire : microorganismes utilisé	s
	. 34
Tableau 7 : Populations bactériennes dans divers environnements [61]	. 36
Tableau 8 : Gamme d'existence des biofilms [71]	. 42
Tableau 9 : Moyens d'étude de la biodégradation des matériaux cimentaires	. 51
Tableau 10 : Caractéristiques géométriques des forages de l'INSA de Strasbourg	. 60
Tableau II : Données physico-chimiques de la nappe phréatique Rhénane	. 62
Tableau 12 : Correspondance numéro de prélévement - date	. 63
Tableau 13 : Composition du milieu defini par Gubner (BSO) adapte à l'étude de l'éau d	le
la nappe phreatique	. 64
Tableau 14 : Composition du milieu de Magot (BTR) adapte à l'étude de l'éau de la nap	pe
phreatique	. 65
Tableau 15 : Composition du milieu de Starkey (BSK) adapte à l'étude de l'étude de la nap	ppe 66
Tablagu 16 : Examples de tensions superficielles (d'enrès [105] et [104])	.00
Tableau 17 : Caractéristiques des échantillons utilisés pour les essais d'imbibition	. 70
capillaire	90
Tableau 18 · Essais d'imbibition capillaire · temps de saturation des surfaces des	. 70
échantillons horizontaux	94
Tableau 19 : Durée movenne de saturation de la peau et du cœur des échantillons	.96
Tableau 20 : Porosité totale, piégée et libre déterminée par PIM	. 98
Tableau 21 : Taux de porosité	101
Tableau 22 : Nombre de BTR, BSR et BSO détectés dans les biofilms formés au bout d'	un
an dans la nappe phréatique sur les trois nuances cimentaires	108
Tableau 23 : Diffraction de rayon X, paramètres d'analyses	121
Tableau 24 : Composition de surface des échantillons sains et composition des dépôts à	la
surface des échantillons plongés 3 mois dans les milieux BTR, phases cristallines.	133
Tableau 25 : Composition de surface des échantillons sains et composition des dépôts à	la
surface des échantillons plongés 3 mois dans le BSAE BTR, phases cristallines	134
Tableau 26 : Composition des dépôts à la surface des échantillons plongés 3 mois ans le	S
milieux BTR, phases cristallines	135
Tableau 27 : Composition de surface des échantillons sains et composition des dépôts à	la
surface des échantillons plongés 3 mois dans les milieux BSR, phases cristallines.	137
Tableau 28 : Composition de surface des échantillons sains et composition des dépôts à	la
surface des échantillons plongés 3 mois dans le BSAE BSR, phases cristallines	140
	es
Tableau 29 : Composition des dépôts à la surface des échantillons plongés 3 mois dans l	141
Tableau 29 : Composition des dépôts à la surface des échantillons plongés 3 mois dans l milieux BSR, phases cristallines Tableau 20 : Composition de surface des échantilleus scine et composition de scine et composition de scine et composition de surface des échantilleus scine et composition de scine et compositinte scine et composition de scine et compositinte de sc	10
 Tableau 29 : Composition des dépôts à la surface des échantillons plongés 3 mois dans l milieux BSR, phases cristallines Tableau 30 : Composition de surface des échantillons sains et composition des dépôts à 	1a 1 4 2
 Tableau 29 : Composition des dépôts à la surface des échantillons plongés 3 mois dans l milieux BSR, phases cristallines Tableau 30 : Composition de surface des échantillons sains et composition des dépôts à surface des échantillons plongés 3 mois dans les milieux BSO, phases cristallines Tableau 31 : Composition de surface des échantillons sains et composition des dépôts à 	142
 Tableau 29 : Composition des dépôts à la surface des échantillons plongés 3 mois dans l milieux BSR, phases cristallines Tableau 30 : Composition de surface des échantillons sains et composition des dépôts à surface des échantillons plongés 3 mois dans les milieux BSO, phases cristallines Tableau 31 : Composition de surface des échantillons sains et composition des dépôts à 	142 142 1a

Tableau 32 : Composition des dépôts à la surface des échantillons plongés 3	mois dans les
milieux BSO, phases cristallines	
Tableau 33 : pH des milieux BSR, BTR et BSO stériles et non-stériles avec	échantillons à
1 jour et 96 jours	

Liste des abréviations

А	:	Algue
ADN	:	Acide désoxyribonucléique
ATP	:	Adénosine triphosphate
В	:	Bactérie
BSEI	:	Backscattered Electron Image (image d'électrons rétrodiffusés) : imagerie de contraste chimique en microscopie électronique à balayage
BNSA	E :	Bouillon Non Stérile Avec Echantillon
BNSSE	E :	Bouillon Non Stérile Sans Echantillon
BSAE	:	Bouillon Stérile Avec Echantillon
BSO	:	Bactéries Sulfo-Oxydantes
BSR	:	Bactéries Sulfato-Réductrices
BSSE	:	Bouillon Stérile Sans Echantillon
BTR	:	Bactéries Thiosulfato-Réductrices
С	:	Champignon
CEM I	:	Ciment Portland CEM I 42,5 R CE CPS
CEM II	II :	Ciment de haut fourneau CEM III/C 32,5 N CE PM-ES
CEM V	1 :	Ciment composé CEM V/A (S-V) 32,5 N CE PM-ES
CSH	:	Silicate de calcium hydraté (abréviation d'utilisation courante)
DRX	:	Diffraction des rayons X
DRX-I	R :	Diffraction des rayons X en incidence rasante
E/C	:	Rapport masse d'eau / masse de ciment
EDS	:	Energy Dispersive Spectroscopy – Spectroscopie à dispersion d'énergie
MEBE	:	Microscopie Electronique à Balayage Environnementale (terme non normalisé)
ou		ou
ESEM		Environmental Scanning Electron Microscopy
GSEI	:	Gaseous Secondary Electron Image (image d'électron secondaire sous pression partiel de gaz) : imagerie de contraste topographique en microscopie électronique à balavage sous pression partielle de gaz (ici vapeur d'eau)
М	:	Mousse
MEB	:	Microscopie Electronique à Balavage
MEBT	:	Microscopie Electronique à Balavage en Transmission
ou STEM		
MET	:	Microscopie Electronique en Transmission
NPP	:	Méthode de quantification microbienne dite du Nombre le Plus Probable
PIM	:	Porosimétrie par intrusion de mercure
SEP	:	Substances Extracellulaires Polymériques

Composés chimiques utilisés ou cités

Nom	Formule chimique
1 2 Dichloroéthane - Dichlorure d'éthylène	C ₂ H ₄ Cl ₂
2-Dimethylaminoethanol – DMAE	C4H11NO
Acétate d'uranyle	$C_4H_{11}(0)$
Acétate de sodium	CH ₂ COONa
Acétone - diméthylcétone	CH ₂ COCH ₂
A cide acétique	CH ₂ COOH
Acide accordique	C.H.O.
Acide borique	H-BO-
Acide carbonique	
Acide carbonique	
Acide chiomydrique	
Acide lasticue	$C_6\Pi_{12}O_7$
A cide ratingue	
Acide nitrique	HNO3
	H_2SO_4
Aluminate tricalcique – C_3A – celite	$3CaO.Al_2O_3$
Alumine (A)	Al ₂ O ₃
Alumino-ferrite tétracalcique – C_4AF	$4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$
Ammonium (ion)	NH4
Bicarbonate de calcium	Ca(HCO ₃) ₂
Biotilie	
Brucite	Mg(OH) ₂
Cacodylate de sodium	(CH3)2AsO2Na.3H2O
Calcite – Carbonate de calcium	CaCO ₃
Calcium Aluminium silicate	Ca-Al-Si-O
Chaux vive (C)	CaO
Chlorure d'ammonium	NH4Cl
Chlorure d'ammonium	NH ₄ Cl
Chlorure de calcium dihydraté	CaCl ₂ 2H ₂ O
Chlorure de calcium dihydraté	CaCl ₂ 2H ₂ O
Chlorure de cobalt hexabydraté	CoCla 6HaQ
Chlorure de magnésium hexahydraté	MgCl ₂ 6H ₂ O
Chlorure de magnesieun nexanyerate	MnCl ₂ 4H ₂ O
Chlorure de manganese tetranyurate	HgCla
Chlorure de nickel hevelydraté	NiCl. 6H.O
Chlorure de notassium	KC1
Chlorure de sodium	NaCl
Citrota da for III	
Citrate de lei III	$C_{6}H_{5}H_{6}O_{7}$
Dibutul phthelate DDD	C H (C C C H)
Diducidul ether of polypropylene glycol – DER 736	$C_6H_4(CO_2C_4H_9)_2$
Digiyeldyr eller o'r porypropylene grycor – DER 750	CH3 "
Dihydrogénophosphate de potassium	KH ₂ PO ₄
Dihydrogénophosphate de potassium	K ₂ HPO ₄
Dioxyde de carbone	CO ₂
Diphénylcarbazone	C ₆ H ₅ NHNHCON=NC ₆ H ₅
Dodecenyl Succinic Anhydride - DDSA	C ₁₆ H ₂₆ O ₂
Dolomite	$CaMg(CO_3)_2$

