

ÉCOLE DOCTORALE
Mathématiques, Sciences de l'Information et de l'Ingénieur
Laboratoire ICube – UMR7357

THÈSE

présentée par :

Karim BEN AHMED

soutenue le : **12 juillet 2016**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**
Discipline/ Spécialité : **Sciences de l'Ingénieur / Génie Civil – Matériaux**

**Etude de l'encrassement biologique de
matériaux cimentaires en eau de rivière
Analyse de l'influence des paramètres de surface
des pâtes cimentaires**

THÈSE dirigée par :

Mme Françoise FEUGEAS
M. Christophe FOND

Professeur, INSA Strasbourg
Professeur, université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

M. Gilles ESCADEILLAS
Mme Elhem GHORBEL

Professeur, INSA Toulouse
Professeur, université de Cergy-Pontoise

AUTRES MEMBRES DU JURY :

M. André LECOMTE
M. Nicolas SERRES

Professeur, université de Lorraine
Maître de conférences, INSA Strasbourg

Remerciements

Le travail de thèse présenté dans ce mémoire a été réalisé à l'INSA de Strasbourg au sein de l'équipe Génie Civil et Energétique du laboratoire ICube. De nombreuses personnes ont contribué à sa réalisation et je tiens à les en remercier ici.

Je tiens tout d'abord à remercier Mme Françoise Feugeas, professeur à l'INSA de Strasbourg et directrice de cette thèse. Son encadrement, son aide et ses conseils mais également ses critiques, sa disponibilité de tous les moments et la liberté qu'elle m'a accordée m'ont permis de mener à bien ce travail. Je remercie également M. Christophe Fond, professeur à l'université de Strasbourg et directeur de cette thèse, pour sa disponibilité, ses conseils et ses critiques qui m'ont été d'une aide précieuse dans ce travail.

Mes remerciements vont également à Nicolas Serres, maître de conférences à l'INSA de Strasbourg, pour son encadrement. Sa disponibilité, ses formations et son aide sur le matériel du laboratoire, ses conseils mais également son soutien et sa confiance ont beaucoup contribué à l'aboutissement de ce travail.

J'aimerais également remercier M. Gilles Escadeillas, professeur à l'INSA de Toulouse et Mme Elhem Ghorbel, professeur à l'université de Cergy-Pontoise d'avoir accepté de rapporter ce manuscrit et de juger ce travail. Je tiens aussi à remercier M. André Lecomte, professeur à l'université de Lorraine, d'avoir accepté de faire part de mon jury de thèse.

Je voudrais aussi remercier Sébastien Roux, maître de conférences à l'université de Lorraine, d'avoir accepté mon invitation à la soutenance. Il a été celui qui m'a présenté cette opportunité ainsi que les personnes responsables et c'est donc grâce à lui que j'ai pu vivre cette expérience enrichissante. Je le remercie également pour sa disponibilité et son aide notamment en ce qui concerne les milieux de culture microbiologique.

Je tiens également à remercier M. Abdellah Ghenaïm et M. Abdelali Terfous de m'avoir accueilli au sein de cet agréable lieu de travail qu'est la plateforme hydraulique et son chaleureux bureau T1.21. Mes remerciements vont aussi à M. Claude Schaeffer pour son accueil et son aide dans la plateforme de Génie Civil. Je remercie aussi toute l'équipe Génie Civil et Energétique d'ICube qui m'a accueilli durant ces années de thèse et m'a offert de très bonnes conditions de travail, dans un environnement convivial. En plus de mes directeurs et de mon encadrant, je voudrais particulièrement remercier Essia Belhaj et Sandrine Braymand pour leurs disponibilités, leurs conseils et leurs aides respectives.

Je tiens également à remercier tout le personnel de l'INSA qui m'a apporté de l'aide durant cette thèse. Je remercie ainsi particulièrement Karine Metzinger, Claude Geist, Damien Kaelbel, Daniel Rauch, Vincent Galluzzo et Christophe Lavauzelle pour leurs aides respectives et précieuses dans mon travail expérimental. Ces remerciements vont aussi à Lucile Gondor pour ses fournitures du matériel informatique nécessaire. Je remercie également Asvin Khisto

pour sa disponibilité et son aide ainsi que pour les multiples pauses partagées avec Boris Lechner que je remercie aussi. Je voudrais aussi remercier Andre Marc pour sa bonne humeur de tous les jours et les conversations tardives.

Je voudrais réserver un grand merci à mes compagnons de route Guilhem et Charlotte, pour tout le temps qu'on a pu passer ensemble entre pauses et RU, les échanges, les discussions, les conneries ... mais aussi leur aide et leur soutien. Merci ! Je remercie aussi Guilhem pour la découverte du ski ! Je voudrais aussi remercier Pierre-André Garambois, Nicolas Dellinger, Mathieu Lutz et Guillaume Chevereau pour tous les moments (et les repas) partagés ainsi que leur bonne humeur, leur soutien et leur disponibilité. Je remercie aussi Guillaume de m'avoir donné l'occasion de faire ma première expérience d'enseignement.

Mes remerciements vont aussi à Vincent Steiner pour les repas de Noël et les discussions toujours enrichissantes. Je remercie Arnaud Andlauer pour les pauses substantiellement scientifiques et philosophiques qu'il a pu nous offrir. Merci aussi à Samia Chiban pour sa gentillesse et sa bonne humeur qu'elle propageait au bureau durant ma première année de thèse. Je tiens aussi à remercier tous les autres collègues doctorants, et surtout Jean-Baptiste et Mathias, pour les discussions et les moments passés ensemble.

Je remercie mes parents, ma grand-mère, ma sœur et mon frère pour leur soutien tout au long de cette thèse, et bien avant, et leur amour. Ils ont toujours été pour moi une source inépuisable de motivation et de force. Je remercie aussi ma grande famille et mes amis pour leur soutien.

Enfin, je ne peux finir sans te remercier Ichraf. Pour ta présence à mes côtés, ta grande compréhension, ton soutien indéfectible, ton implication et ton aide. Tu as su supporter mes absences et mes états d'humeur. Tu m'as toujours donné la force, la motivation et l'amour. Pour tout ça et bien plus, cette réussite est aussi la tienne et je suis très heureux de pouvoir la partager avec toi ! Merci !

Table des matières

Introduction générale	11
Chapitre I. Matériaux cimentaires, bioréceptivité et biodétérioration	15
1 Les matériaux cimentaires	16
1.1 Composition	16
1.1.1 Ciments courants.....	16
1.1.1.1 Constituants principaux.....	17
1.1.1.2 Réactions et produits d'hydratation	18
1.1.2 Ciments d'aluminates de calcium.....	20
1.1.2.1 Définition et constituants.....	20
1.1.2.2 Hydratation.....	21
1.2 Porosité	22
1.3 Rugosité.....	24
1.3.1 Rugosité des matériaux cimentaires	24
1.3.2 Paramètres de rugosité	24
2 Bioréceptivité et biodétérioration des matériaux cimentaires	28
2.1 Microorganismes et biofilms.....	30
2.1.1 Biofilm.....	30
2.1.2 Micro-algues et cyanobactéries	32
2.1.3 Bactéries susceptibles d'avoir une action biodétériorante.....	34
2.1.4 Paramètres influençant le développement des microorganismes	35
2.1.4.1 Paramètres chimiques.....	35
2.1.4.2 Paramètres physiques	36
2.2 La bioréceptivité.....	37
2.2.1 Influence du milieu – environnement	38
2.2.2 Influence des paramètres du matériau	39
2.2.2.1 Porosité.....	39
2.2.2.2 Paramètres chimiques.....	40
2.2.3 Influence de la rugosité – topographie de surface.....	41
2.2.3.1 Roches et matériaux cimentaires	41
2.2.3.2 Biocolonisation et biomatériaux	42
2.2.3.3 Encrassement en milieu marin	44
2.2.3.4 Modélisation.....	44
2.2.3.5 Rôle des aspérités et des conditions hydrodynamiques.....	46
2.2.4 Modèle cinétique de biocolonisation (taux de recouvrement)	49
2.2.5 Essais de biocolonisation phototrophe	50
2.3 La biodétérioration.....	54
2.3.1 Mécanismes de biodétérioration	54
2.3.1.1 Biodétérioration de nature physique	55
2.3.1.2 Biodétérioration de nature chimique.....	55

2.3.2	Epaisseurs détériorées	57
2.3.3	Implication des microorganismes étudiés.....	57
3	Indentation des matériaux cimentaires	58
3.1	Technique d'indentation	59
3.1.1	Généralités.....	59
3.1.2	Détermination des propriétés mécaniques – modèle d'Oliver et Pharr.....	59
3.2	Indentation sur les matériaux cimentaires	62
3.2.1	Paramètres d'indentation et microstructure	63
3.2.2	Précautions sur la rugosité	66
3.2.3	Principales utilisations présentées dans la littérature	66
4	Conclusions intermédiaires	67
	Chapitre II. Matériel et Méthodes	69
1	Matériaux étudiés	70
1.1	Formulations	70
1.2	Elaboration	71
1.3	Polissage	72
1.4	Conservation et séchage	73
2	Caractérisation des pâtes de ciment.....	74
2.1	Porosité accessible à l'eau.....	74
2.2	Imbibition capillaire.....	75
2.3	Rugosité.....	78
2.4	Mesure de pH.....	81
3	Indentation des pâtes de ciment durcies.....	82
3.1	L'essai d'indentation	82
3.2	Extraction des paramètres	83
3.2.1	Détermination de la rigidité	83
3.2.2	Détermination de l'aire de contact	84
3.3	Attaque chimique de surface	85
4	Essai de biocolonisation accélérée.....	86
4.1	Description de l'essai de biocolonisation.....	86
4.1.1	Montage expérimental (bioréacteur).....	86
4.1.2	Milieu de culture.....	90
4.1.3	Déroulement de l'essai	91
4.1.4	Mesure de l'éclairement.....	92
4.2	Suivi du milieu	93
4.2.1	Mesures physico-chimiques	93
4.2.2	Mesures biologiques.....	93
4.2.2.1	Biomasse sèche	93
4.2.2.2	Chlorophylle a.....	93
4.3	Suivi de la colonisation.....	95
4.3.1	Détermination du taux de recouvrement	95

4.3.2	Mesure de chlorophylle a	99
Chapitre III.	Mise au point de l'essai de biocolonisation accélérée	101
1	Suivi du milieu et de l'environnement dans le bioréacteur	102
1.1	Eclairage	102
1.2	Température et humidité relative.....	103
1.3	pH du milieu	105
1.4	Nutriments	107
1.5	Microorganismes dans le milieu	108
2	Suivi des échantillons de pâte de ciment.....	108
2.1	Evolution du pH de surface	108
2.2	Analyse d'images : mise au point de la méthode d'évaluation du taux de recouvrement.....	110
2.2.1	Les échantillons blancs	110
2.2.2	Composante H (teinte)	111
2.2.3	Composante S (saturation).....	113
2.2.4	Double seuillage	116
2.3	Mesure de la chlorophylle α	118
2.4	Observation par microscopie électronique.....	120
3	Influence de la position dans le bioréacteur	121
3.1	Position verticale	122
3.2	Position horizontale	128
4	Évolution de la colonisation dans le temps.....	131
4.1	Observations générales.....	131
4.2	Application du modèle cinétique (Avrami-Tran).....	135
5	Influence de la formulation sur la colonisation	137
5.1	Nuance cimentaire	137
5.2	Rapport E/C	137
6	Conclusions intermédiaires	139
Chapitre IV.	Influence des paramètres de surface sur la colonisation	141
1	Influence de la rugosité.....	142
1.1	Etude préalable de la rugosité des formulations testées	142
1.1.1	Paramètres d'amplitude	142
1.1.2	Paramètres d'espacement.....	145
1.1.3	Paramètres hybrides.....	146
1.1.4	Analyse en composantes principales (ACP).....	147
1.2	Etude d'ensemble sur l'influence des paramètres	151
1.3	Etude de l'influence de paramètres sélectionnés sur la biocolonisation	157
1.3.1	Paramètres d'amplitude	157
1.3.2	Paramètres hybrides.....	160
1.3.3	Paramètres d'espacement.....	163
2	Modélisation de l'influence de la densité de pics.....	165

2.1	Modélisation de la surface	166
2.2	Modèle du point d'accrochage simplifié.....	169
2.2.1	Points d'accrochage de microorganismes.....	169
2.2.2	Relation entre colonisation et densité en points d'accrochage.....	171
2.2.3	Correction au modèle simplifié – Utilisation du modèle cinétique	174
2.3	Modèle généralisé.....	178
2.4	Interprétation des formulations écartées.....	184
2.4.1	Théorie du point d'attachement	185
2.4.2	Dispersion de la hauteur des pics (amplitude).....	187
2.4.3	Influence d'autres paramètres	189
3	Influence du réseau poreux	189
3.1	Etude préalable à l'essai de biocolonisation	189
3.1.1	Porosité accessible à l'eau	189
3.1.2	Relation entre porosité et rugosité	191
3.1.3	Imbibition capillaire	193
3.1.3.1	Porosité.....	193
3.1.3.2	Coefficient de capillarité.....	194
3.2	Influence de la porosité sur la biocolonisation	195
3.3	Influence du coefficient de capillarité sur la biocolonisation	198
4	Influence du pH de surface	201
4.1	Etude préalable à l'essai de biocolonisation.....	201
4.2	Influence sur la biocolonisation	202
5	Conclusions intermédiaires	205
Chapitre V. Indentation des pâtes cimentaires pour l'étude de leur détérioration mécanique en surface		207
1	Détermination de l'aire de contact – profondeur de pénétration	208
1.1	Estimation de la profondeur de pénétration	208
1.2	Comparaison aux résultats d'analyse de topographie d'empreinte.....	210
2	Observations générales – paramètres associés à une formulation.....	211
2.1	Points particuliers.....	212
2.2	Dispersion des mesures sur les échantillons.....	213
3	Résultats sur les échantillons sains	215
3.1	Profondeur de pénétration	215
3.2	Module d'élasticité et dureté d'indentation.....	217
3.3	Relation avec la porosité	220
4	Application à des pâtes attaquées chimiquement.....	222
4.1	Epaisseur dégradée	222
4.2	Profondeur de pénétration	223
4.3	Paramètres mécaniques.....	224
5	Conclusions intermédiaires	225
Conclusions et perspectives.....		227

Perspectives.....	229
Bibliographie	231
Production scientifique.....	241
Annexes.....	243
Annexe 1 : les ciments courants.....	245
Annexe 2 : les paramètres de rugosité.....	247
Annexe 3 : fiches produit des ciments	251
Annexe 4 : contexte environnemental et normatif	257
Annexe 5 : résultats détaillés du taux de recouvrement	263
Annexe 6 : résultats de mesure des différents paramètres de rugosité	273
Annexe 7 : analyse de topographie d’empreinte d’indentation	275

Introduction générale

Les matériaux cimentaires sont les matériaux de construction les plus utilisés au monde. L'amélioration de leur durabilité et de leur caractère éco-respectueux est donc un enjeu économique et environnemental important.

Comme tous les matériaux, les matériaux cimentaires sont enclins au vieillissement, qui se manifeste par une altération ou une détérioration du matériau, le rendant moins performant voir incapable d'assurer sa fonction de structure. Ce vieillissement résulte des interactions entre le matériau et l'environnement auquel il est exposé. Le matériau est en effet soumis à une multitude d'actions de natures différentes (physiques, chimiques et biologiques) qui peuvent présenter une agressivité vis-à-vis du matériau et agir en synergie, conduisant à la détérioration de celui-ci (Figure 1).