Fau	H-O
Ethanol algoal áthuligua	
Ettringite	$2C_{0}O_{1}A_{1}O_{2}C_{0}SO_{2}2H_{0}O_{1}O_{2}O_{1}O_{2}O_{1}O_{2}O_{1}O_{2}O_{1}O_{2}O_{1}O_{2}O_{1}O_{2}O_{1}O_{2}O_{1}O_{2}O_{1}O_{1}O_{2}O_{1}O_{1}O_{2}O_{1}O_{1}O_{1}O_{2}O_{1}O_{1}O_{1}O_{1}O_{1}O_{1}O_{1}O_{1$
Euringite	3CaO.AI ₂ O ₃ .5CaSO ₄ .52H ₂ O
Extrait de révule	
	CILO
Formaldehyde – methanal – aldehyde formique – formol	CH ₂ O
Glutaraldehyde	$C_5H_8O_2$
Gypse – Silicate de calcium dihydraté	CaSO4.2H ₂ O
Hydrogène sulfuré – Sulfure d'hydrogène	H ₂ S
Hydrogéno-phosphate de calcium dihydraté	$Ca_4H(PO_4)_3.2H_2O$
Hydrogéno-phosphate de calcium pentahydraté	$Ca_8H_2(PO_4)_6.5H_2O$
Hydrogènosulfure (ion)	HS
Hydroxyde de calcium - Portlandite – Chaux éteinte	Ca(OH) ₂
Hydroxyde de manganèse	MnO(OH) ₂
Hydroxyde de potassium	КОН
Hydroxyde de sodium - Soude	NaOH
Hydroxyhapatite	Ca ₅ (PO) ₄ (OH)
Iodure (ion)	Γ
Lactate de sodium	C ₃ H ₅ NaO ₃
Lignosulfonates	
Mélamine	C2H6N6
Mélilite	$(Ca Na)_2(Mg Fe Al)[(Al Si)SiO_2]$
Méthylène glycol	$CH_2(OH)_2$
Molyhdate d'ammonium tétrahydraté	$(NH_{1})_{2}M_{2}O_{2}$
Molybdate de sodium dihydraté	$N_{2}M_{2}O_{2}$
Monohydragénonhognhate de notacsium	K HDO
Monohydrogénophognhote de potassium	K ₂ HFO ₄
Nononyulogenophosphate de potassium	
Naphtalene	$C_{10}H_8$
Nicotinate	$C_{18}H_{12}N_3O_6$
Nitrate de calcium	$Ca(NO_3)_2$
Nitrate mercurique	HgN ₂ O ₆
Noir eriochrome I – NET	C_{20} H ₁₂ N ₃ NaO ₇ S
Nonenyl Succinic Anhydride – NSA	$C_{13}H_{20}O_3$
Orthophosphate de calcium	NaH ₂ PO ₄
Orthophosphate de calcium dihydraté	Na ₂ HPO ₄ ,2H ₂ O
Orthophosphate de calcium monohydraté	NaH ₂ PO ₄ ,H ₂ O
Oxyde de fer III	FeO ₃
Oxyde de magnésium – Magnésie	MgO
Oxyde de propylène - 1,2-Epoxypropane	CH ₃ CHCH ₂ O
p-AminoBenzoate	
Pantothénate	OH
	CH ₃ CH ₃ O'
Parformaldéhyde	(CH2O)x
Phénolphtaléïne	$C_{20}H_{14}O_4$
3 3-bis(4-hydroxyphenyl)-1-(3H)-monobenzofuranone	~20**14~4
Phosphate (ion)	PO4 ²⁻
Phosphate ammoniaco_magnésien hevohudraté _ Struvite	$NH_{4}M_{0}PO_{4}$ 6H_ 0
Phosphate calco magnésion	$C_{2}M_{\alpha}P_{-}O_{-}$
Phosphate carbonate de calcium	$C_{2,1}(\mathbf{PO}_{1}) = C_{2,2}(\mathbf{PO}_{1}) = C_{2,2}$
Palyoulfator	
1 Olysuilaits	
FOLYVILLYI IOHIIAI TESHI - FOHIIVAI	

Pyridoxamine	
1 yndoxumme	► NH ₂
	HO A A
	ОН
	H ₂ C N
Araldite 6005 - Liquid epichlorohydrin/bisphenol A-type di-epoxide	
Sel d'acide éthylène diamine tétra-acétique disodique	$C_{10}H_{14}N_2O_8$
Na-EDTA	0101101208
Sélénite de sodium	Na ₂ SeO ₂
Silicate bicalcique – C_2S – bélite	2CaO SiO ₂
Silicate de calcium hydraté - CSH	$3CaO_2SiO_2 8H_2O$
Silicate tricalcique – C_2S – alite	3CaO SiO2
Silice	SiO2
Silice (S) - quartz	SiO ₂
Sulfate (ion)	SO_4^{2}
Sulfate de cobalt heptahydraté	$C_0SO_4.7H_2O$
Sulfate de cuivre pentahydraté	CuSO ₄ .5H ₂ O
Sulfate de cuivre pentahydraté	CuSO ₄ .5H ₂ O
Sulfate de fer heptahydraté	FeSO ₄ .7H ₂ O
Sulfate de magnésium heptahydraté	MgSO ₄ .7H ₂ O
Sulfate de magnésium heptahydraté	MgSO ₄ .7H ₂ O
Sulfate de manganèse monohydraté	MnSO ₄ .H ₂ O
Sulfate de sodium	Na ₂ SO ₄
Sulfate de zinc heptahydraté	ZnSO ₄ .7H ₂ O
Sulfite (ion)	SO_{3}^{2}
Sulfite de phosphate de calcium	Ca10(PO4)6S
Sulfonate (ion)	SO ₂ O ⁻
Sulfure (ion)	S ⁻
Tétroxyde d'osmium – acide osmique	OsO4
Thiamine	$C_{12}H_{17}N_4OS$
Thiosulfate (ion)	$S_2O_3^{2-}$
Thiosulfate de sodium	$Na_2S_2O_3$
Thiosulfate de sodium pentahydraté	$Na_2S_2O_3.5H_2O$
Thiosulfate de sodium pentahydraté	Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ 0
Tobermorite	2SiO ₂ .3CaO.3H ₂ O
Trioxyde de soufre	SO ₃
Tryptone	
Vinyl cyclohexene dioxide – ERL 4206	$C_8H_{12}O_2$

Glossaire

Clinker : Constituant du ciment qui est obtenu après cuisson d'un mélange d'argile et de calcaire, constitué de C ₂ S, C ₃ S, C ₄ S, C ₄ AF Clinkerisation : Phase de cuisson du clinker Cure : Période pendant laquelle on maintient les matériaux cimentaires dans un environnement favorable à leur durcissement Finesse de : Surface spécifique d'un ciment exprimée en cm²/g mouture : Longs filaments fongiques rattachés au mycélium Liants : Matériaux qui font prise avec l'eau et qui durcissent en s'hydratant hydrauliques : Caractérise la facilité de mise en place d'un matériau cimentaire dans un coffrage Métabolisation : Synthétisation de substances chimiques par les microorganismes par le biais de leur métabolisme Ouvrabilité : voir maniabilité Pétrographie : Science qui se rapporte à la description des roches et de leur physico-chimie ainsi que les caractéristiques structurelles Prise : Phase de solidification des matériaux cimentaires Propriétés : Capacité à fixer la chaux en présence d'eau puzzolaniques : Molécule composée d'une chaîne d'acides aminés Ressuage : Apparition d'une pellicule d'eau à la surface d'un matériau cimentaire fraîche	Adjuvant	: P c	Produit chimique ajouté à la composition initiale des matériaux simentaires afin d'en modifier certaines caractéristiques à l'état frais
Clinkerisation : Phase de cuisson du clinker Cure : Période pendant laquelle on maintient les matériaux cimentaires dans un environnement favorable à leur durcissement Finesse de : Surface spécifique d'un ciment exprimée en cm²/g mouture : Matériaux qui font prise avec l'eau et qui durcissent en s'hydratant hydrauliques : Matériaux qui font prise avec l'eau et qui durcissent en s'hydratant hydrauliques : Caractérise la facilité de mise en place d'un matériau cimentaire dans un coffrage Métabolisation : Synthétisation de substances chimiques par les microorganismes par le biais de leur métabolisme Ouvrabilité : voir maniabilité Pétrographie : Science qui se rapporte à la description des roches et de leur physico-chimie ainsi que les caractéristiques structurelles Prise : Phase de solidification des matériaux cimentaires Propriétés : Capacité à fixer la chaux en présence d'eau pouzzolaniques : Molécule composée d'une chaîne d'acides aminés Ressuage : Apparition d'une pellicule d'eau à la surface d'un matériau cimentaire, par extensions caractéristiques du matériau. Rhéologie : Science qui étudie l'écoulement et la déformation de la matiè	Clinker	: C d	Constituant du ciment qui est obtenu après cuisson d'un mélange l'argile et de calcaire, constitué de C_2S , C_3S , C_4S , C_4AF
Cure:Période pendant laquelle on maintient les matériaux cimentaires dans un environnement favorable à leur durcissementFinesse de mouture:Surface spécifique d'un ciment exprimée en cm²/gHyphes:Longs filaments fongiques rattachés au mycéliumLiants:Matériaux qui font prise avec l'eau et qui durcissent en s'hydratant hydrauliquesManiabilité:Caractérise la facilité de mise en place d'un matériau cimentaire dans un coffrageMétabolisation:Synthétisation de substances chimiques par les microorganismes par le biais de leur métabolismeOuvrabilité:voir maniabilitéPétrographie:Science qui se rapporte à la description des roches et de leur physico-chimie ainsi que les caractéristiques structurellesPrise:Phase de solidification des matériaux cimentaires investore d'eau pouzzolaniquesProtéine:Molécule composée d'une chaîne d'acides aminésRessuage:Apparition d'une pellicule d'eau à la surface d'un matériau cimentaire fraîchement coffré, il est provoqué par un tassement des phases solides lors de la mise en place du matériau.Rhéologie:Science qui étudie l'écoulement et la déformation de la matière, par extensions caractéristiques du matériauRhizoïde:Filament permettant à certaines algues de se fixer sur une surface et faisant office de racines des moussesSEP:Substances extracellulaires polymériques, ou exo polysaccharides : chaînes de glucides sécrétées par les bactéries vivant au sein d'un biofilm et lui faisant office de « liant ». Ils sont, par exemple, impliqués dans les	Clinkerisation	: P	Phase de cuisson du clinker
dans un environnement favorable à leur durcissementFinesse de:Surface spécifique d'un ciment exprimée en cm²/gmoutureHyphes:Liants:Matériaux qui font prise avec l'eau et qui durcissent en s'hydratanthydrauliquesMatériaux qui font prise avec l'eau et qui durcissent en s'hydratanthydrauliques:Caractérise la facilité de mise en place d'un matériau cimentaire dans un coffrageMétabolisation:Synthétisation de substances chimiques par les microorganismes par le biais de leur métabolismeOuvrabilité:voir maniabilitéPétrographie:Science qui se rapporte à la description des roches et de leur physico-chimie ainsi que les caractéristiques structurellesPrise:Phase de solidification des matériaux cimentairesPropriétés:Capacité à fixer la chaux en présence d'eaupouzzolaniques:Molécule composée d'une chaîne d'acides aminésRessuage:Apparition d'une pellicule d'eau à la surface d'un matériau cimentaire fraîchement coffré, il est provoqué par un tassement des phases solides lors de la mise en place du matériau.Rhéologie:Science qui étudie l'écoulement et la déformation de la matière, par extensions caractéristiques du matériauRhizoïde:Filament permettant à certaines algues de se fixer sur une surface et faisant office de racines des moussesSEP:Substances extracellulaires polymériques, ou exo polysaccharides : chaînes de glucides sécrétées par les bactéries vivant au sein d'un biofilm et lui faisant office de « liant ». Ils sont, par exemple, impliqués daa	Cure	: P	Période pendant laquelle on maintient les matériaux cimentaires
Finesse de:Surface spécifique d'un ciment exprimée en cm²/gMoutureHyphes:Longs filaments fongiques rattachés au mycéliumLiants:Matériaux qui font prise avec l'eau et qui durcissent en s'hydratanthydrauliquesManiabilité:Caractérise la facilité de mise en place d'un matériau cimentaire dans un coffrageMétabolisation:Synthétisation de substances chimiques par les microorganismes par le biais de leur métabolismeOuvrabilité:voir maniabilitéPétrographie:Science qui se rapporte à la description des roches et de leur physico-chimie ainsi que les caractéristiques structurellesPrise:Phase de solidification des matériaux cimentairesPropriétés:Capacité à fixer la chaux en présence d'eaupouzzolaniques:Molécule composée d'une chaîne d'acides aminésRessuage:Apparition d'une pellicule d'eau à la surface d'un matériau cimentaire fraîchement coffré, il est provoqué par un tassement des phases solides lors de la mise en place du matériau.Rhéologie:Science qui étudie l'écoulement et la déformation de la matière, par extensions caractéristiques du matériauRhizoïde:Filament permettant à certaines algues de se fixer sur une surface et faisant office de racines des moussesSEP:Substances extracellulaires polymériques, ou exo polysaccharides : chaînes de glucides sécrétés par les bactéries vivant au sein d'un biofilm et lui faisant office de « liant ». Ils sont, par exemple, impliqués dans les phénomènes d'adhésion des bactéries sur les surfaces et jouent un rôle de protection.<		d	lans un environnement favorable à leur durcissement
moutureLongs filaments fongiques rattachés au mycéliumLiantsMatériaux qui font prise avec l'eau et qui durcissent en s'hydratanthydrauliquesManiabilitéManiabilitéCaractérise la facilité de mise en place d'un matériau cimentaire dans un coffrageMétabolisationSynthétisation de substances chimiques par les microorganismes par le biais de leur métabolismeOuvrabilitévoir maniabilitéPétrographieScience qui se rapporte à la description des roches et de leur physico-chimie ainsi que les caractéristiques structurellesPrisePhase de solidification des matériaux cimentairesPropriétésCapacité à fixer la chaux en présence d'eaupouzzolaniquesMolécule composée d'une chaîne d'acides aminésRessuageApparition d'une pellicule d'eau à la surface d'un matériau cimentaire fraîchement coffré, il est provoqué par un tassement des phases solides lors de la mise en place du matériau.RhéologieScience qui étudie l'écoulement et la déformation de la matière, par extensions caractéristiques du matériauRhizoïdeFilament permettant à certaines algues de se fixer sur une surface et faisant office de racines des moussesSEPSubstances extracellulaires polymériques, ou exo polysaccharides : chaînes de glucides sécrétées par les bactéries vivant au sein d'un biofilm et lui faisant office de « liant ». Ils sont, par exemple, impliqués dans les phénomènes d'adhésion des bactéries sur les surfaces et jouent un rôle de protection.SporeForme végétative que prennent certaines cellules dans des environnements défavorables, la spore contient tout les éléments permettant à la cellule de survivre	Finesse de	: S	Surface spécifique d'un ciment exprimée en cm ² /g
Hyphes:Longs filaments fongiques rattachés au mycéliumLiants:Matériaux qui font prise avec l'eau et qui durcissent en s'hydratanthydrauliques:Caractérise la facilité de mise en place d'un matériau cimentaire dans un coffrageMétabolisation:Synthétisation de substances chimiques par les microorganismes par le biais de leur métabolismeOuvrabilité:voir maniabilitéPétrographie:Science qui se rapporte à la description des roches et de leur physico-chimie ainsi que les caractéristiques structurellesPrise:Phase de solidification des matériaux cimentairesPropriétés:Capacité à fixer la chaux en présence d'eau pouzzolaniquesProtéine:Molécule composée d'une chaîne d'acides aminésRessuage:Apparition d'une pellicule d'eau à la surface d'un matériau cimentaire fraîchement coffré, il est provoqué par un tassement des phases solides lors de la mise en place du matériau.Rhéologie:Science qui étudie l'écoulement et la déformation de la matière, par extensions caractéristiques du matériauRhizoïde:Filament permettant à certaines algues de se fixer sur une surface et faisant office de racines des moussesSEP:Substances extracellulaires polymériques, ou exo polysaccharides : chaînes de glucides sécrétées par les bactéries vivant au sein d'un biofilm et lui faisant office de « liant ». Ils sont, par exemple, impliqués dans les phénomènes d'adhésion des bactéries sur les surfaces et jouent un rôle de protection.Spore:Forme végétative que prennent certaines cellules dans des environnements défa	mouture		
Liants:Matériaux qui font prise avec l'eau et qui durcissent en s'hydratant hydrauliquesManiabilité:Caractérise la facilité de mise en place d'un matériau cimentaire dans un coffrageMétabolisation:Synthétisation de substances chimiques par les microorganismes par le biais de leur métabolismeOuvrabilité:voir maniabilitéPétrographie:Science qui se rapporte à la description des roches et de leur physico-chimie ainsi que les caractéristiques structurellesPrise:Phase de solidification des matériaux cimentairesPropriétés:Capacité à fixer la chaux en présence d'eaupouzzolaniques:Molécule composée d'une chaîne d'acides aminésRessuage:Apparition d'une pellicule d'eau à la surface d'un matériau cimentaire fraîchement coffré, il est provoqué par un tassement des phases solides lors de la mise en place du matériau.Rhéologie:Science qui étudie l'écoulement et la déformation de la matière, par extensions caractéristiques du matériauRhizoïde:Substances extracellulaires polymériques, ou exo polysaccharides : chaînes de glucides sécrétées par les bactéries vivant au sein d'un biofilm et lui faisant office de « liant ». Ils sont, par exemple, impliqués dans les phénomènes d'adhésion des bactéries sur les surfaces et jouent un rôle de protection.Spore:Forme végétative que prennent certaines cellules dans des environnements défavorables, la spore contient tout les éléments permettant à la cellule de survivre	Hyphes	: L	longs filaments fongiques rattachés au mycélium
hydrauliquesManiabilité:Caractérise la facilité de mise en place d'un matériau cimentaire dans un coffrageMétabolisation:Synthétisation de substances chimiques par les microorganismes par le biais de leur métabolismeOuvrabilité:Pétrographie:Science qui se rapporte à la description des roches et de leur physico-chimie ainsi que les caractéristiques structurellesPrise:Prise:Propriétés:Capacité à fixer la chaux en présence d'eaupouzzolaniquesProtéine:Molécule composée d'une chaîne d'acides aminésRessuage:Apparition d'une pellicule d'eau à la surface d'un matériau cimentaire fraîchement coffré, il est provoqué par un tassement des phases solides lors de la mise en place d'un matériau.Rhéologie:Science qui étudie l'écoulement et la déformation de la matière, par extensions caractéristiques du matériauRhizoïde:Filament permettant à certaines algues de se fixer sur une surface et faisant office de racines des moussesSEP:Substances extracellulaires polymériques, ou exo polysaccharides : chaînes de glucides sécrétées par les bactéries vivant au sein d'un biofilm et lui faisant office de « liant ». Ils sont, par exemple, impliqués dans les phénomènes d'adhésion des bactéries sur les surfaces et jouent un rôle de protection.Spore:Forme végétative que prennent certaines cellules dans des environnements défavorables, la spore contient tout les éléments permettant à la cellule de survivreStoechiométrie	Liants	: N	Aatériaux qui font prise avec l'eau et qui durcissent en s'hydratant
Maniabilité:Caractérise la facilité de mise en place d'un matériau cimentaire dans un coffrageMétabolisation:Synthétisation de substances chimiques par les microorganismes par le biais de leur métabolismeOuvrabilité:voir maniabilitéPétrographie:Science qui se rapporte à la description des roches et de leur physico-chimie ainsi que les caractéristiques structurellesPrise:Phase de solidification des matériaux cimentairesPropriétés:Capacité à fixer la chaux en présence d'eau pouzzolaniquesProtéine:Molécule composée d'une chaîne d'acides aminésRessuage:Apparition d'une pellicule d'eau à la surface d'un matériau cimentaire fraîchement coffré, il est provoqué par un tassement des phases solides lors de la mise en place du matériau.Rhéologie:Science qui étudie l'écoulement et la déformation de la matière, par extensions caractéristiques du matériauRhizoïde:Filament permettant à certaines algues de se fixer sur une surface et faisant office de racines des moussesSEP:Substances extracellulaires polymériques, ou exo polysaccharides : chaînes de glucides sécrétées par les bactéries vivant au sein d'un biofilm et lui faisant office de « liant ». Ils sont, par exemple, impliqués dans les phénomènes d'adhésion des bactéries sur les surfaces et jouent un rôle de protection.Spore:Forme végétative que prennent certaines cellules dans des environnements défavorables, la spore contient tout les éléments permettant à la cellule de survivreStoechiométrie:Règles définissant les quantités relatives de matière impliquées d	hydrauliques		
dans un coffrageMétabolisation: Synthétisation de substances chimiques par les microorganismes par le biais de leur métabolismeOuvrabilité: voir maniabilitéPétrographie: Science qui se rapporte à la description des roches et de leur physico-chimie ainsi que les caractéristiques structurellesPrise: Phase de solidification des matériaux cimentairesPropriétés: Capacité à fixer la chaux en présence d'eaupouzzolaniques:Protéine: Molécule composée d'une chaîne d'acides aminésRessuage: Apparition d'une pellicule d'eau à la surface d'un matériau cimentaire fraîchement coffré, il est provoqué par un tassement des phases solides lors de la mise en place du matériau.Rhéologie: Science qui étudie l'écoulement et la déformation de la matière, par extensions caractéristiques du matériauRhizoïde: Filament permettant à certaines algues de se fixer sur une surface et faisant office de racines des moussesSEP: Substances extracellulaires polymériques, ou exo polysaccharides : chaînes de glucides sécrétées par les bactéries vivant au sein d'un biofilm et lui faisant office de « liant ». Ils sont, par exemple, impliqués dans les phénomènes d'adhésion des bactéries sur les surfaces et jouent un rôle de protection.Spore: Forme végétative que prennent certaines cellules dans des environnements défavorables, la spore contient tout les éléments permettant à la cellule de survivreStoechiométrie: Règles définissant les quantités relatives de matière impliquées dans	Maniabilité	: 0	Caractérise la facilité de mise en place d'un matériau cimentaire
MétabolisationSynthétisation de substances chimiques par les microorganismes par le biais de leur métabolismeOuvrabilité: voir maniabilitéPétrographie: Science qui se rapporte à la description des roches et de leur physico-chimie ainsi que les caractéristiques structurellesPrise: Phase de solidification des matériaux cimentairesPropriétés: Capacité à fixer la chaux en présence d'eau pouzzolaniquesProtéine: Molécule composée d'une chaîne d'acides aminésRessuage: Apparition d'une pellicule d'eau à la surface d'un matériau cimentaire fraîchement coffré, il est provqué par un tassement des phases solides lors de la mise en place du matériau.Rhéologie: Science qui étudie l'écoulement et la déformation de la matière, par extensions caractéristiques du matériauRhizoïde: Filament permettant à certaines algues de se fixer sur une surface et faisant office de racines des moussesSEP: Substances extracellulaires polymériques, ou exo polysaccharides : chaînes de glucides sécrétées par les bactéries vivant au sein d'un biofilm et lui faisant office de « liant ». Ils sont, par exemple, impliqués dans les phénomènes d'adhésion des bactéries sur les surfaces et jouent un rôle de protection.Spore: Forme végétative que prennent certaines cellules dans des environnements défavorables, la spore contient tout les éléments permettant à la cellule de survivreStoechiométrie: Règles définissant les quantités relatives de matière impliquées dans		d	lans un coffrage