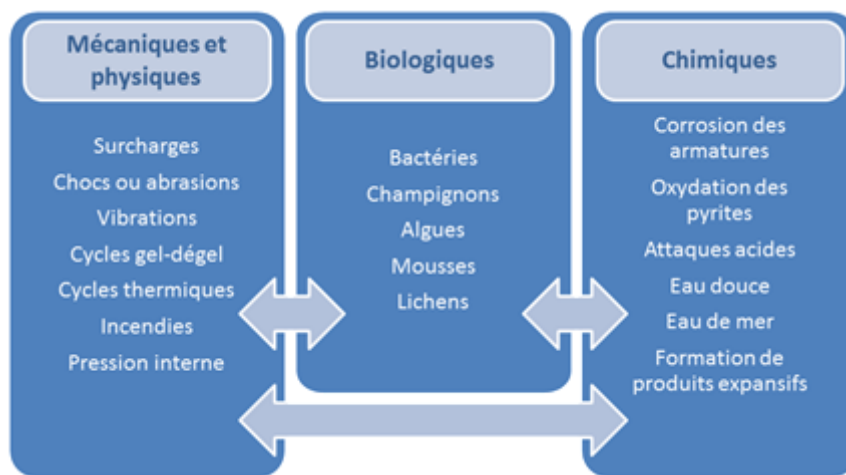


Figure 1 : principaux phénomènes intervenant dans le vieillissement du béton.

Si les actions de nature mécanique et physico-chimique sont généralement bien appréhendées pour optimiser la durabilité des matériaux cimentaires et font l'objet de normes et de recommandations, celles de nature biologique sont beaucoup moins considérées et souvent négligées. Néanmoins, la détérioration des bétons par l'action d'organismes vivants, ou biodétérioration, est un phénomène d'ores et déjà établi. Des microorganismes vivants (bactéries, algues, champignons...) peuvent en effet coloniser la surface des matériaux cimentaires en formant des biofilms qui provoquent la bioaltération (tâches, salissures) et, dans certains cas, la biodétérioration du matériau.

La bioréceptivité des matériaux cimentaires, qui caractérise leur aptitude à la biocolonisation, a fait l'objet de nombreuses études s'intéressant à la lutte contre l'encrassement biologique des façades des bâtiments. L'action biodétériorante a également beaucoup été abordée dans des environnements particuliers et notamment dans les réseaux d'assainissement, où son ampleur est très importante. Cependant, au contact des eaux douces, et malgré la multitude

d'ouvrages se trouvant dans de tels milieux (piles de ponts, barrages et autres ouvrages hydrauliques), la biocolonisation et la biodétérioration des matériaux cimentaires n'est que très peu étudiée.

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre du projet FUI MCH (microcentrale hydroélectrique). L'objet de ce projet est la conception de solutions éco-respectueuses de microcentrales de petites puissances. La thèse s'intègre au volet génie civil de ce projet qui concerne les structures en béton des microcentrales et des passes à poissons associées. Ce travail traite particulièrement de l'encrassement biologique de ces structures et s'intéresse plus généralement à la biocolonisation de matériaux cimentaires dans les eaux de rivières. Une colonisation phototrophe produisant des tâches et salissures verdâtres étant le plus souvent observée dans ce type de conditions, l'étude est focalisée sur ce type de biocolonisation.

Ce travail s'articule autour de cinq chapitres. Le premier chapitre présente d'abord un rappel sur les matériaux cimentaires et leurs propriétés présentant un intérêt pour l'étude. Il introduit ensuite les notions de bioréceptivité et de biodétérioration. Il présente les organismes impliqués dans ces phénomènes en mettant l'accent sur les microorganismes phototrophes (algues et cyanobactéries) faisant l'objet de cette étude. Les différents paramètres influençant la bioréceptivité sont ensuite présentés et une synthèse sur l'état des connaissances vis-à-vis du rôle de ces paramètres est dressée. Un intérêt particulier est accordé à l'influence de la rugosité/topographie de surface sur la bioréceptivité.

Les pâtes cimentaires étudiées dans ce travail et les méthodes et techniques expérimentales permettant leur caractérisation sont présentées dans le deuxième chapitre. Un nouvel essai de biocolonisation phototrophe accélérée en laboratoire a été mis en place lors de ce travail de thèse afin de simuler l'encrassement biologique de matériaux cimentaires immergés dans une eau de rivière en écoulement. La description de cet essai et les différentes techniques de mesures et de suivi sont également présentés au deuxième chapitre. Enfin, un protocole expérimental utilisant la micro-indentation et visant à mesurer la dégradation des propriétés mécaniques (module d'Young, dureté) de matériaux cimentaires en surface est présenté.

Le troisième chapitre est consacré à la mise au point de l'essai de biocolonisation accéléré. La mise au point des méthodes d'évaluation de la biocolonisation y est également présentée. La cinétique de colonisation est ensuite étudiée et confrontée à un modèle théorique de la littérature.

L'influence de différents paramètres (rugosité, porosité et pH de surface) des pâtes cimentaires durcies sur leur bioréceptivité est étudiée dans le quatrième chapitre avec un accent particulier mis sur la rugosité. Un modèle théorique permettant de décrire la relation entre la biocolonisation et la densité en pics des surfaces est ensuite proposé en se basant sur une notion de points d'accrochage/ancrage. La confrontation de ce modèle aux données expérimentales est satisfaisante.

Enfin, le cinquième chapitre est consacré à la mise au point de l'essai de micro-indentation. L'objectif de cet essai est d'évaluer l'effet mécanique de la biocolonisation de ces matériaux pour évaluer leur biodétérioration surfacique. Les résultats obtenus dans un premier temps sur des matériaux sains et attaqués chimiquement en surface confirment la pertinence de cette technique pour les cas de détérioration superficielle des pâtes cimentaires.

Chapitre I.

Matériaux cimentaires,
bioréceptivité et
biodétérioration

1 Les matériaux cimentaires

Les matériaux cimentaires sont principalement composés de ciment, d'eau et de granulats. A ces composants peuvent s'ajouter des adjuvants afin d'ajuster certaines propriétés de ces matériaux à l'état frais ou à l'état durci (ouvrabilité, prise, durcissement...). La composition de ces matériaux détermine en grande partie leur durabilité. C'est pourquoi une description de cette composition est présentée.

La porosité et la rugosité, paramètres influençant la bioréceptivité et la biodétérioration des matériaux cimentaires sont ensuite décrits ainsi que leur rôle dans la durabilité de ces matériaux.

1.1 Composition

A l'état durci, les matériaux cimentaires (mortiers et bétons) sont des matériaux composites formés de granulats de diverses tailles (sables, graviers...) dont le maintien et la cohésion sont assurés par une matrice liante qui est la pâte de ciment. Jouant ainsi un rôle central dans leur résistance et leur intégrité, la pâte de ciment durcie représente néanmoins souvent le point faible des matériaux cimentaires en termes de durabilité. Ceci est notamment le cas vis-à-vis des attaques de natures chimiques (dont celles d'origines biologiques) étant donné leur réactivité chimique. C'est pourquoi les travaux de cette thèse ont été exclusivement menés sur des pâtes de ciment.

La composition d'une pâte de ciment durci dépend de sa nuance cimentaire, à savoir la composition chimique et minéralogique du ciment, ainsi que le rapport « masse eau/ciment » (E/C).

Parmi un très large éventail de nuances cimentaires, seuls les ciments courants et les ciments d'aluminates de calcium, étudiés dans le cadre de cette thèse, sont présentés dans la suite. Leurs constituants sont tout d'abord présentés et leur processus d'hydratation est ensuite décrit.

1.1.1 Ciments courants

La norme européenne NF EN 197-1 définit les ciments dits « courants » et les répertorie en cinq types selon leur composition (Annexe 1). Ces ciments sont essentiellement composés de constituants dits principaux apportant des propriétés hydrauliques, pouzzolaniques et/ou physiques. Ils contiennent également du sulfate de calcium (sous forme de gypse, anhydrite...), nécessaire comme régulateur de prise, ainsi qu'éventuellement des constituants secondaires (5% massique au maximum) et des additifs.

Les ciments courants étudiés dans le cadre de cette thèse sont :

- CEM I : composé principalement de clinker (K),
- CEM III : composé principalement de clinker et de laitier de haut fourneau (S),

- CEM V composé principalement de clinker, de laitier de haut fourneau et de cendres volantes siliceuses (V)¹.

Seuls les constituants principaux de ces ciments sont ici présentés avec plus de détails.

1.1.1.1 Constituants principaux

➤ *Le clinker (K)*

Le clinker, avec ses propriétés hydrauliques, est le constituant principal commun de tous les ciments courants : il est l'unique constituant principal du CEM I (de 95 à 100%) et est présent dans tous les autres (entre 5 et 94%). Il est obtenu par un mélange de matières premières qui sont le calcaire (80%), source de chaux, et l'argile (20%), source de silice, d'alumine et d'oxydes de fer. Ce mélange est co-broyé pour donner le cru. La cuisson (clinkérisation) de ce cru à une température d'environ 1450°C donne le clinker. Celui-ci est principalement composé de quatre oxydes CaO, SiO₂, Al₂O₃ et Fe₂O₃ qui forment quatre phases cristallines principales :

- L'alite (C₃S en notation cimentière) : silicate tricalcique. Elle constitue entre 60 et 65% du clinker.
- La bélite (C₂S) : silicate bicalcique. Elle constitue entre 20 et 25% du clinker.
- La célite (C₃A) : aluminat tricalcique. Elle constitue entre 4 et 12% du clinker.
- L'alumino-ferrite tétracalcique (C₄AF) : elle constitue entre 1 et 5% du clinker.

➤ *Le laitier granulé de haut fourneau (S)*

Le laitier de haut fourneau est un sous-produit de l'industrie sidérurgique. Il s'agit des scories qui flottent, par différence de densité, au-dessus de la fonte en fusion dans un haut fourneau. Récupéré par soutirage, il subit un refroidissement rapide (trempe) qui le solidifie donnant un matériau sous forme de granulés. Ce matériau présente des propriétés hydrauliques liées à sa structure vitreuse qu'il acquiert grâce à la trempe.

Ces propriétés hydrauliques sont cependant dites latentes puisqu'elles nécessitent une activation pour pouvoir se manifester. L'activateur permet en effet d'élever le pH de la solution au contact du laitier, ce qui permet le déroulement des réactions d'hydratation de ce dernier.

Chimiquement, les laitiers de haut fourneau sont essentiellement composés de quatre oxydes majeurs : CaO, SiO₂, Al₂O₃ et MgO. Leur composition chimique est néanmoins variable suivant plusieurs critères dont notamment la nature du minerai. En général, les teneurs massiques varient dans les domaines suivants [1] :

¹ C'est le cas du ciment utilisé dans cette thèse. Dans le cas général, le CEM V peut aussi contenir des pouzzolanes (naturelles ou naturelles calcinées).

- CaO : 30 – 50% ;
- SiO₂ : 28 – 38% ;
- Al₂O₃ : 8 – 24% ;
- MgO : 1 – 18% ;

D'autres éléments peuvent être présents à de moindres quantités comme Fe₂O₃ et MnO (<3%), TiO₂ (<4%), S (1 – 2,5%) et alcalins (Na₂O et K₂O <2%) [1].

En termes de structure, le laitier granulé de haut fourneau est très majoritairement vitreux. La faible proportion cristallisée est essentiellement formée de mélilite et merwinite [2].

➤ *Les cendres volantes siliceuses (V)*

Selon la norme NF EN 197-1, les cendres volantes sont obtenues par précipitation électrostatique ou mécanique de particules pulvérulentes contenues dans les fumées des chaudières alimentées au charbon pulvérisé. Elles peuvent être de nature siliceuse (V) ou calcique (W).

La cendre volante siliceuse a des propriétés pouzzolaniques et contrairement à celle de nature calcique, ne peut pas avoir de propriétés hydrauliques. Elle se présente sous forme de poudre fine. Ces deux constituants principaux sont les oxydes de silicium (SiO₂ : 47 – 54%) et d'aluminium (Al₂O₃ : 28 – 35%). Elle contient également de l'oxyde de fer (Fe₂O₃ : 4 – 12%) ainsi que d'autres composants mineurs. [1]

1.1.1.2 Réactions et produits d'hydratation

Ce sont les hydrates formés par réaction avec l'eau, de par leurs structures (cristallines ou amorphes), qui confèrent au matériau cimentaire ses différentes propriétés physiques et notamment sa résistance mécanique.

➤ *Hydratation du clinker*

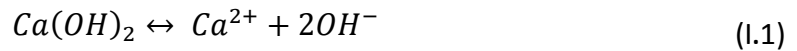
Les principaux hydrates résultant de l'hydratation du clinker sont les suivants :

- Les silicates de calcium hydratés généralement notés C-S-H (ou encore CSH ou C_xS_yH_z) :

Cette notation reflète la stœchiométrie variable et mal définie de ces hydrates. Elle désigne l'ensemble des silicates de calcium hydratés toutes stœchiométries confondues qui coexistent dans la pâte de ciment hydratée. Ils constituent la principale phase hydratée des matériaux cimentaires et jouent un rôle déterminant dans leur résistance mécanique.

- La Portlandite : hydroxyde de calcium Ca(OH)₂ ou CH :

Elle est le principal responsable du caractère basique de la solution interstitielle des matériaux cimentaires (pH ≈ 12,5). Ceci est dû à son équilibre de dissolution-précipitation :



Ses propriétés mécaniques sont moins bonnes que celles des C-S-H et elle représente également la phase la plus vulnérable vis-à-vis des attaques chimiques que subissent les matériaux cimentaires.

- L'ettringite : trisulfo-aluminate de calcium hydraté $C_6A\check{S}_3H_{32}$ ou phase AFt qui se forme en présence de sulfates.
- Le monosulfo-aluminate de calcium hydraté : $C_4A\check{S}H_{12}$ ou phase AFm.

En effet, l'alite (C_3S) et la bélite (C_2S) s'hydratent en donnant de la Portlandite et des C-S-H. La célite (C_3A), en présence de sulfate de calcium (régulateur de prise), s'hydrate en formant de l'ettringite (AFt). Celle-ci peut se transformer, après l'épuisement du régulateur, en monosulfo-aluminate de calcium hydraté (AFm).

➤ *Hydratation du laitier et des cendres volantes*

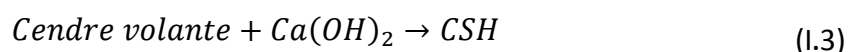
L'hydratation du laitier de haut-fourneau passe par la dissolution de sa phase vitreuse par une attaque hydroxylique, c'est-à-dire par l'intervention d'ions OH^- présents dans la solution interstitielle. De ce fait, un milieu basique avec un pH seuil minimal de l'ordre de 12 est nécessaire pour déclencher de manière notable cette réaction [3]. Ceci nécessite donc la présence d'un « activateur » qui apporte les ions OH^- assurant l'attaque hydroxylique.

Les ciments courants contenant tous du clinker, c'est généralement la Portlandite $Ca(OH)_2$ issue de l'hydratation du clinker qui assure l'activation du laitier (équation I.2). La réaction de l'hydratation du laitier s'écrit ainsi :



En plus d'être un activateur, la Portlandite est donc consommée en tant que réactif dans cette réaction secondaire dite pouzzolanique qui permet de former des silicates de calcium hydratés (C-S-H). Proportionnellement à la quantité de laitier, cette réaction diminue donc la proportion de Portlandite en augmentant celle des C-S-H dans la pâte de ciment hydratée (Figure I.1).

En raison de leurs propriétés pouzzolaniques, les cendres volantes consomment également la Portlandite (chaux) pour former des C-S-H (équation I.3). Leur ajout a donc aussi comme conséquence la baisse de la proportion de Portlandite en faveur de celle des C-S-H (Figure I.1).