Ie biais de leur métabolismeOuvrabilitéPétrographieScience qui se rapporte à la description des roches et de leur physico-chimie ainsi que les caractéristiques structurellesPrisePrisePropriétésCapacité à fixer la chaux en présence d'eaupouzzolaniquesProtéineMolécule composée d'une chaîne d'acides aminésRessuageCapacité à fixer la chaux en présence d'un matériau cimentaire fraîchement coffré, il est provoqué par un tassement des phases solides lors de la mise en place du matériau.RhéologieScience qui étudie l'écoulement et la déformation de la matière, par extensions caractéristiques du matériauRhizoïdeFilament permettant à certaines algues de se fixer sur une surface et faisant office de racines des moussesSEPSubstances extracellulaires polymériques, ou exo polysaccharides : chaînes de glucides sécrétées par les bactéries vivant au sein d'un biofilm et lui faisant office de « liant ». Ils sont, par exemple, impliqués dans les phénomènes d'adhésion des bactéries sur les surfaces et jouent un rôle de protection.SporeSporeForme végétative que prennent certaines cellules dans des environnements défavorables, la spore contient tout les éléments permettant à la cellule de survivreStoechiométrieRègles définissant les quantités relatives de matière impliquées dans	Métabolisation	: S	Synthétisation de substances chimiques par les microorganismes par
Ouvrabilité:voir maniabilitéPétrographie:Science qui se rapporte à la description des roches et de leur physico-chimie ainsi que les caractéristiques structurellesPrise:Phase de solidification des matériaux cimentairesPropriétés:Capacité à fixer la chaux en présence d'eaupouzzolaniques:Molécule composée d'une chaîne d'acides aminésProtéine:Molécule composée d'une chaîne d'acides aminésRessuage:Apparition d'une pellicule d'eau à la surface d'un matériau cimentaire fraîchement coffré, il est provoqué par un tassement des phases solides lors de la mise en place du matériau.Rhéologie:Science qui étudie l'écoulement et la déformation de la matière, par extensions caractéristiques du matériauRhizoïde:Filament permettant à certaines algues de se fixer sur une surface et faisant office de racines des moussesSEP:Substances extracellulaires polymériques, ou exo polysaccharides : chaînes de glucides sécrétées par les bactéries vivant au sein d'un biofilm et lui faisant office de « liant ». Ils sont, par exemple, impliqués dans les phénomènes d'adhésion des bactéries sur les surfaces et jouent un rôle de protection.Spore:Forme végétative que prennent certaines cellules dans des environnements défavorables, la spore contient tout les éléments permettant à la cellule de survivreStoechiométrie:Règles définissant les quantités relatives de matière impliquées dans		16	e biais de leur métabolisme
Pétrographie:Science qui se rapporte à la description des roches et de leur physico-chimie ainsi que les caractéristiques structurellesPrise:Phase de solidification des matériaux cimentairesPropriétés:Capacité à fixer la chaux en présence d'eau pouzzolaniquesProtéine:Molécule composée d'une chaîne d'acides aminésRessuage:Apparition d'une pellicule d'eau à la surface d'un matériau cimentaire fraîchement coffré, il est provoqué par un tassement des phases solides lors de la mise en place du matériau.Rhéologie:Science qui étudie l'écoulement et la déformation de la matière, par extensions caractéristiques du matériauRhizoïde:Filament permettant à certaines algues de se fixer sur une surface et faisant office de racines des moussesSEP:Substances extracellulaires polymériques, ou exo polysaccharides : chaînes de glucides sécrétées par les bactéries vivant au sein d'un biofilm et lui faisant office de « liant ». Ils sont, par exemple, impliqués dans les phénomènes d'adhésion des bactéries sur les surfaces et jouent un rôle de protection.Spore:Forme végétative que prennent certaines cellules dans des environnements défavorables, la spore contient tout les éléments permettant à la cellule de survivreStoechiométrie:Règles définissant les quantités relatives de matière impliquées dans	Ouvrabilité	: v	oir maniabilité
PrisePhysico-chimie ainsi que les caractéristiques structurellesPrisePhase de solidification des matériaux cimentairesPropriétésCapacité à fixer la chaux en présence d'eaupouzzolaniquesMolécule composée d'une chaîne d'acides aminésProtéineMolécule composée d'une chaîne d'acides aminésRessuageApparition d'une pellicule d'eau à la surface d'un matériau cimentaire fraîchement coffré, il est provoqué par un tassement des phases solides lors de la mise en place du matériau.RhéologieScience qui étudie l'écoulement et la déformation de la matière, par extensions caractéristiques du matériauRhizoïdeFilament permettant à certaines algues de se fixer sur une surface et faisant office de racines des moussesSEPSubstances extracellulaires polymériques, ou exo polysaccharides : chaînes de glucides sécrétées par les bactéries vivant au sein d'un biofilm et lui faisant office de « liant ». Ils sont, par exemple, impliqués dans les phénomènes d'adhésion des bactéries sur les surfaces et jouent un rôle de protection.SporeForme végétative que prennent certaines cellules dans des environnements défavorables, la spore contient tout les éléments permettant à la cellule de survivreStoechiométrieRègles définissant les quantités relatives de matière impliquées dans	Pétrographie	: S	Science qui se rapporte à la description des roches et de leur
Prise:Phase de solidification des matériaux cimentairesPropriétés:Capacité à fixer la chaux en présence d'eaupouzzolaniquesProtéine:Molécule composée d'une chaîne d'acides aminésRessuage:Apparition d'une pellicule d'eau à la surface d'un matériau cimentaire fraîchement coffré, il est provoqué par un tassement des phases solides lors de la mise en place du matériau.Rhéologie:Science qui étudie l'écoulement et la déformation de la matière, par extensions caractéristiques du matériauRhizoïde:Filament permettant à certaines algues de se fixer sur une surface et faisant office de racines des moussesSEP:Substances extracellulaires polymériques, ou exo polysaccharides : chaînes de glucides sécrétées par les bactéries vivant au sein d'un biofilm et lui faisant office de « liant ». Ils sont, par exemple, impliqués dans les phénomènes d'adhésion des bactéries sur les surfaces et jouent un rôle de protection.Spore:Forme végétative que prennent certaines cellules dans des environnements défavorables, la spore contient tout les éléments permettant à la cellule de survivreStoechiométrie:Règles définissant les quantités relatives de matière impliquées dans		p	hysico-chimie ainsi que les caractéristiques structurelles
 Propriétés : Capacité à fixer la chaux en présence d'eau Protéine : Molécule composée d'une chaîne d'acides aminés Ressuage : Apparition d'une pellicule d'eau à la surface d'un matériau cimentaire fraîchement coffré, il est provoqué par un tassement des phases solides lors de la mise en place du matériau. Rhéologie : Science qui étudie l'écoulement et la déformation de la matière, par extensions caractéristiques du matériau Rhizoïde : Filament permettant à certaines algues de se fixer sur une surface et faisant office de racines des mousses SEP : Substances extracellulaires polymériques, ou exo polysaccharides : chaînes de glucides sécrétées par les bactéries vivant au sein d'un biofilm et lui faisant office de « liant ». Ils sont, par exemple, impliqués dans les phénomènes d'adhésion des bactéries sur les surfaces et jouent un rôle de protection. Spore : Forme végétative que prennent certaines cellules dans des environnements défavorables, la spore contient tout les éléments permettant à la cellule de survivre Stoechiométrie : Règles définissant les quantités relatives de matière impliquées dans 	Prise	· P	Phase de solidification des matériaux cimentaires
Protéine:Corportée à faite de l'ant de faite de l'ant de l'	Propriétés	· (Capacité à fixer la chaux en présence d'eau
 Protéine : Molécule composée d'une chaîne d'acides aminés Ressuage : Apparition d'une pellicule d'eau à la surface d'un matériau cimentaire fraîchement coffré, il est provoqué par un tassement des phases solides lors de la mise en place du matériau. Rhéologie : Science qui étudie l'écoulement et la déformation de la matière, par extensions caractéristiques du matériau Rhizoïde : Filament permettant à certaines algues de se fixer sur une surface et faisant office de racines des mousses SEP : Substances extracellulaires polymériques, ou exo polysaccharides : chaînes de glucides sécrétées par les bactéries vivant au sein d'un biofilm et lui faisant office de « liant ». Ils sont, par exemple, impliqués dans les phénomènes d'adhésion des bactéries sur les surfaces et jouent un rôle de protection. Spore : Forme végétative que prennent certaines cellules dans des environnements défavorables, la spore contient tout les éléments permettant à la cellule de survivre Stoechiométrie : Règles définissant les quantités relatives de matière impliquées dans 	pouzzolaniques		supueite a miter la enaam en presence a eau
 Ressuage Apparition d'une pellicule d'eau à la surface d'un matériau cimentaire fraîchement coffré, il est provoqué par un tassement des phases solides lors de la mise en place du matériau. Rhéologie Science qui étudie l'écoulement et la déformation de la matière, par extensions caractéristiques du matériau Rhizoïde Filament permettant à certaines algues de se fixer sur une surface et faisant office de racines des mousses SEP Substances extracellulaires polymériques, ou exo polysaccharides : chaînes de glucides sécrétées par les bactéries vivant au sein d'un biofilm et lui faisant office de « liant ». Ils sont, par exemple, impliqués dans les phénomènes d'adhésion des bactéries sur les surfaces et jouent un rôle de protection. Spore Forme végétative que prennent certaines cellules dans des environnements défavorables, la spore contient tout les éléments permettant à la cellule de survivre 	Protéine	· N	Aolécule composée d'une chaîne d'acides aminés
 Rhéologie : Appartion d'une ponteur ou duit d'advance d'un intreendu cimentaire fraîchement coffré, il est provoqué par un tassement des phases solides lors de la mise en place du matériau. Rhéologie : Science qui étudie l'écoulement et la déformation de la matière, par extensions caractéristiques du matériau Rhizoïde : Filament permettant à certaines algues de se fixer sur une surface et faisant office de racines des mousses SEP : Substances extracellulaires polymériques, ou exo polysaccharides : chaînes de glucides sécrétées par les bactéries vivant au sein d'un biofilm et lui faisant office de « liant ». Ils sont, par exemple, impliqués dans les phénomènes d'adhésion des bactéries sur les surfaces et jouent un rôle de protection. Spore : Forme végétative que prennent certaines cellules dans des environnements défavorables, la spore contient tout les éléments permettant à la cellule de survivre 	Ressuage	· Δ	Apparition d'une pellicule d'eau à la surface d'un matériau
 Rhéologie : Science qui étudie l'écoulement et la déformation de la matière, par extensions caractéristiques du matériau Rhizoïde : Filament permettant à certaines algues de se fixer sur une surface et faisant office de racines des mousses SEP : Substances extracellulaires polymériques, ou exo polysaccharides : chaînes de glucides sécrétées par les bactéries vivant au sein d'un biofilm et lui faisant office de « liant ». Ils sont, par exemple, impliqués dans les phénomènes d'adhésion des bactéries sur les surfaces et jouent un rôle de protection. Spore : Forme végétative que prennent certaines cellules dans des environnements défavorables, la spore contient tout les éléments permettant à la cellule de survivre 	ressuage	. 1 C	imentaire fraîchement coffré il est provoqué par un tassement des
 Rhéologie : Science qui étudie l'écoulement et la déformation de la matière, par extensions caractéristiques du matériau Rhizoïde : Filament permettant à certaines algues de se fixer sur une surface et faisant office de racines des mousses SEP : Substances extracellulaires polymériques, ou exo polysaccharides : chaînes de glucides sécrétées par les bactéries vivant au sein d'un biofilm et lui faisant office de « liant ». Ils sont, par exemple, impliqués dans les phénomènes d'adhésion des bactéries sur les surfaces et jouent un rôle de protection. Spore : Forme végétative que prennent certaines cellules dans des environnements défavorables, la spore contient tout les éléments permettant à la cellule de survivre Stoechiométrie : Règles définissant les quantités relatives de matière impliquées dans 		n	bases solides lors de la mise en place du matériau
 Rhizoïde : Berenee qui ettatie recourciment et la deformation de la mattere, par extensions caractéristiques du matériau Rhizoïde : Filament permettant à certaines algues de se fixer sur une surface et faisant office de racines des mousses SEP : Substances extracellulaires polymériques, ou exo polysaccharides : chaînes de glucides sécrétées par les bactéries vivant au sein d'un biofilm et lui faisant office de « liant ». Ils sont, par exemple, impliqués dans les phénomènes d'adhésion des bactéries sur les surfaces et jouent un rôle de protection. Spore : Forme végétative que prennent certaines cellules dans des environnements défavorables, la spore contient tout les éléments permettant à la cellule de survivre Stoechiométrie : Règles définissant les quantités relatives de matière impliquées dans 	Rhéologie	· S	Science qui étudie l'écoulement et la déformation de la matière par
 Rhizoïde Filament permettant à certaines algues de se fixer sur une surface et faisant office de racines des mousses SEP Substances extracellulaires polymériques, ou exo polysaccharides : chaînes de glucides sécrétées par les bactéries vivant au sein d'un biofilm et lui faisant office de « liant ». Ils sont, par exemple, impliqués dans les phénomènes d'adhésion des bactéries sur les surfaces et jouent un rôle de protection. Spore Forme végétative que prennent certaines cellules dans des environnements défavorables, la spore contient tout les éléments permettant à la cellule de survivre Stoechiométrie Règles définissant les quantités relatives de matière impliquées dans 	Idicologie	. D	extensions caractéristiques du matériau
 SEP : Substances extracellulaires polymériques, ou exo polysaccharides : chaînes de glucides sécrétées par les bactéries vivant au sein d'un biofilm et lui faisant office de « liant ». Ils sont, par exemple, impliqués dans les phénomènes d'adhésion des bactéries sur les surfaces et jouent un rôle de protection. Spore : Forme végétative que prennent certaines cellules dans des environnements défavorables, la spore contient tout les éléments permettant à la cellule de survivre Stoechiométrie : Règles définissant les quantités relatives de matière impliquées dans 	Rhizoïde	• F	Filament permettant à certaines aloues de se fixer sur une surface et
 SEP : Substances extracellulaires polymériques, ou exo polysaccharides : chaînes de glucides sécrétées par les bactéries vivant au sein d'un biofilm et lui faisant office de « liant ». Ils sont, par exemple, impliqués dans les phénomènes d'adhésion des bactéries sur les surfaces et jouent un rôle de protection. Spore : Forme végétative que prennent certaines cellules dans des environnements défavorables, la spore contient tout les éléments permettant à la cellule de survivre Stoechiométrie : Règles définissant les quantités relatives de matière impliquées dans 	Killzölde	. 1 fe	aisant office de racines des mousses
 Substances extracemunites poryinerques, ou exo porysteemundes : chaînes de glucides sécrétées par les bactéries vivant au sein d'un biofilm et lui faisant office de « liant ». Ils sont, par exemple, impliqués dans les phénomènes d'adhésion des bactéries sur les surfaces et jouent un rôle de protection. Spore : Forme végétative que prennent certaines cellules dans des environnements défavorables, la spore contient tout les éléments permettant à la cellule de survivre Stoechiométrie : Règles définissant les quantités relatives de matière impliquées dans 	SEP	· S	Substances extracellulaires polymériques, ou exo polysaccharides :
 biofilm et lui faisant office de « liant ». Ils sont, par exemple, impliqués dans les phénomènes d'adhésion des bactéries sur les surfaces et jouent un rôle de protection. Spore : Forme végétative que prennent certaines cellules dans des environnements défavorables, la spore contient tout les éléments permettant à la cellule de survivre Stoechiométrie : Règles définissant les quantités relatives de matière impliquées dans 	5L1	. D	baînes de glucides sécrétées par les bactéries vivant au sein d'un
 storing et fui faisant office de « faint ». Its sont, par exemple, impliqués dans les phénomènes d'adhésion des bactéries sur les surfaces et jouent un rôle de protection. Spore : Forme végétative que prennent certaines cellules dans des environnements défavorables, la spore contient tout les éléments permettant à la cellule de survivre Stoechiométrie : Règles définissant les quantités relatives de matière impliquées dans les protections 		b b	numes de gracides secretees par les bacteries vivant du sent d'un
 Spore : Forme végétative que prennent certaines cellules dans des environnements défavorables, la spore contient tout les éléments permettant à la cellule de survivre Stoechiométrie : Règles définissant les quantités relatives de matière impliquées dans 		i	mpliqués dans les phénomènes d'adhésion des hactéries sur les
 Spore Forme végétative que prennent certaines cellules dans des environnements défavorables, la spore contient tout les éléments permettant à la cellule de survivre Stoechiométrie Règles définissant les quantités relatives de matière impliquées dans les méantieres permettant à la cellule de survivre 		11 C1	urfaces et jouent un rôle de protection
 Spore de premient certaines centres dans des environnements défavorables, la spore contient tout les éléments permettant à la cellule de survivre Stoechiométrie : Règles définissant les quantités relatives de matière impliquées dans les néactiene chimienee 	Spore	· E	Forme végétative que prennent certaines cellules dans des
Stoechiométrie : Règles définissant les quantités relatives de matière impliquées dans	spore	. I	nyironnements défavorables, la snore contient tout les éléments
Stoechiométrie : Règles définissant les quantités relatives de matière impliquées dans		n n	permettant à la cellule de survivre
Stotemonieure . Regies demissant les quanties relatives de matiere impliquées dans	Stoechiométrie	. p	Dégles définissent les quantités relatives de matière impliquées dans
les reactions chimiques	Stotemonieure	. N 14	es réactions chimiques
Ubiquiste Se dit d'organismes nouvant vivre est se dévelopmer dans une	Ubiquiste	۱۱ ۲۰۰۰ C	Le dit d'organismes nouvant vivre est se dévelopmer dans une
multitude d'environnement	Corquisie	. 0 n	nultitude d'environnement

Annexes
	N. L. L. L. L. L.	17				Col	inposition (p.	ourcentage el	n masse)				
	LYOTATION DES.	simpoid / 7				Co	nstituant prine	sipaux	3				
Principaux				Laitier	Fumée	Pouzz	olanes	Cendres /	volantes				
types	(types de cimei	nts courants)	Clinker	de haut fourneau	de silice	Naturelles	Naturelles calcinées	Silicieuses	Calciques	ochtste calciné	Cal	caire	constituants
			X	s	A	А	0	Λ	W	H	H	TT	
	Ciment Portland	CEMI	95-100										0-5
	Ciment Portland	Cem II /A-S	80-94	6-20		,	1					1	0-5
	au laitier	Cem II/B-S	62-29	21-35		x		ä	3	3	3.	3	0-5
CEMI	Ciment Portland à la fumée de silice	Cem II /D-S	90-94	<i>v</i>	6-10	•	i)	ŧ	-		- 5	18	0-5
1		Cem II /A-P	80-94		a	6-20	-						0-5
	Ciment Portland à	Cem II /B-P	62-39	-	1	21-35			•	7		4	0-5
	la pouzzolane	Cem II /A-Q	80-94	î	3	ł	6-20	1		i	1	î	0-5
		Cem II /B-Q	62-29	i	*		21-35	4	•			ji ji	0-5
	· · ·	Cem II /A-V	80-94	i.	8		100	6-20			1	ŝ	0-5
	Ciment Portland	Cem II /B-V	62-29	-i	4	4	1	21-35	,				0-5
	aux cendres	Cem II /A-W	80-94	ï	.8			×.	6-20		•	4	0-5
	SETURION	Cem II /B-W	62-39	9	1	,	1	1	21-35		2	ï	0-5
	Ciment Portland	Cem II /A-T	80-94	ŝ	1	e	1	1		6-20	3	3	0-5
	au schiste calciné	Cem II/B-T	62-39	100	*	10	1940	-		21-35	-	-	0-5
CENCH		Cem II /A-L	80-94	3	1		()	ġ.		ē	-9 20	(1 .)	5-0
CEM II	Ciment Portland	Cem II /B-L	62-79	×	ŝ	•		×		3	21-35	ï	0-5
	au calcaire	Cem II /A-LL	80-94	ē	ŝ	ē	1020	il.	ų.	ŝ.	- 5	6- 20	0-5
		Cem II /B-LL	62-79	3	×		1	4		ą	1	21- 35	0-5
	Ciment Portland	Cem II /A-M	80-94				6	20					0-5
	composé	Cem II /B-M	62-39				21-	35					0-5
		Cem III/A	35-64	36-65	4	•		1000				1	0-5
CEMIII	Ciment de haut	Cem III/B	20-34	66-80		9		ų			1		0-5
	TO MI TICKIN	Cem III/C	5-19	81-95	6		,				1	a.	0-5
ATNUT TI	Ciment	Cem IV//A	62-89	ñ	-		11-35				ł	3	0-5
AT MEN	pouzzolanique	Cem IV/B	45-64	i		3	36-55				1	i.	0-5
CENTU	Contraction of the second	Cem V/A	40-64	18-30	6		18-30		10		ę	R	0-5
A MICO	cuntant compose	Cem V/B	20-38	31-50	1		31-50				11	13	0-5

Annexe	1	: Composition	ı des	ciments	courants,	selon	norme	EN	196	-1
--------	---	---------------	-------	---------	-----------	-------	-------	----	-----	----

Annexe 2 : Classes d'agressivité des environnements (NF P 18-011)

Classe d'agressivité A1 :

- CO₂ agressif : 15 à 30 mg/l
- SO₄²⁻: 252 à 600 mg/l
 NH₄⁺: 10 à 30 mg/l
- SO_4^{2-} dans les sols secs : 0,24 à 0,6 %
- SO_4^{2-} extrait du sol par l'eau : 1200 à 2300 mg/l
- pH : entre 6,5 et 5,5
- titre alcalimétrique complet : < 5

Classe d'agressivité A2 :

- CO_2 agressif : 30 à 60 mg/l
- SO4²⁻: 600 à 1500 mg/l
 Mg²⁺: 300 à 1500 mg/l
- NH_4^+ : 30 à 60 mg/l
- SO_4^{2-} dans les sols secs : 0,6 à 1,2 %
- SO_4^{2-} extrait du sol par l'eau : 2300 à 3700 mg/l
- pH : entre 5,5 et 4,5 -

Classe d'agressivité A3 :

- CO_2 agressif : 60 à 100 mg/l -
- SO₄²⁻: 1500 à 6000 mg/l
 Mg²⁺: 1500 à 3000 mg/l
 NH₄⁺: 60 à 100 mg/l

- SO_4^{2-} dans les sols secs : 1,2 à 2,4 %
- SO_4^{2-} extrait du sol par l'eau : 3700 à 6700 mg/l _

Classe d'agressivité A4 :

- CO_2 agressif : > 100 mg/l -
- SO_4^{2-} : > 6000 mg/l Mg^{2+} : > 3000 mg/l
- NH_4^+ : > 100 mg/l
- $SO_4^{\frac{1}{2}}$ dans les sols secs : > 2,4 % -
- SO_4^{2-} extrait du sol par l'eau : > 6700 mg/l -
- pH:<4

Annexe 3 : Toit de la nappe phréatique rhénane (www.aprona.fr)



Annexe 4 : Analyse de l'eau – Procédures d'analyse - tableau de valeur

<u>CO₂ dissous</u>

Introduire 20ml d'hydroxyde de sodium 0,025M dans une fiole jaugée de 200ml. Ajouter quelques gouttes de phénolphtaléine et compléter avec l'eau à analyser jusqu'au trait de jauge et homogénéiser la solution.