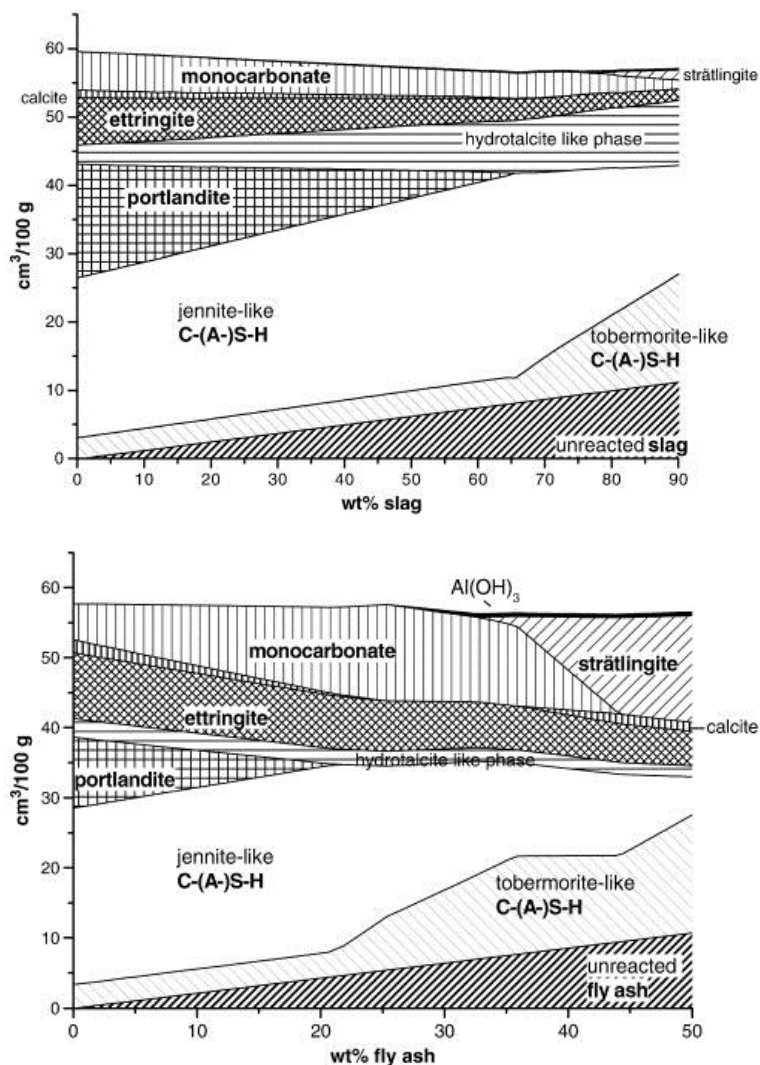


Figure I.1 : volumes des différents hydrates après hydratation complète du ciment en fonction des pourcentages massiques de constituants secondaires : laitier (en haut), cendres volantes (en bas) [4].

Les laitiers comme les cendres volantes augmentent ainsi les résistances mécaniques à long terme (même s'ils les diminuent à court terme) et améliorent la résistance aux attaques chimiques. Pour les cendres volantes, ces deux avantages proviennent également de leur petite taille qui a pour effet d'augmenter la compacité du matériau.

1.1.2 Ciments d'aluminates de calcium

1.1.2.1 Définition et constituants

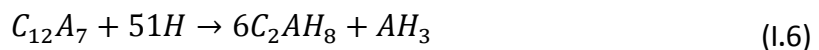
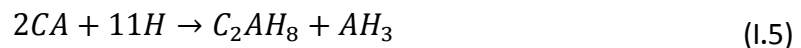
Le ciment d'aluminates de calcium CAC est un liant hydraulique qui fait l'objet de la norme spécifique NF EN 14647. Il est obtenu à partir d'un mélange de calcaire (CaCO_3) et de bauxite (forte teneur en alumine Al_2O_3). Soumis à un procédé de fusion ou de frittage, ce mélange donne un clinker d'aluminates de calcium qui représente l'unique constituant du ciment. Celui-ci est moulu avec un ajout possible d'agents de mouture ne dépassant pas 0,2% de la masse du ciment. Contrairement aux ciments courants, aucun régulateur de prise (sulfate de calcium) n'est donc ajouté.

La composition chimique des ciments d'aluminates de calcium dépend des matières premières employées et notamment de la bauxite. Ces ciments sont principalement composés d'alumine Al_2O_3 (35 – 58%) et de chaux CaO (~ 40%). Ils contiennent également de la silice SiO_2 (3 – 8%) et se différencient, selon leur teneur en fer, en CAC « blancs » pauvres et CAC « noirs » riches (jusqu'à 20% d'oxydes de fer FeO et Fe_2O_3). Leur teneur est très faible en alcalins ($\leq 0,4\%$ $Na_2O_{\text{éq}}$) ainsi qu'en sulfates ($\leq 0,5\%$ SO_3).

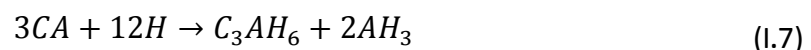
Comme leur nom l'indique, les phases cristallines constituant les CAC sont principalement des aluminates de calcium dont notamment l'aluminate monocalcique CA , toujours majoritaire dans les différents CAC, et dans de moindres proportions la mayenite $C_{12}A_7$. Les ciments riches en aluminates peuvent également contenir de la grossite CA_2 , de l'hibonite CA_6 et de l'alumine cristallisée $\alpha-Al_2O_3$. En dehors des aluminates de calcium, les CAC contiennent aussi généralement de la gehlénite C_2AS qui peut être présente à hauteur de 20 - 25%, de la ferrite C_4AF ainsi que de faibles teneurs de bélite C_2S .

1.1.2.2 Hydratation

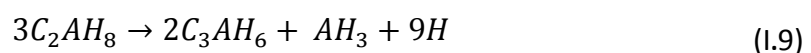
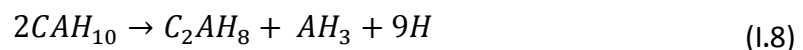
Contrairement aux ciments courants, le processus d'hydratation des CAC est très influencé par la température. En dessous de 27°C, le principal hydrate formé est le CAH_{10} (équation I.4) qui peut coexister à partir de 15°C avec le C_2AH_8 . Celui-ci domine progressivement les produits d'hydratation au-delà de 27°C avec également l'apparition d' AH_3 (équations I.5 et I.6).



Si la température dépasse 50°C, un autre hydrate C_3AH_6 se forme majoritairement avec également de l' AH_3 (équation I.7).



Ces dernières phases sont thermodynamiquement stables contrairement aux CAH_{10} et C_2AH_8 qui sont métastables. Les hydrates métastables sont temporaires et destinés à évoluer avec le temps (par dissolution/re-précipitation) pour donner des hydrates stables C_3AH_6 et AH_3 . Ce phénomène inévitable pour les CAC est appelé « conversion » et il est décrit par les équations I.8 et I.9 :



La durée de ce mécanisme est fonction de plusieurs paramètres dont notamment la température et l'humidité. Il peut en effet prendre jusqu'à plusieurs années.

En plus des aluminates de calcium hydratés, de la stratlingite C_2ASH_8 peut être présente parmi les phases hydratées et pourrait provenir de l'hydratation de la gehlénite C_2AS [5]. Des C-S-H peuvent également se former par l'hydratation de la faible proportion de bélite C_2S [6].

1.2 Porosité

Les matériaux cimentaires sont des matériaux poreux. Ils sont constitués d'une phase solide (charpente) dont le complément est un volume « vide » appelé volume poreux. Ce volume n'est pourtant pas souvent vide mais occupé par des fluides (liquides ou gaz). La porosité ϕ est définie par la fraction que représente le volume poreux par rapport au volume total. Elle est donnée par l'expression suivante :

$$\phi(\%) = \frac{V_p}{V_t} \cdot 100 = \frac{V_t - V_s}{V_t} \cdot 100 \quad (I.10)$$

Avec V_p : le volume poreux (vide),
 V_s : le volume de la phase solide,
 et V_t : le volume total.

Les volumes poreux se présentent sous forme de pores ou de fissures selon leurs géométries. D'autre part, les pores sont également distingués selon leurs connexions à l'extérieur (Figure I.2):

- Pores ouverts (ceux qui communiquent avec l'extérieur) :
 - Pores interconnectés : communiquent avec l'extérieur par deux extrémités au moins.
 - Bras morts : communiquent avec l'extérieur par une seule extrémité.
- Pores isolés (porosité occluse ou fermée) : ne communiquent pas avec l'extérieur.

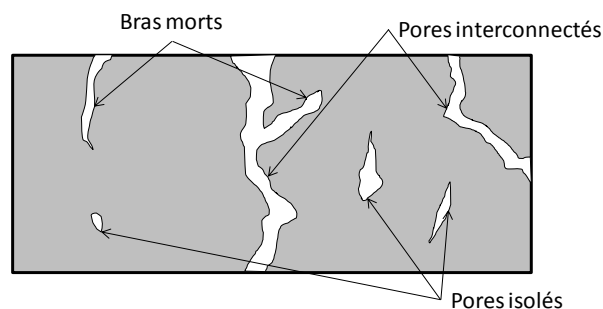


Figure I.2 : différents pores selon leurs connexions à l'extérieur, d'après [7].

En termes de taille, les porosités dans les matériaux cimentaires recouvrent une large gamme d'échelles allant du nanomètre au centimètre. Ces différences de taille traduisent, en effet, des différences de nature et on distingue ainsi, selon leurs dimensions, trois classes de porosités dans les matériaux cimentaires (Figure I.3) :

- Les vides d'air : de taille supérieure à $50 \mu m$, ils sont généralement de forme sphérique et résultent du piégeage de bulles d'air dans le matériau à l'état frais.

- Les pores capillaires : leurs diamètres varient entre 1 et 50 μm . Ils résultent du volume initialement rempli d'eau dans la pâte fraîche et non occupé par des hydrates durant l'hydratation du ciment.
- Pores de gel : ils sont de l'ordre du nm et se trouvent à l'intérieur même des gels de C-S-H. Ce sont les vides interstitiels dus à la structure lamellaire même de ces gels.

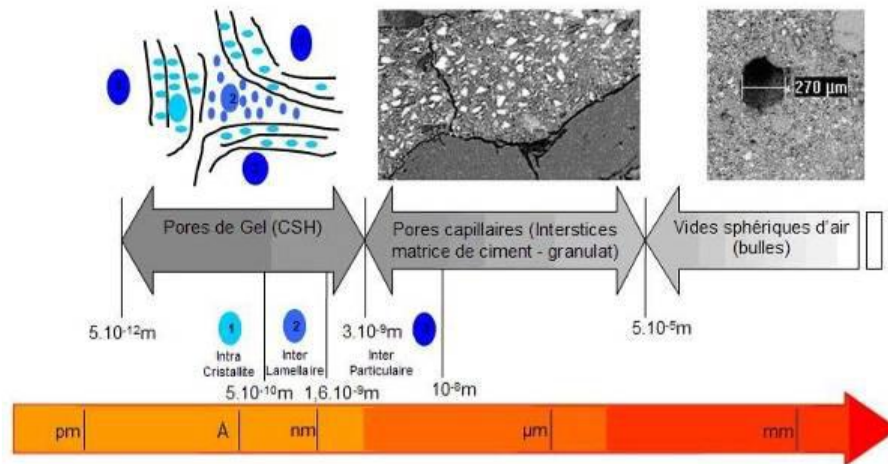


Figure I.3 : échelles de porosité dans les matériaux cimentaires [7].

La porosité d'un matériau cimentaire représente un paramètre extrêmement important influençant sa durabilité. En effet, une porosité importante se traduit par une grande surface de réaction entre le matériau et les substances chimiques agressives avec lesquelles il est en contact et qui peuvent y pénétrer. Il en résulte une détérioration potentiellement plus rapide que celle d'un matériau moins poreux. La géométrie du réseau poreux gouverne également les caractéristiques hydriques du matériau comme sa perméabilité ou ses capacités à absorber l'eau et à retenir l'humidité. Ces caractéristiques sont déterminantes pour la résistance à certains mécanismes de détérioration comme le gel-dégel, ainsi que pour la susceptibilité à l'encrassement biologique et les altérations pouvant s'en suivre.

Le réseau poreux d'un matériau ne se caractérise pas uniquement par le volume poreux (porosité ϕ définie ci-dessus). D'autres paramètres permettent de mieux le décrire. Parmi ces paramètres, la connectivité et la tortuosité ont une grande influence sur la biodétérioration du matériau. Ces deux paramètres conditionnent en effet la pénétration des éléments biologiques (organismes endolithiques et produits métaboliques) dans le matériau.

La multitude de paramètres définissant le réseau poreux d'un matériau rend indispensable le recours à différentes techniques de mesure fournissant des informations de natures différentes et complémentaires pour la caractérisation de ce réseau. Parmi ces techniques, celles qui ont été utilisées dans la partie expérimentale de la présente étude sont la porosité accessible à l'eau ainsi que l'essai d'imbibition capillaire.

1.3 Rugosité

1.3.1 Rugosité des matériaux cimentaires

Les matériaux cimentaires présentent toujours une rugosité de surface. Plusieurs facteurs de natures différentes sont à l'origine de cette rugosité et conditionnent son amplitude et sa géométrie.

De prime abord, certains aspects de la mise en œuvre du matériau influencent directement sa rugosité. Ceci est notamment le cas du coffrage, de l'arasement ou de la finition en général. Le polissage ou tout autre traitement post décoffrage de la surface affecte également cette rugosité.

D'autre part, des facteurs intrinsèques au matériau sont aussi source de rugosité. Ceci est notamment le cas de la porosité ouverte (de surface) et de la morphologie² des phases cimentaires se trouvant sur la surface. En travaillant sur des surfaces de fracture, Ficker *et al.* [8] se sont affranchis de l'influence des facteurs extrinsèques. Ils ont ainsi mis en évidence une rugosité intrinsèque des pâtes de ciment et ont montré que celle-ci est fortement liée à la porosité du matériau. A travers une « expérience topographique virtuelle », Trtik *et al.* [9] ont également montré que les pâtes cimentaires ont une rugosité intrinsèque (minimale) dépendante de la porosité du matériau qui en est à l'origine.

D'autres facteurs extrinsèques interviennent également et font surtout évoluer la rugosité de la surface dans le temps. Plusieurs de ces facteurs sont liés au vieillissement du matériau. Ceci est par exemple le cas de la carbonatation, la lixiviation, l'érosion, l'écaillage (par gel-dégel) et la fissuration (sous contraintes mécaniques). Le dépôt sur la surface du matériau cimentaire de matières minérales et/ou organiques peut également modifier sa rugosité.

La rugosité peut influencer la durabilité d'un matériau cimentaire. Elle peut en effet favoriser le dépôt de matières minérales et organiques potentiellement agressives (ou protectrices). Elle conditionne également la surface de réaction potentielle entre le matériau et les éléments potentiellement agressifs de son environnement. Son influence sur la bioréceptivité des matériaux cimentaires est présentée dans la partie § 1.2.2.3 (page 41).

1.3.2 Paramètres de rugosité

Plusieurs paramètres sont utilisés pour décrire quantitativement la rugosité des surfaces [10]. Les paramètres les plus largement utilisés sont des paramètres 2D calculés sur des profils, définis par les normes ISO 4287, 13565 et 12085. Parmi eux, le plus commun est la rugosité arithmétique moyenne R_a (ISO 4287) qui est très souvent utilisée dans différents domaines d'application. De plus, à partir de topographies 3D obtenues par diverses techniques (dont celle de microscopie confocale utilisée dans ces travaux de thèse), il est également possible

² La morphologie désigne ici la forme cristalline ou l'habitus de la phase cimentaire. Il s'agit de la disposition relative des différentes faces d'un monocristal (un grain) de cette phase. Par exemple, la morphologie la plus courante de la Portlandite est celle d'un cristal aplati hexagonal à six faces.

de déterminer des paramètres 3D apportant une description plus complète de la topographie de surface. Ces paramètres font notamment l'objet de la récente norme ISO 25178-2. Ils peuvent être regroupés dans quatre familles :

- Paramètres d'amplitude (ou de hauteur) : ils caractérisent la rugosité dans la direction verticale (normale à la surface) ;
- Paramètres d'espacement (ou spatiaux) : ils caractérisent la rugosité dans le plan horizontal de la surface. Certains sont calculés à travers des outils mathématiques comme la fonction d'autocorrélation (Annexe 2) ;
- Paramètres hybrides : ils reflètent des informations combinées sur l'amplitude et l'espacement ;
- Paramètres fonctionnels : il s'agit de paramètres spéciaux caractérisant le potentiel d'une surface à remplir une fonction particulière liée à son utilisation (rétention de lubrifiant, collage, portance...).

Plusieurs paramètres de rugosité 3D étudiés pour ce projet sont présentés et les définitions des autres paramètres sont données en Annexe 2.