Titrer avec de l'acide chlorhydrique 0,1M jusqu'à décoloration.

Calculs :

La neutralisation de1 mole de CO₂ nécessite 2 moles de NaOH soit :

$$(CO_2) = \frac{100(A-B)}{V}$$

avec :

- (CO_2) : teneur en CO_2 dissout en méq/l
- A : volume d'acide 0,1M utilisé pour le dosage en ml
- B : volume d'acide 0,1M utilisé pour le dosage à blanc en ml, ici 5 ml
- V : volume de la prise d'essai en ml

Phénolphtaléine :

- pH < 8,2 : incolore
- 8,2 < pH < 10 : zone de virage
- pH > 10 rose

<u>Cl</u>

Introduire 100 ml de l'eau à analyser dans un bécher et y ajouter quelques gouttes de bleu de bromophénol. Doser avec de l'acide nitrique 0,05M jusqu'à obtenir un virage jaune. Une fois le virage obtenu, rajouter 2 ml d'acide nitrique afin de garantir un pH de 3. Ajouter quelques gouttes de diphénylcarbazone. Titrer avec du nitrate mercurique 0,0141M.

$$Hg^{2+} + 2Cl^- \rightarrow HgCl_2$$

Soit
$$[Cl^{-}] = \frac{V_{Hg(NO_3)_2} \times 2 \times [Hg(NO_3)_2]}{V_{solution}}$$

<u>O2 dissout</u>

Préparation du réactif alcalin : dissoudre 35g d'hydroxyde de sodium (NaOH) et 30g d'iodure de potassium (KI) dans 50ml d'eau distillée. Dissoudre 1g de nitrure de sodium (NaN3) dans quelques millilitres d'eau distillée. Mélanger les 2 solutions obtenues et compléter à 100ml avec de l'eau distillée.

Prélever une quantité connue d'eau à analyser (remplir complètement le récipient) en évitant toute turbulence pouvant entraîner la dissolution ou le dégazage d'oxygène. Ajouter 1ml de sulfate de manganèse (380g/l) et 2 ml de réactif alcalin qui réagissent selon l'équation :

$$MnSO_4 + 2NaOH \rightarrow Mn(OH)_2 + 2Na^+ + SO_4^{2-}$$

Au contact de l'oxygène dissout dans l'eau étudiée, l'hydroxyde de manganèse se transforme en péroxyhydroxyde de manganèse selon l'équation :

$$2Mn(OH)_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow 2MnO(OH) + H_2O$$

Attendre que le précipité soit bien décanté et ajouter 1,5ml d'acide sulfurique (ρ =1,42ml), le péroxyhydroxyde de manganèse se dissocie pour former des ion manganèse III :

$$Mn(OH)_2 + 3H^+ \rightarrow Mn^{3+} + 2H_2O$$

La formation d'ions manganèse III engendre une réaction d'oxydoréduction avec les ions iodure issus de la dissociation de l'iodure de potassium pour former du diiode selon la réaction :

$$2Mn^{3+} + I^- \rightarrow 2Mn^{2+} + I_2$$

L'iode libéré par les ions manganèse III réagit avec les ions iodure en excès pour former du triiode :

$$I^- + I_2 \rightarrow I_3^-$$

La solution obtenue est titrée avec du thiosulfate de sodium 10mmol/l en présence d'emploi d'amidon et aboutit à la réaction d'oxydoréduction

$$I_3^- + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} + 3I$$

Cette réaction d'oxydation réduction engendre le virement au bleu de l'emploi d'amidon, ici utilisé comme indicateur coloré.

Potentiels redox :

Couple redox	Potentiel redox
Mn^{3+}/Mn^{2+}	1,5415
I_{2}/I^{-}	0,5355
I_{3}^{-}/I^{-}	0,536
$S_2 O_6^{2-} / S_2 O_3^{2-}$	0,09

Analyse de l'eau de la nappe phréatique : tableau de valeurs

	CO2	CI-	Th Total	Ca2+	Mg2+	O2	рН	Température
	[mg/l]	[mg/l]	[mmol/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	UpH	°C
10/10/2005	14,52	80,00	2,60	74,00	15,80		7,15	13
02/03/2006	10,39	45,80	2,43	78,60	11,22		7,48	12
20/06/2006	6,11	44,30	2,50	76,40	14,04	73,84	6,90	14
07/09/2006	8,56	40,04	2,44	73,70	14,34	76,44	7,02	17
29/01/2007	9,78	43,30	2,63	80,20	15,03	40,33	7,25	13
15/05/2007	7,30	46,55	2,79	80,40	15,28	23,77	7,10	13



Annexe 5 : Imbibition capillaire – CEM I





















Annexe 8 : Produits chimiques de fixation et d'enrobage : risques sécurité

SOLVANT

<u>Acétone : CH₃COCH₃</u>

- R : phrases de risque
 - o R11 : Facilement inflammable.
 - R36 : Irritant pour les yeux
 - R66 : L'exposition répétée peut provoquer dessèchement ou gerçures de la peau.
 - R67 : L'inhalation de vapeurs peut provoquer somnolence et vertiges.
- S : conseils de prudence
 - o S9 : Conserver le récipient dans un endroit bien ventilé.
 - S16 : Conserver à l'écart de toute flamme ou source d'étincelles. Ne pas fumer.
 - S26 : En cas de contact avec les yeux, laver immédiatement consulter un ophtalmologiste.

Ethanol : CH₃.CH₂.OH

-

- R : phrases de risque
 - R11 : Facilement inflammable.
 - S : conseils de prudence
 - S7 : Conserver le récipient bien fermé.
 - S16 : Conserver à l'écart de toute flamme ou source d'étincelles. Ne pas fumer.

Oxyde de propylène : CH₃CHCH₂O

- R : phrases de risque
 - o R12 : Extrêmement inflammable
 - o R20/21/22 : Nocif par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion
 - o R36/37/38 : Irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau
 - R45 : Peut provoquer le cancer.
 - R46 : Peut provoquer des altérations génétiques héréditaires
- S : conseils de prudence
 - S45 : En cas d'accident ou de malaise consulter immédiatement un médecin et lui montrer l'emballage ou l'étiquette.
 - S56 : Éliminer ce produit et son récipient dans un centre de collecte des déchets dangereux ou spéciaux.

1,2 dichloroéthane : C₂H₄Cl₂

- R : phrases de risque
 - R11 : Facilement inflammable.
 - R22 : Nocif en cas d'ingestion.
 - R36/37 : Irritant pour les yeux et les voies respiratoires
 - R38 : Irritant pour la peau
 - R45 : Peut provoquer le cancer.
- S : conseils de prudence
 - S45 : En cas d'accident ou de malaise consulter immédiatement un médecin et lui montrer l'emballage ou l'étiquette.
 - S53 : Eviter l'exposition et se procurer des instructions spéciales avant l'utilisation.

FIXATION BIOLOGIQUE ET TEMPON

Acide osmique : OsO4

- R : phrases de risque
 - R26/27/28 : Très toxique par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion
 - o R34 : Provoque des brûlures.
- S : conseils de prudence
 - o S1/2 : Conserver sous clé et hors de portée des enfants.
 - o S7/9 : Conserver le récipient bien fermé et à l'abri de l'humidité.
 - S26 : En cas de contact avec les yeux, laver immédiatement consulter un ophtalmologiste.
 - S45 : En cas d'accident ou de malaise consulter immédiatement un médecin et lui montrer l'emballage ou l'étiquette.

Formaldéhyde : CH₂O

- R : phrases de risque
 - o R23/24/25 : Toxique par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion
 - R34 : Provoque des brûlures.
 - R39/23/24/25 : Toxique : danger d'effets irréversibles très graves par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion
 - o R40 : Effet cancérogène suspecté. Risque possible d'effets irréversibles
 - o R43 : Peut entraîner une sensibilisation par contact avec la peau.
- S : conseils de prudence
 - S26 : En cas de contact avec les yeux, laver immédiatement consulter un ophtalmologiste.
 - S36/37/39 : Porter un vêtement de protection approprié, des gants et un appareil de protection des yeux/du visage.
 - S45 : En cas d'accident ou de malaise consulter immédiatement un médecin et lui montrer l'emballage ou l'étiquette.
 - o S51 : Utiliser seulement dans des zones bien ventilées.

<u>Glutaraldéhyde : C₅H₈O2</u>

- R : phrases de risque
 - R23/25 : Toxique par inhalation et par ingestion.
 - R34 : Provoque des brûlures.
 - R42/43 : Peut entraîner une sensibilisation par inhalation et contact avec la peau.
 - o R50 : Très toxique pour les organismes aquatiques
- S : conseils de prudence
 - S1/2 : Conserver sous clé et hors de portée des enfants.
 - S26 : En cas de contact avec les yeux, laver immédiatement consulter un ophtalmologiste.
 - S36/37/39 : Porter un vêtement de protection approprié, des gants et un appareil de protection des yeux/du visage.
 - S45 : En cas d'accident ou de malaise consulter immédiatement un médecin et lui montrer l'emballage ou l'étiquette.
 - S61 : Éviter le rejet dans l'environnement. Consulter les instructions spéciales/la fiche de données de sécurité.

Cacodylate de sodium : (CH3)2AsO2Na.3H2O

- R : phrases de risque
 - R23/25 : Toxique par inhalation et par ingestion.
 - o R50 : Très toxique pour les organismes aquatiques
 - R53 : Peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique
- S : conseils de prudence
 - S20/21 : Ne pas manger, ne pas boire et ne pas fumer pendant l'utilisation.
 - S28 : Après contact avec la peau, se laver immédiatement et abondamment avec de l'eau (dépend du produit chimique)
 - S45 : En cas d'accident ou de malaise consulter immédiatement un médecin et lui montrer l'emballage ou l'étiquette.
 - S60 : Éliminer le produit et son récipient comme un déchet dangereux.
 - S61 : Éviter le rejet dans l'environnement. Consulter les instructions spéciales/la fiche de données de sécurité.

Annexe 9 : Essais de biodégradation – spectres de diffraction des rayons X – CEM I



<u>Echantillon sain</u>

<u>Milieu BSR – Milieu stérile</u>







<u> Milieu BSO – Milieu stérile</u>



<u> Milieu BSO – Milieu non stérile</u>



<u> Milieu BTR – Milieu stérile</u>



<u> Milieu BTR – Milieu non stérile</u>



Annexe 10 : Essais de biodégradation – spectres de diffraction des rayons X – CEM III



<u>Echantillon sain</u>





<u> Milieu BSR – Milieu non stérile</u>



<u>Milieu BSO – Milieu stérile</u>



<u> Milieu BSO – Milieu non stérile</u>



<u> Milieu BTR – Milieu stérile</u>



<u> Milieu BTR – Milieu non stérile</u>



Annexe 11 : Essais de biodégradation – spectres de diffraction des rayons X – CEM V



Echantillon sain





Milieu BSR – Milieu non stérile



Milieu BSO – Milieu stérile



<u> Milieu BSO – Milieu non stérile</u>



<u>Milieu BTR – Milieu stérile</u>


<u> Milieu BTR – Milieu non stérile</u>



Annexe 12 : Porosimétrie par intrusion de l'essai – CEM I

Bulk density : 1,9352		Apparent (skeleta	al) density : 2,4753		Porosité	: 21,82%
PORE	CUMULATIVE	CUMULATIVE	INCREMENTAL	%OF	TOTAL	MEAN
DIAMETER	VOLUME	VOLUME	VOLUME	INTRUSION	PRESSURE	DIAMETER
μm	mL	mL/g	mL/g	VOLUME	MPa	μm
358,5246	0	0	0	0	0,0035	358,5246
238,51	0,0065	0,001752022	0,0065	1,5457	0,0052	298,5173
201,0298	0,0085	0,002291105	0,002	2,0288	0,0062	219,7699
152,9575	0,0127	0,003423181	0,0042	3,027	0,0082	176,9937
122,366	0,016	0,004312668	0,0034	3,8321	0,0102	137,6617
82,7162	0,0345	0,009299191	0,0185	8,2438	0,0151	102,5411
59,0954	0,0345	0,009299191	0	8,2438	0,0211	70,9058
41,7724	0,0353	0,009514825	0,0008	8,437	0,0299	50,4339
31,3497	0,0364	0,009811321	0,0011	8,6946	0,0398	36,5611
20,8823	0,0364	0,009811321	0	8,6946	0,0597	26,116
15,6879	0,037	0,009973046	0,0007	8,8557	0,0795	18,2851
12,5392	0,0374	0,010080863	0,0004	8,9523	0,0994	14,1136
11,3416	0,0379	0,010215633	0,0004	9,0489	0,11	11,9404
8,3187	0,0381	0,010269542	0,0003	9,1133	0,1499	9,8301
5,3892	0,0381	0,010269542	0	9,1133	0,2314	6,8539
3,7968	0,0381	0,010269542	0	9,1133	0,3284	4,593
2,7532	0,0381	0,010269542	0	9,1133	0,4529	3,275
1,9041	0,0397	0,010700809	0,0016	9,5001	0,6549	2,3287
1,4195	0,0431	0,011617251	0,0034	10,3053	0,8785	1,6618
0,9956	0,048	0,012938005	0,0049	11,4648	1,2525	1,2076
0,7126	0,0515	0,013881402	0,0035	12,3023	1,7499	0,8541
0,4945	0,0566	0,015256065	0,0051	13,5265	2,5216	0,6036
0,3548	0,0624	0,016819407	0,0058	14,9118	3,5143	0,4247
0,2694	0,0702	0,018921833	0,0078	16,7803	4,6295	0,3121
0,1752	0,0839	0,022614555	0,0137	20,0666	7,1159	0,2223
0,125	0,1	0,026954178	0,016	23,9008	9,9734	0,1501
0,0958	0,1079	0,029083558	0,008	25,8031	13,0127	0,1104
0,0692	0,1167	0,031455526	0,0088	27,9006	18,0115	0,0825
0,0464	0,1274	0,034339623	0,0107	30,4536	26,8941	0,0578
0,0337	0,1428	0,038490566	0,0154	34,1367	37,0004	0,04
0,0246	0,1834	0,049433962	0,0406	43,8492	50,7621	0,0291
0,0176	0,241	0,064959569	0,0575	57,603	71,0182	0,0211
0,0117	0,3006	0,081024259	0,0596	71,854	106,6269	0,0146
0,0083	0,3452	0,093045822	0,0446	82,5161	149,5867	0,01
0,0062	0,386	0,104043127	0,0408	92,2793	199,6182	0,0073
0,005	0,4183	0,112749326	0,0323	100	249,9688	0,0056
0,0062	0,4086	0,110134771	-0,0098	97,6689	200,8403	0,0056
0,0083	0,3954	0,106576819	-0,0131	94,528	149,4124	0,0073
0,0117	0,3823	0,103045822	-0,0132	91,3794	107,0366	0,01
0,0175	0,3654	0,098490566	-0,0169	87,3468	71,347	0,0146

CEM I - E/C 0,4

Temps d'équilibre : 30s pparent (skeletal) density : 2,4753

Masse échantillon : 3,71g

PORE	CUMULATIVE	CUMULATIVE	INCREMENTAL	%OF	TOTAL	MEAN
DIAMETER	VOLUME	VOLUME	VOLUME	INTRUSION	PRESSURE	DIAMETER
μm	mL/g	mL/g	mL/g	VOLUME	MPa	μm
0,0244	0,3482	0,093854447	-0,0171	83,2471	51,1696	0,0209
0,0337	0,3317	0,089407008	-0,0166	79,2901	36,9934	0,029
0,0481	0,3113	0,083908356	-0,0204	74,4222	25,9119	0,0409
0,069	0,2861	0,077115903	-0,0253	68,3846	18,0721	0,0586
0,0957	0,268	0,072237197	-0,018	64,0715	13,0248	0,0824
0,1245	0,2543	0,068544474	-0,0137	60,8013	10,0122	0,1101
0,1755	0,2424	0,065336927	-0,0119	57,9505	7,1049	0,15
0,2799	0,2367	0,063800539	-0,0057	56,5908	4,4555	0,2277
0,3581	0,2358	0,063557951	-0,0009	56,3686	3,4819	0,319
0,5042	0,2328	0,062749326	-0,003	55,6419	2,473	0,4312
0,7316	0,23	0,061994609	-0,0028	54,9716	1,7044	0,6179
1,0421	0,227	0,061185984	-0,003	54,255	1,1967	0,8868
1,4238	0,2252	0,060700809	-0,0018	53,8363	0,8758	1,233
1,9115	0,2224	0,059946092	-0,0028	53,1629	0,6524	1,6677
2,7831	0,2202	0,0593531	-0,0022	52,6448	0,4481	2,3473
3,7964	0,2189	0,059002695	-0,0013	52,3266	0,3285	3,2898
5,4106	0,2175	0,058625337	-0,0014	52,0019	0,2305	4,6035
3,3184	0,2186	0,058921833	0,0011	52,2647	0,3758	4,3645
2,7603	0,2186	0,058921833	0	52,2647	0,4518	3,0393
1,8867	0,2208	0,059514825	0,0022	52,7801	0,661	2,3235
1,3841	0,2219	0,059811321	0,0011	53,0378	0,901	1,6354
0,9938	0,2233	0,060188679	0,0015	53,3923	1,2547	1,189
0,7113	0,2247	0,060566038	0,0013	53,7146	1,753	0,8526
0,4907	0,2269	0,06115903	0,0022	54,2303	2,5413	0,601
0,35	0,2289	0,061698113	0,002	54,714	3,563	0,4203
0,2636	0,2314	0,062371968	0,0026	55,3266	4,7316	0,3068
0,1747	0,2352	0,063396226	0,0038	56,2299	7,1363	0,2191
0,1247	0,2394	0,064528302	0,0042	57,2303	9,9963	0,1497
0,0955	0,242	0,065229111	0,0026	57,8445	13,0623	0,1101
0,0691	0,2467	0,066495957	0,0047	58,976	18,0446	0,0823
0,0461	0,2566	0,06916442	0,0099	61,3358	27,0399	0,0576
0,0339	0,271	0,073045822	0,0145	64,7931	36,8153	0,04
0,0245	0,296	0,079784367	0,025	70,7705	50,8123	0,0292
0,0176	0,3254	0,087708895	0,0294	77,7933	70,7235	0,0211
0,0117	0,3597	0,096954178	0,0343	85,9906	106,519	0,0147
0,0083	0,3868	0,10425876	0,0271	92,4677	149,878	0,01
0,0063	0,408	0,109973046	0,0212	97,5262	199,1523	0,0073
0,005	0,4246	0,114447439	0,0167	101,5119	249,6762	0,0056

Annexe 13 : Porosimétrie par intrusion de l'essai – CEM III

Masse échantillon : 4,17g		Temps d'équilibre : 30s			
Bulk density : 1,9281		Apparent (skeletal) d	lensity : 2,5948		Porosité : 25,7%
-	,				
PORE	CUMULATIVE	INCREMENTAL	% OF	TOTAL	MEAN
DIAMETER	VOLUME	VOLUME	INTRUSION	PRESSURE	DIAMETER
μm	mL/g	mL/g	VOLUME	MPa	μm
369,104	0	0	0	0,0034	369,104
237,0036	0,0025	0,0025	1,8605	0,0053	303,0538
199,6041	0,0031	0,0007	2,35	0,0062	218,3038
154,0037	0,0041	0,0009	3,06	0,0081	176,8039
122,9003	0,0046	0,0006	3,4761	0,0101	138,452
82,5342	0,0054	0,0007	4,0147	0,0151	102,7173
59,2821	0,0057	0,0004	4,3084	0,021	70,9082
41,6796	0,0062	0,0004	4,6267	0,0299	50,4809
31,28	0,0064	0,0002	4,798	0,0399	36,4798
20,894	0,0066	0,0002	4,9449	0,0597	26,087
15,6814	0,0066	0	4,9694	0,0795	18,2877
12,5378	0,0066	0	4,9694	0,0995	14,1096
11,4048	0,0067	0	4,9939	0,1093	11,9713
8,3199	0,0068	0,0002	5,1162	0,1499	9,8624
5,3071	0,0068	0	5,1162	0,235	6,8135
3,7276	0,0068	0	5,1162	0,3345	4,5173
2,7643	0,0072	0,0004	5,4113	0,4511	3,2459
1,9093	0,0075	0,0003	5,6077	0,6531	2,3368
1,4128	0,0076	0,0002	5,7308	0,8826	1,6611
1,0018	0,0081	0,0004	6,0501	1,2448	1,2073
0,7134	0,0087	0,0007	6,5411	1,7479	0,8576
0,4936	0,0096	0,0009	7,1799	2,5263	0,6035
0,3569	0,0102	0,0007	7,6723	3,4937	0,4253
0,2703	0,0108	0,0006	8,1162	4,6135	0,3136
0,1719	0,0125	0,0016	9,348	7,2541	0,2211
0,1249	0,0137	0,0013	10,3109	9,9855	0,1484
0,096	0,0145	0,0007	10,8586	12,9862	0,1105
0,0686	0,0158	0,0013	11,8294	18,1734	0,0823
0,0463	0,0173	0,0015	12,9835	26,9074	0,0575
0,0338	0,0191	0,0018	14,3386	36,8419	0,0401
0,0245	0,0316	0,0125	23,7149	50,9117	0,0292
0,0176	0,0673	0,0357	50,4723	70,6866	0,0211
0,0117	0,0959	0,0286	71,9687	106,6258	0,0147
0,0084	0,1114	0,0154	83,5546	149,2659	0,01
0,0063	0,1237	0,0124	92,836	199,4166	0,0073
0,005	0,1333	0,0095	100	249,5544	0,0056
0,0062	0,1312	-0,0021	98,4396	200,9442	0,0056
0,0084	0,1277	-0,0035	95,8296	149,3037	0,0073
0,0116	0,1239	-0,0038	92,9933	107,0476	0,01
0,0175	0,1202	-0,0038	90,1603	71,3181	0,0146