➤ Paramètres d'amplitude

- S_a : écart moyen arithmétique ou rugosité arithmétique moyenne (μm)

$$S_a = \frac{1}{n_x \cdot n_y} \cdot \sum_{i=1}^{n_x} \sum_{j=1}^{n_y} |z_{ij}| \quad (I.11)$$

où :

n_x est le nombre de points suivant l'axe X ,

n_y est le nombre de points suivant l'axe Y ,

z_{ij} est l'altitude du point (i, j) de coordonnées (x_i, y_j) par rapport au plan des moindres carrés : $z_{ij} = z(x_i, y_j)$.

Il s'agit du paramètre 3D équivalent au paramètre 2D très courant R_a calculé de la même manière sur un profil : $R_a = \frac{1}{n_x} \cdot \sum_{i=1}^{n_x} |z_i|$.

- S_q : écart moyen quadratique ou rugosité quadratique moyenne (μm)

$$S_q = \sqrt{\frac{1}{n_x \cdot n_y} \cdot \sum_{i=1}^{n_x} \sum_{j=1}^{n_y} z_{ij}^2} \quad (I.12)$$

- S_{sk} : facteur d'asymétrie ou *skeweness* (sans unité)

$$S_{sk} = \frac{1}{n_x \cdot n_y \cdot Sq^3} \cdot \sum_{i=1}^{n_x} \sum_{j=1}^{n_y} z_{ij}^3 \quad (I.13)$$

C'est la mesure de l'asymétrie des déviations de la surface par rapport au plan moyen. Sa signification est illustrée par la Figure I.4, telle que :

- $S_{sk} = 0$: pour une surface gaussienne dont la distribution des altitudes est symétrique,
- $S_{sk} < -1$: quand la surface comporte plus de creux que de pics par rapport au plan moyen (le maximum de la courbe de distribution d'amplitude se situe au-dessus de la ligne moyenne)
- $S_{sk} > 1$: quand la surface comporte plus de pics que de creux par rapport au plan moyen.

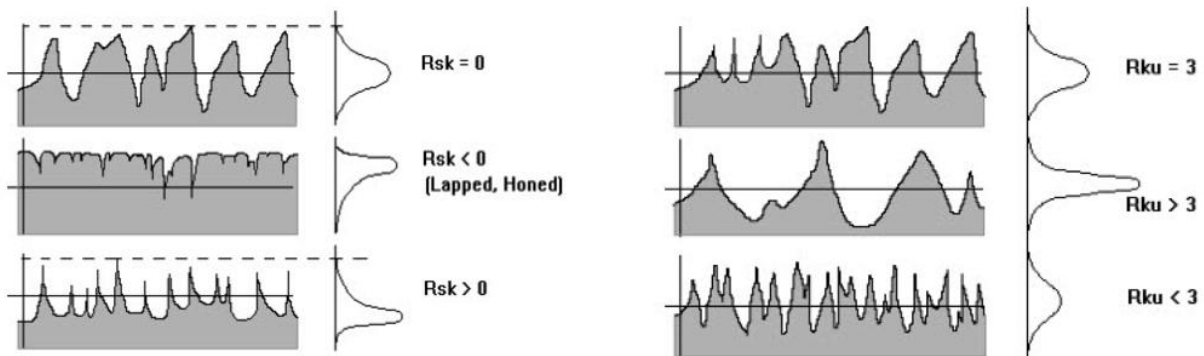


Figure I.4 : illustration graphique sur des profils de la signification des paramètres S_{sk} et S_{ku} .

- S_{ku} : facteur d'aplatissement ou kurtosis (sans unité)

$$S_{ku} = \frac{1}{n_x \cdot n_y \cdot Sq^4} \cdot \sum_{i=1}^{n_x} \sum_{j=1}^{n_y} z_{ij}^4 \quad (I.14)$$

Ce paramètre mesure l'aplatissement, ou *a contrario* la « pointicité », de la courbe de distribution des altitudes. Ce paramètre traduit donc le plus ou moins grand regroupement des points autour de l'altitude moyenne. Sa signification est illustrée par la Figure I.4, telle que :

- $S_{ku} = 3$: pour une surface gaussienne,
- $S_{ku} < 3$: pour une distribution des altitudes élargie par rapport au plan moyen,
- $S_{ku} > 3$: pour une distribution des altitudes resserrée autour du plan moyen.

➤ Paramètres d'espacement

– S_{ds} : densité de pics ou de sommets (pics/mm²).

Nombre de pics par rapport à une unité de surface. Un point de la surface est considéré comme un pic s'il est plus haut que l'ensemble de ses huit voisins.

$$S_{ds} = \frac{\text{nombre de pics}}{\text{Surface}} = \frac{\text{nombre de pics}}{(n_x - 1) \cdot (n_y - 1) \cdot \Delta x \cdot \Delta y} \quad (I.15)$$

où Δx et Δy sont les pas de mesure (d'échantillonnage) respectivement suivant les axes X et Y .

➤ Paramètres hybrides

– S_{dr} : ratio de la surface interfaciale développée (%)

Ce paramètre mesure le pourcentage de l'aire de la surface supplémentaire apportée par la texture par rapport à une surface lisse (un plan idéal de la taille de la zone de mesure). Il peut être exprimé comme suit :

$$S_{dr} = \frac{(\sum_{i=1}^{n_x-1} \sum_{j=1}^{n_y-1} A_{ij}) - (n_x - 1) \cdot (n_y - 1) \cdot \Delta x \cdot \Delta y}{(n_x - 1) \cdot (n_y - 1) \cdot \Delta x \cdot \Delta y} \cdot 100\% \quad (I.16)$$

où A_{ij} est l'aire de l'élément de surface compris entre les quatre points mesurés (i,j) , $(i+1,j)$, $(i,j+1)$ et $(i+1,j+1)$ approchée par deux triangles (Figure I.5).

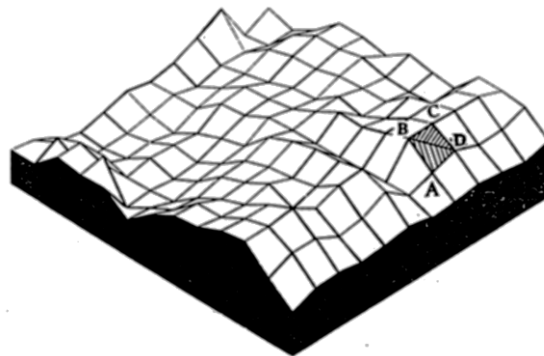


Figure I.5 : schématisation de l'aire développée [11].

– S_{fd} : dimension fractale (sans unité)

Basée sur la théorie mathématique fractale, la dimension fractale décrit la complexité géométrique d'une surface fractale ou partiellement fractale. Elle varie entre 2 et 3 pour une surface. Une surface parfaitement lisse a une dimension fractale de 2 et cette dimension augmente proportionnellement au degré de complexité de la surface.

La dimension fractale est ici évaluée selon la méthode MM [12]. Cela consiste à découper la surface en bandes successives de largeur δ_x dans la direction x (la coordonnée de début de la bande est notée x_0) et de calculer la différence des altitudes maximale et minimale $h_{MM}(\delta_x)$

dans chaque bande. La moyenne sur toutes les bandes (donc sur les différents x_0) $\langle h_{MM}(\delta_x) \rangle_{x_0}$ est ensuite calculée et tracée en faisant varier la largeur de bande δ_x en échelle logarithmique comme l'illustre l'exemple de la Figure I.6.

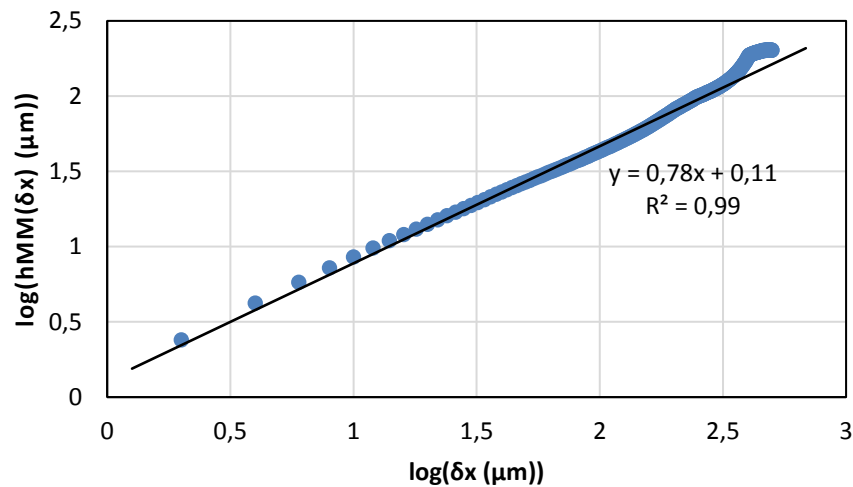


Figure I.6 : exemple illustratif pour le calcul de la dimension fractale pour une surface d'un échantillon de pâte de ciment CEM I à E/C = 0,3.

Comme l'illustre l'exemple, la courbe obtenue présente une première partie linéaire et cette linéarité est perdue à partir d'un certain seuil de δ_x ce qui correspond à une surface auto-affine [13]. Une corrélation linéaire est réalisée sur une première partie de la courbe la plus étendue possible tout en vérifiant un coefficient de détermination d'au moins 0,99. La pente de la droite de corrélation linéaire est l'exposant de Hurst χ [13] et la dimension fractale est calculée à partir de cet exposant : $S_{fd} = 3 - \chi$ (2,22 pour l'exemple de la Figure I.6).

2 Bioréceptivité et biodétérioration des matériaux cimentaires

Différentes formes d'actions d'origine biologique (biodégradation, biodétérioration ou bioaltération) sont susceptibles d'affecter tous types de matériaux : métalliques, polymères, organiques ou encore minéraux dont les matériaux cimentaires. Ces actions sont induites et gouvernées par l'interaction de trois acteurs qui sont les matériaux en question, les microorganismes vivants et le milieu environnant dans lequel se trouvent les deux premiers. Cette interaction est souvent résumée par l'expression « 3M » : Matériau, Microorganismes et Milieu (Figure I.7).

Les microorganismes vivants (bactéries, algues, champignons...) peuvent en effet coloniser la surface des matériaux cimentaires en formant un « biofilm ». Cette colonisation représente généralement le point de départ des différentes interactions pouvant avoir lieu. Ces interactions sont ici considérées du point de vue du matériau. Selon l'effet qu'elles entraînent sur celui-ci, plusieurs types se distinguent :

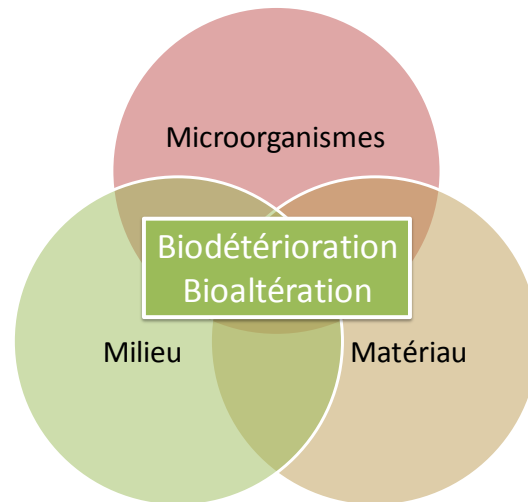


Figure I.7 : action biologique / interactions Matériau – Microorganismes – Milieu.

- La bioaltération : elle se caractérise par la modification de l'état du matériau sans remettre en cause sa structure. Le plus souvent, elle se manifeste par un aspect visuel, parfois inesthétique, qui se traduit par des tâches et des salissures colorées apparaissant sur la surface du matériau altéré. Cet aspect est dû aux pigments organiques contenus dans les cellules des microorganismes colonisant la surface du matériau (caroténoïdes, chlorophylles, mélanines...);
- La biodétérioration : elle traduit les actions des microorganismes sur le matériau portant atteinte à sa structure et son intégrité, affectant sa durabilité, et menant à la dégradation de ses performances mécaniques en cours d'utilisation ;
- La biodégradation : elle s'apparente à la biodétérioration mais le terme est souvent utilisé pour qualifier le phénomène de dégradation, voulue par l'utilisateur, des produits en fin de vie sous l'action d'organismes biologiques ;
- Interactions bénéfiques au matériau en service : d'autres interactions peuvent également être bénéfiques menant dans certains cas à la protection des matériaux (« biodéposition »), leur consolidation ou encore leur réparation (« biocimentation »). Ces actions sont principalement liées à la précipitation de carbonates d'origine microbienne [14].

Il est toutefois à souligner que les définitions et les nuances données ci-dessus pour les types d'actions biologiques restent en partie subjectives et ne font pas l'unanimité. Elles sont aussi très sensibles au contexte ainsi qu'aux fonctions précises attendues du matériau. Par exemple, selon les auteurs et les contextes, la bioaltération est parfois désignée « biodétérioration » ou plus précisément « biodétérioration esthétique » pour souligner le caractère inesthétique des salissures notamment dans les contextes où cet aspect revêt de l'importance comme à l'intérieur des maisons ou sur des statues. Ce même type d'action est considéré comme souhaitable par d'autres auteurs comme Manso *et al.* [15]. Ces auteurs cherchent en effet à

favoriser la colonisation des matériaux afin d'obtenir des façades vertes renforçant l'intégration de la nature dans les villes.

Dans le contexte des structures en béton dans les rivières une colonisation verte de ces structures pourrait en effet être vue comme souhaitable puisqu'elle améliore l'intégration dans le paysage et favorise la continuité écologique. Cependant, le biofilm qui se forme sur la surface ne doit pas présenter un fort potentiel de détérioration, auquel cas la durabilité de la structure serait affectée.

Ce paragraphe est consacré aux phénomènes biologiques agissant sur les matériaux cimentaires. Dans un premier temps, la notion de biofilm est définie et les microorganismes impliqués dans le cadre de cette thèse sont présentés. La notion de bioréceptivité est ensuite introduite avec l'analyse de l'influence des paramètres intrinsèques du matériau et les essais accélérés de biocolonisation en laboratoire. Enfin, la biodétérioration et ses principaux mécanismes sont abordés.

2.1 Microorganismes et biofilms

Les microorganismes sont les organismes vivants de taille microscopique. Ils incluent l'ensemble des bactéries et des archées (*Archaea*) ainsi qu'une multitude d'organismes eucaryotes³ comme certaines algues, champignons, lichens (symbiose algue-champignon) ou mousses.

Comme toute autre surface, les surfaces des matériaux cimentaires peuvent être sujettes à la colonisation par des microorganismes et cela peut mener à la formation de biofilms. Dans la suite de cette partie, la notion de biofilm est tout d'abord introduite avant de présenter certains microorganismes impliqués dans la présente étude.

2.1.1 Biofilm

Un biofilm est un ensemble de microorganismes adhérant sur une surface et liés par une matrice « liante » dite « matrice extracellulaire » [16]. Cette matrice est formée de substances polymériques extracellulaires (EPS de l'anglais *Extracellular polymeric substances*) secrétées par les microorganismes, qui assurent la cohésion du biofilm et jouent un rôle dans son adhérence au substrat. En plus de sa fonction de liant, la matrice joue également un rôle protecteur pour les organismes contre différents facteurs de stress environnementaux (température, rayonnement solaire, oxygène, biocides...). Les EPS ont aussi un grand pouvoir de rétention d'eau qui s'avère important pour des périodes de sécheresse. Des particules organiques et inorganiques sont aussi captées dans le biofilm et peuvent servir de nutriments pour les organismes [16].

³ Les eucaryotes sont les organismes unicellulaires ou pluricellulaires caractérisés par la présence d'un noyau contenant l'essentiel de leur matériel génétique dans leurs cellules. Ils forment un domaine de la vie et s'opposent aux deux autres domaines des bactéries et des archées qui sont des procaryotes (ne possédant pas de noyau).