CEM III - E/C 0,4

PORE	CUMULATIVE	INCREMENTAL	% OF	TOTAL	MEAN
DIAMETER	VOLUME	VOLUME	INTRUSION	PRESSURE	DIAMETER
μm	mL/g	mL/g	VOLUME	MPa	μm
0,0243	0,1165	-0,0037	87,4124	51,247	0,0209
0,0336	0,1127	-0,0038	84,542	37,1188	0,029
0,0479	0,1074	-0,0053	80,5945	26,0251	0,0408
0,069	0,1	-0,0074	75,0306	18,0834	0,0584
0,0957	0,0936	-0,0064	70,2464	13,033	0,0823
0,1243	0,0887	-0,005	66,5293	10,0329	0,11
0,1755	0,0851	-0,0036	63,8409	7,1056	0,1499
0,2782	0,0834	-0,0017	62,5689	4,4829	0,2268
0,3608	0,0823	-0,0011	61,7219	3,4562	0,3195
0,5048	0,0809	-0,0014	60,6699	2,4705	0,4328
0,7307	0,0786	-0,0023	58,9806	1,7066	0,6177
1,0369	0,0767	-0,0019	57,5269	1,2026	0,8838
1,4164	0,0754	-0,0013	56,571	0,8804	1,2267
1,9309	0,0745	-0,0009	55,8647	0,6458	1,6737
2,8152	0,0739	-0,0006	55,4206	0,4429	2,3731
3,8453	0,0731	-0,0007	54,8841	0,3243	3,3303
5,4408	0,0727	-0,0004	54,5627	0,2292	4,6431
3,4992	0,0727	0	54,5627	0,3564	4,47
2,6886	0,0727	0	54,5665	0,4638	3,0939
1,923	0,0728	0,0001	54,616	0,6485	2,3058
1,3931	0,0728	0	54,6412	0,8951	1,6581
0,9924	0,073	0,0002	54,7646	1,2566	1,1927
0,7138	0,0733	0,0003	54,9619	1,747	0,8531
0,4874	0,0735	0,0002	55,1111	2,5583	0,6006
0,3538	0,0738	0,0003	55,3587	3,5249	0,4206
0,263	0,074	0,0003	55,5581	4,7411	0,3084
0,1733	0,0746	0,0005	55,9571	7,1957	0,2182
0,1252	0,0752	0,0006	56,4305	9,9627	0,1492
0,0961	0,0762	0,001	57,1496	12,9733	0,1106
0,0689	0,0776	0,0015	58,2426	18,104	0,0825
0,0463	0,0818	0,0042	61,4044	26,9607	0,0576
0,0338	0,0882	0,0064	66,2112	36,8972	0,04
0,0245	0,0991	0,0109	74,3632	50,8904	0,0292
0,0176	0,1098	0,0107	82,4191	70,9075	0,021
0,0117	0,1194	0,0096	89,6186	106,6363	0,0146
0,0083	0,1258	0,0064	94,4002	149,4769	0,01
0,0063	0,1305	0,0047	97,9257	199,0702	0,0073
0,005	0,1349	0,0044	101,2488	249,6074	0,0056

Annexe 14 : Porosimétrie par intrusion de l'essai – CEM V

Bulk density : 1,8565		Apparent (skeletal)	density : 2,572	Porosité : 27,82%		
PORE	CUMULATIVE	INCREMENTAL	%OF	TOTAL	MEAN	
DIAMETER	VOLUME	VOLUME	INTRUSION	PRESSURE	DIAMETER	
μm	mL/g	mL/g	VOLUME	MPa	μm	
369,104	0	0	0	0,0034	369,104	
237,0036	0,005	0,005	3,3057	0,0053	303,0538	
199,6041	0,006	0,001	4,0016	0,0062	218,3038	
154,0037	0,0075	0,0015	4,9875	0,0081	176,8039	
122,9003	0,0083	0,0008	5,5095	0,0101	138,452	
82,5342	0,0087	0,0004	5,7995	0,0151	102,7173	
59,2821	0,0091	0,0004	6,0604	0,021	70,9082	
41,6796	0,0093	0,0002	6,1764	0,0299	50,4809	
31,28	0,0093	0,0001	6,2344	0,0399	36,4798	
20,894	0,0094	0,0001	6,2924	0,0597	26,087	
15,6814	0,0096	0,0002	6,4084	0,0795	18,2877	
12,5378	0,0097	0,0001	6,4664	0,0995	14,1096	
11,4048	0,0097	0	6,4664	0,1093	11,9713	
8,3199	0,0097	0	6,4664	0,1499	9,8624	
5,4262	0,0097	0	6,4664	0,2298	6,873	
3,7817	0,0097	0	6,4664	0,3297	4,6039	
2,7307	0,0097	0	6,4664	0,4567	3,2562	
1,9007	0,0097	0	6,4664	0,6561	2,3157	
1,4036	0,0097	0	6,467	0,8884	1,6522	
1,0026	0,0097	0	6,467	1,2438	1,2031	
0,716	0,01	0,0003	6,6416	1,7417	0,8593	
0,4929	0,011	0,0011	7,367	2,5299	0,6044	
0,3533	0,0125	0,0015	8,3537	3,5293	0,4231	
0,2724	0,0147	0,0022	9,8333	4,5781	0,3129	
0,1744	0,0189	0,0041	12,59	7,1487	0,2234	
0,1248	0,0217	0,0028	14,4771	9,992	0,1496	
0,096	0,0245	0,0028	16,3355	12,9858	0,1104	
0,069	0,0299	0,0054	19,936	18,062	0,0825	
0,0462	0,0382	0,0083	25,4839	26,972	0,0576	
0,0338	0,0497	0,0115	33,1512	36,8669	0,04	
0,0245	0,0748	0,0251	49,9028	50,9071	0,0292	
0,0176	0,0963	0,0215	64,2623	70,9901	0,021	
0,0117	0,1162	0,0199	77,5353	106,612	0,0146	
0,0083	0,1296	0,0134	86,5045	149,5187	0,01	
0,0062	0,141	0,0114	94,1149	199,6567	0,0073	
0,005	0,1499	0,0088	100	249,6353	0,0056	
0,0063	0,1464	-0,0035	97,6969	198,061	0,0056	
0,0084	0,1428	-0,0037	95,2599	149,1187	0,0073	
0,0117	0,1385	-0,0043	92,3901	106,8227	0,01	
0,0175	0,1336	-0,0049	89,1318	71,3191	0,0146	

CEM V - E/C 0,4 Temps d'équilibre : 30s

Masse échantillon : 3,1g

PORE	CUMULATIVE	INCREMENTAL	%OF	TOTAL	MEAN
DIAMETER	VOLUME	VOLUME	INTRUSION	PRESSURE	DIAMETER
μm	mL/g	mL/g	VOLUME	MPa	μm
0,0244	0,1292	-0,0043	86,2489	51,1151	0,0209
0,0335	0,1236	-0,0056	82,4821	37,178	0,029
0,0479	0,1168	-0,0068	77,9516	26,0264	0,0407
0,0691	0,1068	-0,0101	71,237	18,041	0,0585
0,096	0,0986	-0,0082	65,7866	12,9895	0,0826
0,1248	0,092	-0,0066	61,3626	9,9948	0,1104
0,175	0,0855	-0,0065	57,0264	7,1242	0,1499
0,2783	0,0818	-0,0036	54,6057	4,4816	0,2266
0,359	0,0801	-0,0017	53,4578	3,4738	0,3186
0,5029	0,0785	-0,0016	52,3933	2,4796	0,4309
0,7311	0,077	-0,0015	51,3851	1,7057	0,617
1,0404	0,076	-0,001	50,7105	1,1985	0,8858
1,4195	0,0752	-0,0008	50,1593	0,8785	1,23
1,9164	0,0746	-0,0006	49,7571	0,6507	1,668
2,7654	0,0739	-0,0007	49,2892	0,4509	2,3409
3,7992	0,0735	-0,0003	49,0615	0,3282	3,2823
5,5525	0,0731	-0,0004	48,7996	0,2246	4,6759
3,2665	0,0733	0,0001	48,8897	0,3818	4,4095
2,7196	0,0733	0	48,8898	0,4585	2,993
1,8542	0,0733	0	48,9189	0,6725	2,2869
1,3837	0,0736	0,0003	49,1221	0,9012	1,6189
0,9939	0,0736	0	49,1221	1,2547	1,1888
0,7158	0,0738	0,0002	49,2676	1,7422	0,8548
0,4904	0,074	0,0002	49,4132	2,543	0,6031
0,3536	0,0749	0,0008	49,9648	3,5264	0,422
0,2615	0,0757	0,0008	50,4877	4,7681	0,3076
0,1746	0,0767	0,0011	51,2144	7,1418	0,2181
0,1251	0,0782	0,0014	52,1736	9,9674	0,1499
0,0964	0,0797	0,0015	53,1621	12,9359	0,1108
0,069	0,082	0,0024	54,7327	18,0732	0,0827
0,0463	0,0878	0,0058	58,5988	26,95	0,0576
0,0337	0,0978	0,01	65,2805	37,0141	0,04
0,0246	0,1101	0,0122	73,4484	50,7713	0,0291
0,0176	0,1215	0,0114	81,0801	70,6823	0,0211
0,0117	0,133	0,0115	88,7571	106,5708	0,0147
0,0083	0,1403	0,0073	93,6097	149,797	0,01
0,0063	0,1466	0,0064	97,8549	199,4834	0,0073
0,005	0,1522	0,0055	101,5385	249,9541	0,0056