Les biofilms se développent sur la surface de tous types de matériaux et on parle de colonisation de la surface ou encore « biocolonisation ». Quelle que soit la nature du matériau ou du biofilm, le développement de ce dernier se fait sur quatre phases (Figure I.8) :

- Conditionnement de la surface : modification de la surface de façon à permettre sa colonisation ultérieure. Dans le cas des matériaux cimentaires, cette phase correspond généralement à la carbonatation de la surface qui entraîne une baisse du pH et permet ainsi l'adhésion de microorganismes neutrophiles ;
- Adhésion ou colonisation primaire : elle correspond à l'ancrage (accrochage) des premiers microorganismes au niveau de certaines régions de la surface du substrat. Elle est assurée par des liaisons faibles et est réversible ;
- Accumulation exponentielle ou colonisation secondaire : elle est caractérisée par l'accumulation d'un nombre de microorganismes toujours croissant. Les microorganismes secrètent des EPS qui renforcent l'adhésion sur la surface, la rendant irréversible. Les sécrétions peuvent également servir de nutriments pour de nouveaux microorganismes ;
- L'état stationnaire ou plateau : le biofilm est à l'état mature. La quantité des microorganismes qui y adhèrent est égale à celle de ceux qui s'y détachent, ce qui est caractérisé par un plateau (Figure I.8).

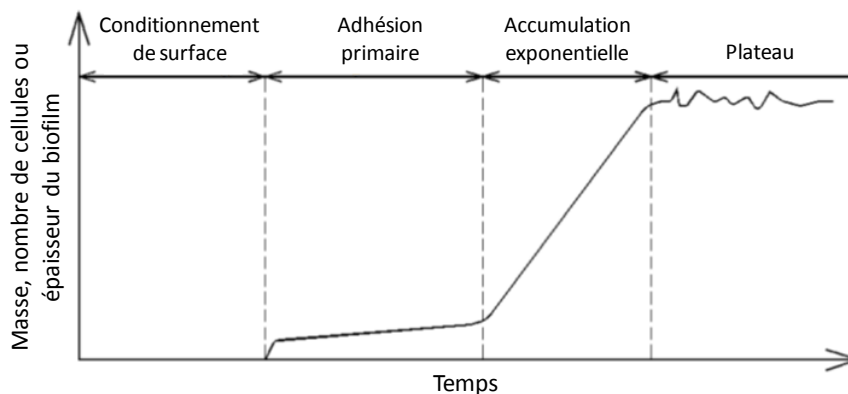


Figure I.8 : formation d'un biofilm et évolution avec le temps [7].

Les milieux concernés dans le cadre de cette thèse sont de type rivière (eaux courantes : milieux lotiques). Dans ce type de milieux naturels, les biofilms qui se forment sont souvent désignés par le terme « périphyton » [17], [18]. Plusieurs qualificatifs sont employés pour les désigner selon le type de support colonisé : dans le cas des surfaces minérales, comme les galets, les pierres mais aussi les matériaux cimentaires, le biofilm est désigné par le terme « épilithique » puisque formé d'organismes appréciant de vivre sur les roches [17]–[19].

Les périphytons sont généralement constitués d'une importante fraction de microorganismes photo-autotrophes (algues vertes, brunes, cyanobactéries...), ce qui leur confère une

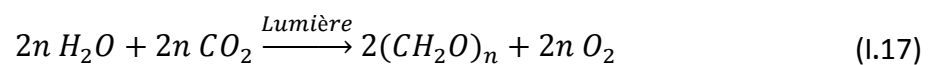
coloration variant globalement du vert au brun. Le terme de « biofilm phototrophe » [17], [20] est utilisé dans la suite de ce manuscrit pour les désigner, notamment dans le cadre de l'essai de biocolonisation accélérée en photobioréacteur.

Les organismes photo-autotrophes comme les micro-algues et cyanobactéries représentent une grande fraction des microorganismes au sein des biofilms phototrophes. Ces biofilms contiennent également d'autres types de microorganismes⁴ et notamment des bactéries. Une attention particulière est accordée à certains types de bactéries connues pour être agressives vis-à-vis des matériaux cimentaires. Ces types bactériens sont donc également présentés.

2.1.2 Micro-algues et cyanobactéries

Les micro-algues et les cyanobactéries forment un ensemble de microorganismes réunis par leur capacité à réaliser la photosynthèse oxygénique (libérant de l'oxygène). A la différence des plantes terrestres, également phototrophes oxygéniques, ces microorganismes sont dépourvus d'organes spécifiques comme les racines, tiges et feuilles.

La photosynthèse est la réaction qui permet à certains organismes vivants de synthétiser de la matière organique à partir du CO₂ et d'un donneur d'électrons en utilisant la lumière. Quand le donneur d'électron est l'eau, comme c'est le cas pour les micro-algues et les cyanobactéries, la réaction libère de l'oxygène O₂ et la photosynthèse est dite oxygénique. L'équation de base de cette réaction peut s'exprimer ainsi :



Les micro-algues et les cyanobactéries sont donc généralement photo-autotrophes : elles fabriquent leur propre matière organique avec le CO₂ comme source de carbone et la lumière comme source d'énergie. Parmi elles, certaines peuvent en plus avoir un comportement hétérotrophe facultatif en utilisant du carbone organique en l'absence de lumière ou en phase de nuit.

L'absorption et la transformation de l'énergie lumineuse, nécessaire à la photosynthèse, est effectuée grâce à des pigments contenus dans ces microorganismes au niveau des thylakoïdes. Ces pigments leur confèrent leur coloration qui explique les tâches et salissures observées sur les bétons colonisés par des micro-algues et/ou cyanobactéries. De couleur verte, la chlorophylle et spécialement la chlorophylle *a* « Chl*a* » est le principal pigment photosynthétique : il est présent dans l'ensemble des microorganismes ici en question [21]. D'autres pigments peuvent coexister avec la Chl*a* tels que les chlorophylles *b* et *c* (respectivement verte et brune) ou les caroténoïdes (rouge – orange – jaune). Cette variété de pigments est à l'origine de la variété de coloration des différentes espèces d'algues et cyanobactéries (Figure I.9).

⁴ Ces autres organismes peuvent également être des photo-autotrophes sans être des algues ni des cyanobactéries (comme les bactéries vertes et pourpres sulfureuses). Il s'agit également d'organismes hétérotrophes et/ou chimiotrophes (non phototrophes).

En plus de l'eau, de la lumière et du CO₂, le développement des micro-algues et des cyanobactéries nécessite également des sels minéraux variés dont notamment l'azote et le phosphore en tant que macronutriments. Certaines espèces nécessitent d'autres éléments (tel que le silicium pour les diatomées) ou encore des vitamines telles que la B12 ou la thiamine.

Le groupe formé par les algues et les cyanobactéries est très hétérogène puisqu'il rassemble des organismes unicellulaires et pluricellulaires qui appartiennent à des groupes phylogénétiques très différents (Figure I.9). La taille de ces organismes couvre une large gamme allant de 1 µm pour les plus petites espèces unicellulaires jusqu'à plusieurs mètres (plus de 60 m) pour des espèces pluricellulaires d'algues géantes (appelées « kelp ») [19].

Un grand nombre d'articles de microbiologie décrit les différents microorganismes présents dans les eaux de rivière, ce qui sera dénommé algue dans le reste de ce travail regroupe différentes espèces qui sont brièvement décrites ci-après :

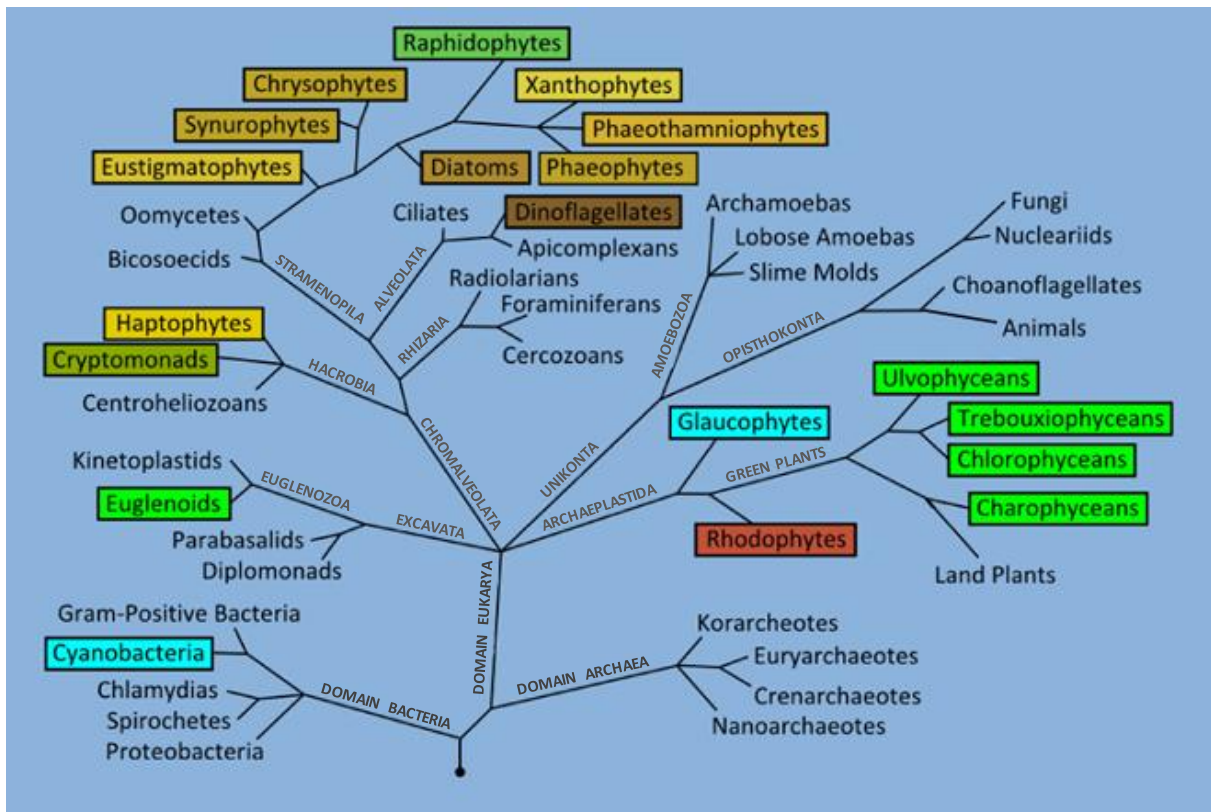


Figure I.9 : arbre phylogénétique représentant la diversité et la distribution des algues à travers les domaines de la vie. Les taxons encadrés sont ceux correspondant aux algues et les couleurs des rectangles indiquent celles des organismes.⁵

➤ Cyanobactéries

Les cyanobactéries, parfois appelées « algues bleu-vert », sont les seules algues procaryotes (sans noyau). Elles forment un groupe monophylétique représentant une division (phylum) au

⁵ D'après http://www.glycomar.com/marine_natural_products_microalgae.htm (consultée au 21/03/2016).

sein du domaine des bactéries (*Eubacteria*). D'autres groupes de bactéries, comme les bactéries vertes et pourpres, sulfureuses ou non sulfureuses, sont aussi photosynthétiques mais leur photosynthèse est anoxygénique. Leurs pigments photosynthétiques sont les bactériochlorophylles, différents des chlorophylles présents chez les algues et plantes terrestres.

La forme des cyanobactéries varie d'unicellulaire à filamenteuse et contiennent, en plus de la chlorophylle, d'autres pigments dont notamment les phycobiliprotéines responsables de leur coloration vert-bleu majoritaire.

➤ Micro-algues eucaryotes

En dehors des cyanobactéries, toutes les autres espèces de micro-algues sont eucaryotes. Celles-ci sont réparties entre plusieurs groupes phylogénétiques différents (Figure I.9). Les groupes de micro-algues eucaryotes suivants sont parmi les principaux [22] :

- Les chlorophytes : elles représentent le groupe principal d'algues vertes notamment avec la sous division des chlorophycées. Leur grande majorité se développe dans les eaux douces telles que les rivières.
- Les rhodophytes : elles sont souvent appelées algues rouges. Ce sont principalement des organismes pluricellulaires de dimensions macroscopiques. La plus large majorité de ces algues sont marines.
- Les diatomées (*Bacillariophyta*) : ce sont des organismes unicellulaires de taille microscopique caractérisés par un squelette siliceux appelé « frustule » qui les enveloppe. Leur coloration est généralement jaune-brune. Elles sont abondantes dans les différents milieux humides dont les milieux lotiques.

2.1.3 Bactéries susceptibles d'avoir une action biodétériorante

Les bactéries sulfo-oxydantes (BSO), sulfato-réductrices (BSR) et thiosulfato-réductrices (BTR) sont toutes connues pour être impliquées dans la biodétérioration de matériaux cimentaires. Chacun de ces trois ensembles de bactéries présente une grande hétérogénéité sur les plans morphologiques et phylogéniques mais ses individus sont réunis par une propriété commune d'ordre métabolique.

➤ Bactéries sulfo-oxydantes

Les BSO sont des bactéries caractérisées par leur capacité à oxyder les composés soufrés inorganiques réduits (soufre élémentaire S^0 , sulfure d'hydrogène H_2S , thiosulfate $S_2O_3^{2-}$...). Les produits métaboliques résultant de cette oxydation sont principalement des sulfates [23] mais il peut également s'agir de l'acide sulfurique pouvant détériorer les matériaux cimentaires [24]. Au-delà de leur hétérogénéité phylogénique, les BSO présentent des comportements différents vis-à-vis de l'oxygène (certaines sont aérobies et d'autres anaérobies) et appartiennent à des types trophiques différents [23] : alors que certaines sont

chimiotrophes, d'autres sont phototrophes (comme les bactéries pourpres et vertes sulfureuses) et leur présence peut donc être favorisée dans les biofilms phototrophes.

➤ Bactéries sulfato-réductrices

Les BSR sont des bactéries anaérobies⁶. Elles sont caractérisées par la propriété commune de réduction des sulfates (SO_4^{2-}) en sulfures (S^{2-}) lors de leur métabolisme énergétique. Certaines sont aussi capables de réduire d'autres composés du soufre (SO_3^- , $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$, S) en sulfures voir même d'utiliser d'autres composés (comme les nitrates) comme accepteur d'électrons.

➤ Bactéries thiosulfato-réductrices

Les BTR sont également des bactéries anaérobies. Elles se caractérisent par leur capacité à réduire le thiosulfate ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) en sulfures tout en n'étant pas des BSR, c'est-à-dire qu'elles sont incapables de réduire les sulfates en sulfures [26].

D'une part, les BSR et les BTR métabolisent du sulfure d'hydrogène H_2S qui peut être utilisé comme nutriment par les BSO se trouvant dans le milieu pour produire l'acide sulfurique détériorant le béton. Ceci est notamment le cas dans les réseaux d'assainissement [24]. D'autre part, les métabolismes des BSR et des BTR peuvent produire de l'acide carbonique ou encore des acides organiques pouvant détériorer les matériaux cimentaires [26].

2.1.4 Paramètres influençant le développement des microorganismes

Le développement des microorganismes est influencé par leur environnement. Plusieurs facteurs physico-chimiques interviennent pour favoriser ou inhiber ce développement.

2.1.4.1 Paramètres chimiques

➤ Composition chimique

Le milieu est la source principale de nutriments pour les microorganismes. Il joue ainsi un rôle sélectif de par sa composition chimique en composés minéraux et organiques représentant les nutriments. Sa richesse ou sa pauvreté en une substance particulière favorise ou inhibe le développement des microorganismes dont les métabolismes nécessitent cette substance.

En dehors des nutriments, le milieu peut également contenir certains composés chimiques ayant un effet toxique sur certains microorganismes. La présence de ces composés inhibe donc le développement des microorganismes en question. Ceci est par exemple le cas des métaux lourds vis-à-vis des BSR dans les réseaux d'assainissement [26] ou encore des herbicides vis-à-vis des biofilms phototrophes en rivières [17].

➤ pH

⁶ Souvent considérées comme anaérobies strictes, des BSR survivent à des expositions à l'oxygène d'au moins plusieurs jours. Certaines d'entre elles (certaines souches de *Desulfovibrio*) sont même capables de respiration aérobie en réduisant l'oxygène en eau [25].

Généralement, chaque espèce a un pH optimal de croissance et peut se développer dans une gamme définie plus ou moins étendue autour de ce pH en dehors de laquelle l'espèce meurt ou voit sa croissance inhibée. Selon ces gammes, les microorganismes sont qualifiés de :

- Neutrophiles : pour des pH entre 6 et 8
- Acidophiles : pour des pH inférieurs à 6
- Alcalophiles : pour des pH supérieurs à 8

Le pH a également une incidence sur les équilibres chimiques dans le milieu modifiant ainsi les états stables d'éléments nutritifs, ce qui les rend plus ou moins assimilables par les microorganismes. L'exemple de l'hydrogène sulfuré en prédominance parmi les espèces soufrées dans les eaux usées des réseaux d'assainissement (pH légèrement acide) illustre bien cette influence [24].

➤ Oxygène

La présence ou l'absence d'oxygène dans le milieu a une incidence sur les microorganismes. Selon le rapport qu'ils ont avec l'oxygène O₂, les espèces se distinguent en quatre types :

- Aérobie stricte : l'espèce a besoin d'oxygène ;
- Aéro-anaérobie (aérobie facultative) : la présence d'oxygène est préférable mais n'est pas nécessaire ;
- Anaérobie stricte : la présence d'oxygène est létale pour l'espèce ;
- Anaérobie aérotoleérant : la présence d'oxygène n'est pas létale mais ne présente aucun avantage.

Les bactéries sulfato-réductrices BSR et thiosulfato-réductrices BTR sont anaérobies et leur développement a principalement lieu dans des milieux (ou niches) anoxiques. La présence de telles niches écologiques peut être favorisée au sein de biofilms (phototrophes) épais par l'installation d'un micro-gradient d'oxygène [17].

2.1.4.2 Paramètres physiques

➤ Humidité

L'humidité est l'un des facteurs les plus importants qui conditionnent le développement des microorganismes dans un milieu. Pour leur survie et leur croissance, l'eau est en effet un élément central de leurs métabolismes.

Le taux d'humidité influence ainsi la vitesse de développement des microorganismes et une longue exposition à la sécheresse provoque un stress de dessiccation pouvant mener à leur mort. La résistance à la dessiccation (durée des périodes de sécheresse supportée) varie d'une espèce à l'autre [27].

➤ Température

La vitesse des réactions métaboliques augmente avec la température accélérant ainsi la croissance jusqu'à une température optimale propre à chaque espèce au-delà de laquelle la croissance diminue. Chaque organisme possède également des températures minimales et maximales de développement. Une température plus basse peut arrêter sa croissance alors qu'une température plus élevée risque de l'endommager provoquant sa mort.

Les microorganismes qui se développent dans des milieux à des températures modérées (25 à 40°C) sont dits mésophiles, ceux qui se développent dans des milieux plus froids sont dits psychrophiles, alors que ceux qui se développent dans des milieux chauds sont dits thermophiles.

➤ Lumière

La lumière est un facteur déterminant dans le développement des microorganismes photosynthétiques puisqu'elle agit directement sur la réaction de photosynthèse. A faible intensité lumineuse, la vitesse de la photosynthèse est généralement proportionnelle à celle-ci jusqu'à atteindre un seuil de saturation. A partir de ce seuil, la vitesse de réaction est maximale et n'évolue plus jusqu'à un seuil d'inhibition au-delà duquel elle commence à décliner [28]. Ces seuils varient bien entendu en fonction des espèces. L'amplification de la photosynthèse se traduit naturellement par une croissance plus importante des organismes (biomasse) [17].

Par ailleurs, le spectre de la lumière est également déterminant pour la croissance puisque les pigments photosynthétiques ont des longueurs d'onde préférentielles pour l'absorption de la lumière. Ainsi, des lumières de spectres différents donnent différentes vitesses de photosynthèse et donc de croissance [29]. Il est à noter que chaque pigment possède son propre spectre d'absorption caractéristique.

En plus du spectre et de l'intensité, la durée d'exposition à la lumière a aussi son incidence sur la croissance. Dans les milieux naturels, ce paramètre est imposé par la succession du jour et de la nuit contrairement au cas des essais de laboratoire ou en photo-bioréacteur industriel. Dans ces derniers cas, un cycle jour-nuit artificiel est imposé avec une répartition à choisir pour les durées de la phase sombre et de la phase éclairée. Jacob-Lopes *et al.* [30] ont par exemple montré que la croissance augmente linéairement avec la durée de la phase de jour pour une culture de cyanobactérie *Aphanothece microscopica Nägeli*. Ils ont cependant noté une exception pour une durée de 12 h.

2.2 La bioréceptivité

Guillitte [31] a défini en 1995 la bioréceptivité comme étant « l'aptitude d'un matériau à être colonisé par un ou plusieurs organismes vivants sans nécessairement subir une détérioration ».

La bioréceptivité n'est pas une propriété intrinsèque d'un matériau, c'est l'interaction des 3M : Matériau, Microorganismes et Milieu qui la gouverne. Elle peut cependant être évaluée

pour différents matériaux à des fins comparatives en se plaçant dans des conditions similaires en termes de milieu et de microorganismes présents.

2.2.1 Influence du milieu – environnement

➤ Sur les microorganismes

L'influence du milieu comprend son incidence sur le développement et la croissance des microorganismes précédemment évoquée (§ 1.2.1.4). Ceci agit d'une part sur la croissance des colonies installées sur la surface, et influence d'autre part les organismes planctoniques en suspension dans le milieu. Le milieu conditionne en effet leur viabilité et leur concentration (nombre) et joue un rôle sélectif entre les espèces.

En plus de leur croissance, le milieu peut conditionner la morphologie cellulaire de certains microorganismes, citons par exemple l'augmentation de la largeur et de la longueur cellulaire de *K. flaccidum* à un pH de 8,5 par rapport à un pH neutre [32]. Cette morphologie (forme, taille) influence l'affinité des organismes par rapport au matériau, ce qui a un impact sur la bioréceptivité. La paroi cellulaire peut aussi être affectée. Celle-ci est déterminante puisqu'elle conditionne l'adhésion au substrat à travers ses propriétés (composition, charge, hydrophobicité, énergie de surface...).

Le milieu peut également avoir une incidence sur la production d'EPS par les microorganismes comme l'ont montré Trabelsi *et al.* [33] pour la cyanobactérie *Arthrospira platensis* en lien avec la température et l'intensité lumineuse. Les EPS jouent en effet un rôle primordial dans l'adhérence et le maintien des microorganismes sur la surface du matériau.

➤ Sur le matériau

Le milieu environnant est le responsable principal du vieillissement des matériaux cimentaires qui a généralement des conséquences sur leur bioréceptivité.

La carbonatation et la lixiviation induisent une baisse du pH sur la surface du matériau. La lixiviation conduit également à une augmentation de la porosité. Ces deux actions augmentent généralement la bioréceptivité. D'autres attaques et agressions comme les attaques sulfatiques, l'alcali-réaction ou le gel-dégel engendrent la fissuration et l'écaillage du matériau, ce qui modifie respectivement sa porosité et son état de surface (rugosité, énergie de surface...).

L'érosion due à l'écoulement d'eau ou le vent modifie aussi l'état de surface du matériau. Des particules organiques ou minérales peuvent également venir s'accrocher (ou précipiter) sur la surface modifiant ainsi son état.

➤ Influence directe

La température du milieu peut agir sur la bioréceptivité à travers les mécanismes d'adhésion entre microorganismes et matériau. La tension de surface d'un milieu liquide varie par exemple avec la température, ce qui influence le triple équilibre matériau-milieu-microorganisme et peut ainsi avoir une incidence sur la possibilité d'adhésion du microorganisme. Dans la même catégorie d'effet, les forces de Van der Waals varient aussi avec la température.

De plus, les conditions hydrodynamiques du milieu représentent un facteur déterminant pour la bioréceptivité. La disponibilité des nutriments (présents dans le milieu) pour les microorganismes adhérents sur la surface est très liée aux conditions hydrodynamiques. Les flux assurent le renouvellement des nutriments ainsi que le brassage et l'homogénéisation de leurs concentrations dans le milieu. Ceci influence leurs disponibilités pour les microorganismes, ce qui engendre des répercussions sur le développement de ces derniers. De plus, ces flux influencent les quantités et les distributions d'espèces gazeuses dissoutes dans l'eau.

L'assimilation des nutriments par les microorganismes adhérents sur la surface est par ailleurs fortement liée à la couche limite (interface entre le biofilm et l'eau avoisinante). Cette couche est d'autant plus fine que la vitesse de cisaillement au contact du biofilm est forte, résultant de vitesses de courant élevées. Une vitesse de courant importante pourrait ainsi engendrer une croissance plus rapide du biofilm.

L'hydrodynamique peut aussi entraîner des détachements partiels ou complets des biofilms. Des valeurs élevées de vitesse peuvent engendrer des détachements soit par des effets de cisaillement soit par des phénomènes d'abrasion dus à la présence de matières en suspension.

2.2.2 Influence des paramètres du matériau

Le matériau possède des caractéristiques propres qui influencent sa bioréceptivité. Les paramètres intrinsèques du matériau se distinguent selon leur nature en paramètres physiques (porosité, rugosité) et chimiques (pH, composition chimique). L'influence de la rugosité sera détaillée plus loin (§ 1.2.2.3).

2.2.2.1 Porosité

La porosité est un facteur déterminant dans la colonisation biologique des matériaux cimentaires. Plusieurs études ont permis de confirmer l'influence de ce paramètre sur la bioréceptivité de ces matériaux [34]–[38] ainsi que d'autres matériaux minéraux de construction comme les roches [39]–[42].

Ces différentes études ont globalement montré que la bioréceptivité des matériaux augmente avec leur porosité. Ce constat s'explique principalement par l'influence de la porosité sur l'absorption et la rétention de l'eau par le matériau (réservoir d'humidité), ce qui conditionne son état d'humidité en phase sèche (sans contact avec l'eau), déterminant pour le développement des microorganismes. De plus, certaines études ont montré que l'influence de la porosité sur la bioréceptivité est plus liée à la structure du réseau poreux qu'à la valeur

totale de porosité accessible à l'eau. Cette structure gouverne en effet l'absorption du matériau et son équilibre hydrique. Miller *et al.* [41] ont par exemple montré que le développement de microorganismes phototrophes a une bien meilleure corrélation au coefficient de capillarité qu'à la porosité ouverte ou encore la perméabilité à la vapeur d'eau du matériau. L'étude d'Ohshima *et al.* [35] a établi un lien entre la colonisation par les algues et l'équilibre hydrique de la structure poreuse alors que Dubosc [43] a mis en évidence l'influence de la taille des pores sur cette colonisation. L'action de la porosité comme « réservoir d'humidité » semble être en accord avec les observations de Tran [32] qui n'ont montré aucune relation entre la porosité totale des mortiers étudiés et leur degré de colonisation par des algues. Ceci a été expliqué par une humidité relative élevée dans l'enceinte, avec une quantité toujours suffisante et non limitante d'eau dans l'ensemble des échantillons de différentes porosités.

Ce mode d'action de la porosité (réservoir d'humidité) fait que, pour les structures ou parties de structures constamment immergées dans l'eau (humidité toujours à 100%), la porosité n'a pas la même influence. Des études sur l'influence de la porosité sur la biocolonisation dans de telles conditions semblent être absentes dans la littérature.

En dehors de son impact sur les équilibres hydriques dans le matériau, la porosité – et spécialement celle de surface – a également une incidence sur la rugosité du matériau ainsi que sa tension de surface [43], ce qui influence indirectement sa bioréceptivité [34].

2.2.2.2 Paramètres chimiques

➤ pH

Le pH d'un matériau cimentaire n'est autre que le pH de sa solution interstitielle. Les microorganismes présents à la surface du matériau peuvent plus ou moins se développer en fonction de ce pH et de leur caractère neutrophile, acidophile ou alcalophile. Leur activité métabolique s'en trouve affectée ce qui influence leur sécrétion d'EPS modifiant leur adhérence ainsi que leur croissance. Plusieurs études sur les roches [44] ont montré une colonisation phototrophe plus rapide des matériaux à pH plus bas. Des études sur les matériaux cimentaires ont également montré que la baisse de pH due à la carbonatation accélère la colonisation phototrophe [32], [45].

➤ Composition chimique

La composition chimique et minéralogique des matériaux cimentaire et autres roches est très largement évoquée dans la littérature comme étant un paramètre déterminant pour leur bioréceptivité [31], [32], [43], [45], [46]. Selon plusieurs études, Cette composition influe principalement sur le type et la diversité des microorganismes colonisateurs.

Le matériau peut apporter, de par sa composition chimique, des nutriments pour les microorganismes favorisant ainsi leur développement [43]. Ribas Silva [47] indique par

exemple que la silice peut constituer un nutriment pour certaines algues (les diatomées). De plus, la présence de certaines substances comme certains métaux lourds peut inhiber le développement des microorganismes [43]. Ce type d'influence sera par la suite désigné comme « influence directe » de la composition chimique (Figure I.10).

D'autre part, la composition chimique et minéralogique des ciments a une incidence sur l'ensemble des autres paramètres du matériau (porosité, rugosité, pH, tension de surface...) qui influencent eux-mêmes sa bioréceptivité. Ce type d'influence sera par la suite désigné comme « influence indirecte » de la composition chimique (Figure I.10).

Dans la littérature, l'influence de la composition chimique est souvent évoquée sans précisions sur sa nature et ces mécanismes. Ceci s'explique par la difficulté de dissociation entre l'influence directe d'une part, et l'influence indirecte à travers les différents autres paramètres d'autre part [43], [46].

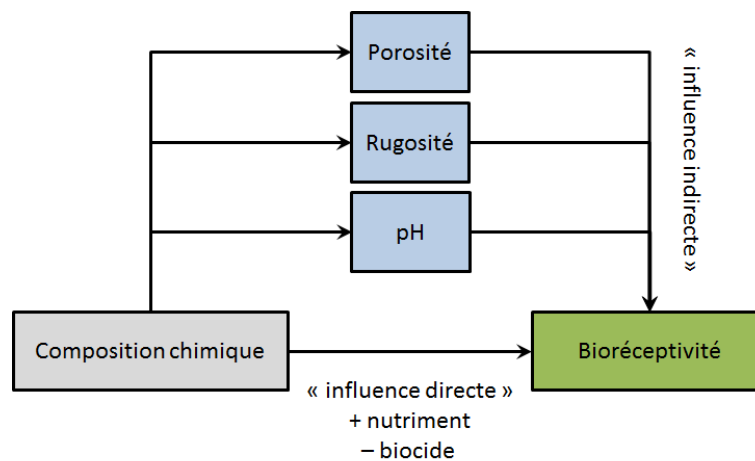


Figure I.10 : influence de la composition chimique sur la bioréceptivité.

2.2.3 Influence de la rugosité – topographie de surface

2.2.3.1 Roches et matériaux cimentaires

La rugosité – ou la topographie de surface – des matériaux est l'un des principaux paramètres physiques influençant leur bioréceptivité. En ce qui concerne les matériaux cimentaires ou encore les roches naturelles, plusieurs études [32], [37], [39], [41]–[43] ont permis d'établir cette influence qui se traduit par une colonisation phototrophe plus importante et plus rapide des surfaces rugueuses, dans différentes conditions environnementales. La rugosité se traduisant par des aspérités et des irrégularités sur la surface du matériau, ces irrégularités peuvent en effet former des sites d'ancrage et des micro-refuges pour l'attachement et l'installation de microorganismes [44], ce qui favorise ainsi la colonisation. Ces micro-refuges pourraient notamment protéger les microorganismes contre les forces hydrodynamiques ayant tendance à les arracher surtout lors de l'adhésion primaire qui est très fragile [44], [48], [49].

Dans la littérature traitant de la biocolonisation des roches et/ou des matériaux cimentaires, les auteurs ont souvent utilisé le paramètre 2D d'amplitude R_a pour évaluer la rugosité des matériaux et étudier son influence sur leur bioréceptivité [15], [42]. Les travaux de Tran *et al.* [32], [50], [51] ont montré que la colonisation de mortiers par une algue lors d'un essai de ruissellement est favorisée par l'augmentation de R_a . Une corrélation linéaire a été établie sur un domaine mais des exceptions ont été enregistrées. Tiano *et al.* [52] ont trouvé une bonne corrélation linéaire entre colonisation de roches par des algues et la rugosité R_a ce qui est également le cas pour Miller *et al.* [41].

Ces derniers auteurs [41] sont par ailleurs parmi les rares à avoir étudié d'autres paramètres de rugosité. Il s'agit en l'occurrence du paramètre R_z qui a également donné une bonne corrélation avec la colonisation de roches calcaires et siliceuses par un biofilm phototrophe. Cependant, comme le R_a , le paramètre R_z est également un paramètre d'amplitude et les deux ne décrivent qu'un seul aspect de la rugosité ce qui laisse sa caractérisation incomplète. Une meilleure compréhension du rôle de la rugosité dans la bioréceptivité des matériaux cimentaires nécessite donc l'exploration d'autres paramètres et notamment des paramètres de natures différentes et complémentaires comme ceux d'espacement ou hybrides. Les paramètres 3D de surface qui apportent par ailleurs une description de la surface plus précise que les paramètres 2D issus de profil.

2.2.3.2 Biocolonisation et biomatériaux

S'il existe d'autres études dans des domaines plus proches des travaux de la thèse (comme l'encrassement en milieu marin évoqué au paragraphe suivant), celles-ci sont principalement basées sur des surfaces modèles artificiellement texturées, ce qui n'est pas le cas des surfaces cimentaires. Ces études ne font que très peu intervenir les paramètres quantitatifs de rugosité applicables à toutes les surfaces « naturelles » non texturées. Malgré les différences de matériaux et de types de cellules/organismes étudiés, l'intérêt accordé aux travaux sur la bio-intégration de biomatériaux est donc justifié par leur approche basée sur l'étude de l'influence des paramètres de rugosité, qui est ici envisagée.

Dans le cadre de l'étude d'intégration des biomatériaux dans les tissus biologiques osseux, Anselme *et al.* [53] ont analysé l'influence de la rugosité de substrats métalliques orthopédiques (alliage TA6V) sur l'adhésion et la colonisation par des ostéoblastes humains. La rugosité des substrats a été caractérisée à travers une palette de 101 paramètres différents. Parmi ces paramètres, la dimension fractale ainsi que la surface développée (similaire au paramètre S_{dr} définie auparavant) ont montré un intérêt particulier. Ces deux paramètres, hybrides, ont en effet été statistiquement corrélés respectivement à la colonisation (nombre de cellules par cm^2) et à l'index de détachement⁷ inversement proportionnel à l'adhésion des cellules. Deux modèles empiriques ont été établis pour décrire l'évolution de la colonisation et de l'adhésion en fonction de ces deux paramètres et du temps (Figure I.11). Selon ces deux

⁷ L'index de détachement mesure le détachement des cellules sous l'effet d'un essai de détachement enzymatique après un certain temps d'incubation sur le substrat.

modèles, la colonisation diminue avec l'augmentation de la dimension fractale et l'adhésion diminue (l'index de détachement augmente) avec l'augmentation de la surface développée (Figure I.11). Les auteurs proposent une interprétation de ces résultats reposant sur la notion d'aire de contact entre les cellules et la surface qui diminuerait avec l'augmentation de la dimension fractale et de la surface développée donnant lieu à une adhésion et une colonisation plus faible.

D'autres travaux de la même équipe ont abouti à la définition d'un nouveau paramètre de rugosité appelé « ordre » [54] représentant plutôt l'aspect latéral de la rugosité (espacement, fréquence). Ce paramètre a été bien corrélé (négativement⁸) à la colonisation et notamment la force d'adhésion [55] qui sont également liés à l'amplitude de la rugosité qui peut être représentée par R_z [56]. Le paramètre R_z leur a été positivement corrélé⁸ et les auteurs ont conclu que les discontinuités de la surface (pics, creux) doivent atteindre un seuil en termes d'amplitude et de fréquence pour véritablement favoriser la colonisation [56]. De plus, d'une manière plus générale, ils ont montré que les cellules ostéoblastes sont plus sensibles à la morphologie et à l'organisation de la rugosité (donc aux paramètres d'espacement, de fréquence) qu'à son amplitude [55]–[57].

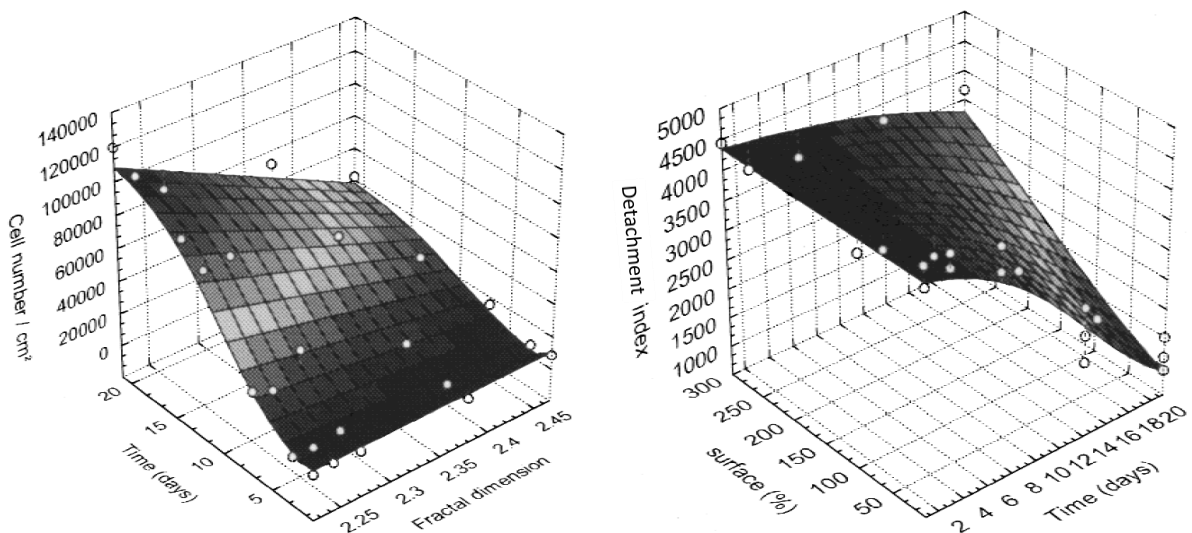


Figure I.11 : colonisation et indice de détachement des cellules d'ostéoblastes en fonction du temps, de la dimension fractale et de la surface développée [53].

Ces travaux ont également souligné l'importance de l'échelle à laquelle est observée la rugosité par rapport aux dimensions des cellules colonisatrices. En effet, lorsque la rugosité est considérée en-dessous de l'échelle de la taille des cellules, celles-ci « préfèrent » une surface lisse. Au contraire, quand la rugosité est considérée au-dessus de cette échelle, les

⁸ Deux variables sont dites négativement corrélées quand l'une est une fonction affine décroissante de l'autre ce qui correspond à un coefficient de corrélation linéaire négatif. Quand l'une des variables est une fonction affine croissante de l'autre, elle sont dites positivement corrélées (coefficient de corrélation positif).

cellules « préfèrent » une topographie rugueuse formée par de nombreuses cavités (nids : « *bowl-like nests* ») qui favorisent leur adhésion [56].

Afin de mieux comprendre l'influence de la topographie de surface et d'élaborer des matériaux assurant une meilleure bio-intégration, plusieurs études ont également été menées sur des surfaces modèles micro-texturées. Zinger *et al.* [58] ont travaillé sur des surfaces de titane micro-texturées par des cavités hémisphériques de diamètres 10, 30 et 100 μm en étudiant leur colonisation par des cellules ostéoblastiques. Ils ont montré que les cellules dont la taille est d'environ 30 μm se trouvent de préférence à l'intérieur des cavités ayant des diamètres similaires ou supérieurs à leur taille (30 ou 100 μm) alors qu'elles ne reconnaissent pas celles de dimensions inférieures (10 μm de diamètre). Ce résultat confirme que la rugosité à une échelle latérale supérieure ou égale aux dimensions de ce type de cellules favorise la colonisation en fournissant des cavités « nids » pour celles-ci.

2.2.3.3 Encrassement en milieu marin

Le recours à des surfaces micro voir nano texturées avec des motifs (sillons, crêtes, trous, ronds, pics ...) de géométries contrôlées – dont certaines sont bio-inspirées ou biomimétiques [59], [60] – représente une des grandes voies explorées pour lutter contre la biocolonisation en milieu marin [49], [61]. Ces travaux traitent par ailleurs de différents types d'organismes colonisateurs tel que des bactéries [61]–[63], des algues [49], [64], des spores algales [48], [49], [59]... Les matériaux étudiés sont principalement des polymères et des matériaux métalliques.

Les résultats de ces différents travaux s'accordent sur l'importance de la forme, des dimensions et de l'espacement des motifs formant les textures en lien avec la forme et les dimensions des organismes colonisateurs. L'influence des caractéristiques latérales de ces textures (largeur, espacement) est par ailleurs plus importante que celle des caractéristiques d'amplitudes (hauteur, profondeur). Ces conclusions sont en accord avec celles des travaux présentés sur la bio-intégration des biomatériaux.

2.2.3.4 Modélisation

Plusieurs modèles empiriques ont été proposés afin de corréler les caractéristiques topographiques des surfaces à leur encrassement par des organismes biologiques. Les principaux modèles sont la « théorie du point d'attachement » (*Attachment point theory*) [64], [65], le modèle ERI (*Engineered Roughness Index*) [59], [66] et le modèle SEA (*Surface Energetic Attachment*) [67]. Ces modèles peuvent apporter une aide à la compréhension des mécanismes d'adhésion des microorganismes aux surfaces et de prédire ainsi leur encrassement. Ils ont notamment été testés pour la colonisation de surfaces polymères microtexturées en milieu marin par différents types d'algues et spores algales, mais également par certaines bactéries marines [67].

La « théorie du point d'attachement » a été introduite par Scardino *et al.* [64] lors de travaux sur la colonisation de surfaces de polymères par des diatomées. Les points d'attachement sont

simplement les points de contact entre l'organisme et la surface (Figure I.12). Le modèle suggère que l'adhésion des organismes à la surface et la puissance de cette adhésion augmentent avec le nombre de points d'attache­ments disponibles.

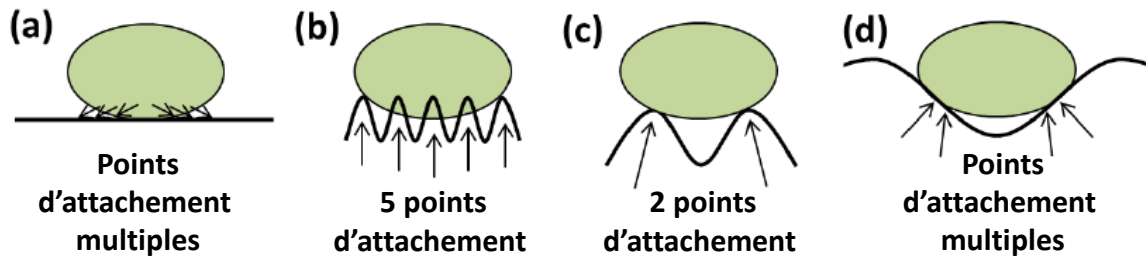


Figure I.12 : présentation schématique des points d'attache­ment sur des topographies de différentes longueurs d'onde (espacements). (a) points d'attache­ment multiples sur une surface lisse – (b) et (c) taille de l'organisme plus grande que l'espacement de la microstructure : diminution des points d'attache­ment avec l'augmentation de l'espacement – (d) points d'attache­ment multiples quand l'organisme, de taille inférieure, peut complètement s'introduire dans le creux de la microstructure [49].

La validité de cette théorie a été expérimentalement testée avec succès sur plusieurs espèces principalement de diatomées et autres algues par Scardino *et al.* [64], [65] ainsi que dans d'autres travaux [49] : le taux de colonisation a été positivement corrélé au nombre de points d'attache­ment disponibles. Cette théorie permet d'expliquer le lien abondamment reporté dans la littérature entre la colonisation et les tailles relatives des organismes et de la microstructure de surface (Figure I.12). Son application à d'autres espèces – notamment les spores non motiles de l'algue rouge *Centroceras clavulatum* [65], a cependant montré quelques limites.

Le modèle ERI repose sur le calcul d'un nouveau paramètre adimensionnel de rugosité noté *ERI* (*Engineered Roughness Index*). Ce paramètre a été défini par Schumacher *et al.* [59] puis redéfini par Long *et al.* [66] (*ERI_{II}*). La deuxième version fait intervenir le facteur de rugosité de Wenzel⁹ r_W , la fraction de surface basse φ_S et le nombre de motifs distincts n :

$$ERI_{II} = \frac{r_W \cdot n}{1 - \varphi_S} \quad (I.18)$$

Comme son nom et sa définition l'indiquent, ce paramètre est réservé aux surfaces artificielles structurées. Il a été négativement corrélé à l'adhésion de spores sur la surface [59], [66] mais d'autres résultats [68] vont à son encontre et montrent que l'adhésion des spores de l'algue *Ulva linza* est plutôt directement corrélée (positivement) au facteur de rugosité de Wenzel r_W (ou encore au ratio de surface développée S_{dr}).

⁹ Facteur de rugosité défini dans le cadre de la loi de Wenzel sur l'angle de contact apparent d'un fluide sur un substrat rugueux. Il est défini par $r_W = \frac{\text{surface réelle}}{\text{surface apparente}}$, la surface apparente étant la surface créée par la projection de la surface réelle sur un plan. Il est de ce fait équivalent au paramètre S_{dr} auparavant présenté.

Enfin, plus récemment, le modèle SEA (*Surface Energetic Attachment*) a été introduit par Decker *et al.* [67] en combinant à la fois la « théorie du point d'attachement » et le modèle ERI. Des résultats probants, non toujours prédictibles par les deux modèles séparés, ont ainsi été obtenus en confrontation à des données expérimentales couvrant plusieurs microorganismes (algues, spores et bactéries) en milieu marin.

Bien que contribuant à améliorer la compréhension des mécanismes d'adhésion des microorganismes aux surfaces en fonction de leurs topographies, ces différents modèles restent destinés aux surfaces artificielles microstructurées.

2.2.3.5 Rôle des aspérités et des conditions hydrodynamiques

L'effet de la rugosité sur l'encrassement biologique des surfaces est le plus souvent expliqué par la présence d'aspérités favorisant l'adhésion des microorganismes en représentant des points d'attachement/ancrage [44], [50]. Cette explication peut s'avérer en cohérence avec la « théorie du point d'attachement » : les aspérités peuvent en effet fournir des points d'attachement supplémentaires (latéraux, Figure I.13(b)) par rapport à une surface lisse (Figure I.13(a)) renforçant ainsi l'adhésion des microorganismes.

Néanmoins la présence d'aspérités n'est pas systématiquement favorable à la biocolonisation. Des aspérités relativement proches, à savoir avec un espacement inférieur à la taille des microorganismes, ont plutôt un effet inverse puisqu'elles réduisent les points d'attachement disponibles (Figure I.13(c)) et défavorisent ainsi l'adhésion par rapport à une surface parfaitement lisse (Figure I.13(a)). Des surfaces lisses favorisant l'adhésion par rapport aux surfaces rugueuses sont en effet fréquemment observées dans la littérature. C'est par exemple le cas de Xiao [49] travaillant sur les diatomées *Navicula incerta* (Figure I.14(a-b)) ou encore de Graham *et al.* [69] sur les bactéries *Escherichia coli*.

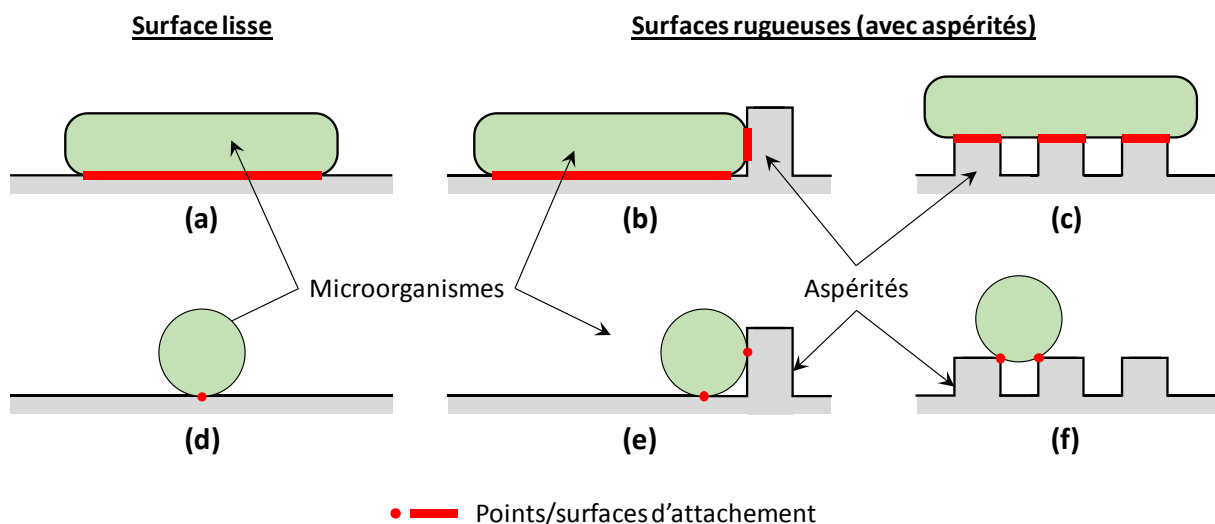


Figure I.13 : influence des aspérités sur les points d'attachement.

En plus de leur taille, la forme des microorganismes – et aussi celle des aspérités – a également son influence. Ainsi, des organismes de forme ronde (sphérique) peuvent voir leur adhésion

favorisée par la présence d'aspérités quel que soit leur espacement (même s'il est inférieur à la taille des organismes) (Figure I.13(d-e-f)). Une surface lisse représente pour ces organismes le minimum de points d'attachement possibles (un seul : Figure I.13(d)). Xiao [49] a observé par exemple une adhésion minimale des spores sphériques de l'algue *Ulva linza* (Figure I.14(c-d)) sur les surfaces lisses, ce qui pourrait donc s'expliquer par la « théorie du point d'attachement » étant donnée leur forme.

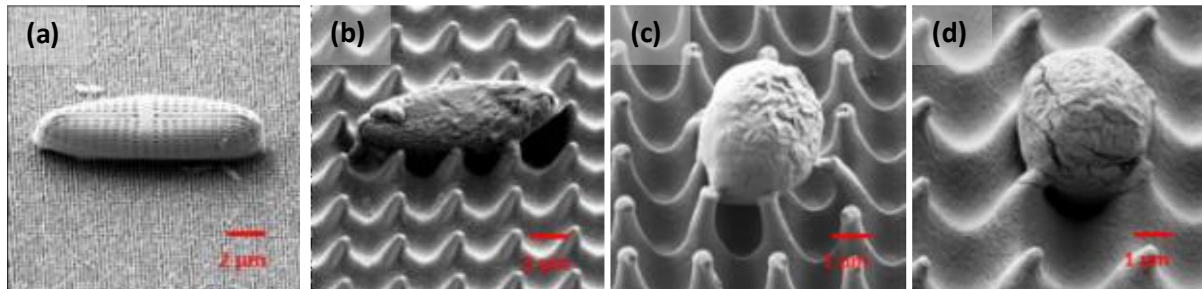


Figure I.14 : diatomées *Navicula incerta* (a-b) et spores de l'algue *Ulva linza* (c-d) sur des surfaces nano/micro texturées [49].

Le caractère favorable des aspérités, et plus généralement de la rugosité, pour l'adhésion des microorganismes peut être plus ou moins amplifié par les conditions hydrodynamiques du milieu environnant. Cette synergie entre rugosité et conditions dynamiques est abordée avec plus de détails dans la suite de cette partie.

L'adhésion des microorganismes à la surface est la première étape de biocolonisation et de formation des biofilms. Pour un microorganisme, cette adhésion ne se résume pas au fait qu'il repose sur la surface par simple effet de gravité. Elle suppose en plus qu'il y ait un minimum de résistance aux efforts tendant à le détacher de la surface. Pour cette raison, quand il s'agit d'essais de biocolonisation en milieu statique, et avant de quantifier les organismes adhérents, la surface est généralement soumise à une procédure (comme un rinçage) visant à enlever les organismes non (ou peu) adhérent.

Dans le cadre d'un essai en milieu statique, les microorganismes au contact de la surface connaissent donc une « trêve »¹⁰ tout au long de l'essai pendant laquelle ils peuvent renforcer leur adhésion à travers d'autres mécanismes (comme la sécrétion d'EPS par activité métabolique) au-delà de la surface d'attachement assurant leur adhésion primaire.

Par contre, en conditions de milieux dynamiques, comme c'est le cas réellement dans les rivières, les microorganismes ne connaissent pas de « trêve » et sont constamment soumis aux flux hydrodynamiques qui tendent à les détacher de la surface du substrat. De ce fait, pour adhérer durablement sur la surface, la force/énergie d'adhésion primaire doit être suffisante pour résister aux flux hydrodynamiques. Cette énergie étant liée à la surface d'attachement

¹⁰ Cette « trêve » consiste en l'absence de forces tendant à détacher/arracher le microorganisme de la surface.

(considérée proportionnelle par Decker *et al.* [67]), l'étendue de cette surface gouverne l'adhésion des microorganismes.

Etant donné ces considérations, la surface (ou nombre de points) d'attachement semble jouer un rôle plus important dans les conditions de milieux dynamiques en comparaison avec les conditions statiques. L'influence des aspérités, et de la topographie/rugosité en général, est donc amplifiée par l'importance des flux hydrodynamiques et des forces de cisaillement qu'ils engendrent.

Au-delà de cet aspect, les aspérités (et les cavités) de la surface peuvent jouer un autre rôle en régimes dynamiques. Il s'agit d'offrir des micro-refuges aux microorganismes. Ces refuges protègent les organismes s'y trouvant des flux hydrodynamiques (Figure I.15) et donc des forces de cisaillement qui tendent à les détacher [44], [48], [49], [70]. A défaut d'être éliminées, ces forces peuvent être atténuées favorisant ainsi l'adhésion durable des organismes.

Cet aspect est bien distinct de l'influence qu'ont les aspérités sur la surface d'attachement. Alors que l'augmentation de la surface d'attachement accroît la résistance aux forces détachantes sans forcément les atténuer (Figure I.15(a-b)), l'effet de refuge atténue ces forces sans forcément y augmenter la résistance (Figure I.15(c-d)). Les deux effets peuvent être cumulés ((Figure I.15(a-c)).

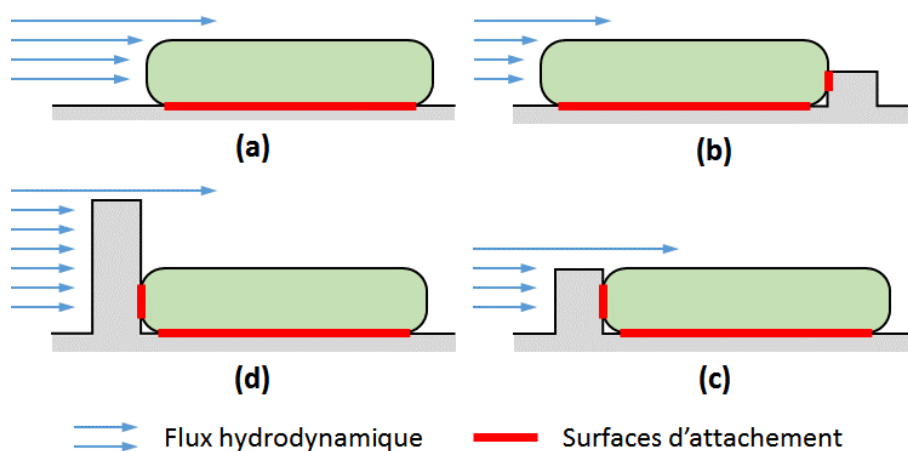


Figure I.15 : effet de micro-refuge des aspérités.

La hauteur (respectivement profondeur) des aspérités (respectivement cavités), et d'une façon plus globale l'amplitude de la rugosité est un paramètre qui intervient dans les deux effets ci-dessus présentés. Son augmentation peut d'une part augmenter la surface d'attachement (Figure I.15(b-c)) et de l'autre part amplifier l'effet de refuge (Figure I.15(c-d)). Ces augmentations ne sont cependant pas indéfinies. La surface d'attachement reste constante à partir d'un certain seuil (Figure I.15(c-d)) et l'effet de refuge ne devrait plus évoluer significativement au-delà d'un deuxième seuil. Cet effet de l'amplitude semble être en cohérence avec le résultat de Bigerelle *et al.* [56] montrant qu'un plateau est atteint dans

l'évolution de la vitesse de colonisation avec le paramètre d'amplitude R_z . Il est tout de même à noter que l'effet de refuge est très certainement lié à d'autres paramètres (en plus de l'amplitude) qui gouvernent la nature des écoulements dont des paramètres d'espacement. Cela est appuyé par les travaux de Granhag *et al.* [48] sur le détachement de spores algales de surfaces polymères microstructurées.

La synergie entre rugosité et conditions hydrodynamiques se manifeste par ailleurs dans d'autres aspects au-delà de l'adhésion : la rugosité augmente les transports convectifs vers la surface et cela concerne notamment les microorganismes et les nutriments, ce qui favorise l'encrassement, comme présenté par Characklis *et al.* pour différentes conditions environnementales [70].

2.2.4 Modèle cinétique de biocolonisation (taux de recouvrement)

Tran *et al.* [71] ont proposé un modèle afin de décrire l'évolution au cours du temps de la colonisation de matériaux cimentaires en termes de taux de recouvrement de surface. Ce modèle repose sur une loi d'Avrami utilisée pour décrire la cinétique des transformations de phases allotropiques dans les solides. Cette loi étant basée sur les processus de germination et de croissance de ces germes, une analogie est établie avec la colonisation d'une surface par des microorganismes. L'accrochage des microorganismes sur la surface est en effet assimilé à la germination et la croissance des colonies sur la surface, qui est vue comme la croissance des germes.

L'accrochage est décrit par une vitesse spécifique d'accrochage à la surface v , définie comme le nombre de colonies (ou de spots) algales apparaissant à la surface par unité de temps :

$$v = \frac{d\gamma}{dt} = k_g(t - t_l)^q \quad (1.19)$$

où :

γ est le nombre de colonies algales à l'instant t par unité de surface (Spot/ μm^2),

k_g est une constante de la vitesse d'accrochage (Spot/ μm^2 jour $^{q+1}$),

t_l est un temps de latence (jour) et q est un entier représentant l'ordre de la loi de puissance.

La croissance d'une colonie (germe) est décrite par l'équation suivante :

$$S_g(t, \theta) = k_c^2(t - \theta)^2 \quad (1.20)$$

où :

$S_g(t, \theta)$ est la surface couverte à l'instant t par une colonie apparaissant (accrochage) à l'instant θ (μm^2).

k_c est une constante de la vitesse de croissance des colonies ($\mu\text{m}/\text{jour}$).

Le modèle est décrit par l'expression suivante du taux de recouvrement de la surface à l'instant t (en %) :

$$R(t) = 1 - e^{-K(t-t_i)^n} \quad (1.21)$$

où n est l'exposant d'Avrami (lié à l'exposant q introduit dans l'équation 1.19) et K (jour⁻ⁿ) est la constante globale de la vitesse de colonisation donnés par :

$$n = q + 3 \quad (1.22)$$

$$K = Ak_g k_c^2 \quad (1.23)$$

$$A = \frac{2}{(q + 1)(q + 2)(q + 3)} \quad (1.24)$$

2.2.5 Essais de biocolonisation phototrophe

La bioréceptivité et la biodétérioration des matériaux de construction (roches naturelles et matériaux cimentaires) ont fait l'objet de nombreuses études rapportées dans la littérature. Ces études ont souvent été réalisées en laboratoire. Ces phénomènes biologiques ayant une cinétique relativement lente, des essais accélérés ont en effet été mis en place afin de pallier les problèmes de délais d'étude. Ces essais ont pour objectif de simuler la réaction se déroulant en milieu naturel, tout en offrant des conditions optimales (nutriments, température, humidité, luminosité...) permettant d'accélérer les processus biologiques. Plusieurs essais relatifs à la colonisation phototrophe et des détails sur leurs procédures sont reportés dans le Tableau I.1.

Les matériaux cimentaires étudiés avec ce type d'essais sont principalement des mortiers et dans une moindre mesure des bétons [72]. Les pâtes de ciment, abordées dans cette thèse, ne semblent pas avoir fait l'objet d'études antérieures.

Dans la majorité des essais, les matériaux cimentaires sont soumis à des procédures de vieillissement accéléré à savoir de la carbonatation et/ou de la lixiviation. Ce vieillissement abaisse notamment le pH initialement alcalin de ces matériaux et accélère ainsi leur colonisation. Cela a été confirmé par plusieurs des essais cités au Tableau I.1 qui ont comparé les colonisations de matériaux vieillis et non vieillis. Malgré sa cinétique plus lente, une colonisation importante des matériaux non vieillis a souvent été atteinte dans les durées de ces essais variant globalement de quelques semaines à quelques mois.

En termes de microorganismes, dans la grande majorité des études, une seule espèce isolée d'algues ou de cyanobactéries est utilisée et quelques essais [34], [37], [73] ont été réalisés avec des mélanges artificiels d'un nombre réduit d'espèces. Les biofilms phototrophes naturels sont cependant formés de communautés microbiennes complexes contenant à la fois différents types de microorganismes (algues, cyanobactéries, bactéries...) et différentes espèces au sein de chaque type [17]. De ce fait, s'ils permettent d'étudier efficacement certains aspects et de mieux contrôler les conditions expérimentales, les essais effectués avec un seul type/espèce (ou un ensemble réduit sélectionné) ne simulent pas l'encrassement naturel [44].

Tableau I.1 : essais de biocolonisation en laboratoire par microorganismes phototrophes.

N°	Organismes / Inoculum	Echantillons			Inoculation	Milieu	Incubation				Conditions hydro-dynamiques	Réf.
		Nature, forme	Viellissement / traitements	Stérilisation			Eclairage	T (°C)	HR (%)	Durée		
Essais sur des matériaux de construction : roches et matériaux cimentaires												
1	Algues vertes : <i>Chlorella Chlorhormidium</i> Cyanobactérie : <i>Chroococciopsis</i>	Mortiers 5x5x1 cm	-Carbonatation complète : 50% air, 50% CO ₂ , 60-70% HR, 1-3 mois -Lixiviation : Eau déminéralisée 7j chang. eau 1/j	Non évoquée	En surface (séparées)	BG11	16h-8h j-n	21-23	80-95	60 jours	- Statique (capillarité) -Brumisation	[38], [73]
2					Dans le milieu (mélange)	BG11	12h-12h j-n 1600±200 lux (OSRAM daylight)	21-25	80-95	60 jours	Dynamique ruissellement 3 et 1h/j de	[43]
3	Algues et cyanobactéries	Mortiers 20x8x1 cm	Carbonatation : 3x (5j sous eau + 5j séchage 23°C, 50% HR)	Non	Dans le milieu	Bold de base	12h-12h j-n 25±3 µmol.m ⁻² .s ⁻¹ (OSRAM CoolWhite)	23	50	30-120 jours	Dynamique ruissellement 90min/12h	[37], [74]
4	Algues vertes : <i>Chlorella vulgaris var. viridis chodat</i>	Bétons (couche extérieure) 16x8x1 cm	Carbonatation : 10% CO ₂ , 70% HR, 20°C, 3 semaines	Non évoquée	Dans le milieu	Eau minérale + Walne concentré + solution vitamines	12h-12h j-n 800±84 lux 524±62 lux (Sylvania GroLux)	19,5-21,5	86-93	12 semaines	Dynamique ruissellement 90min/12h	[72]
5		Mortiers 8x8x2 cm	Carbonatation : 100% CO ₂ , 65% HR, 1atm, 3 semaines					22 -25	82-90	10-20 semaines		[15]
6	Algue verte : <i>Klebsormidium flaccidum</i>	Mortiers 20x8x1 cm	Carbonatation : 65% HR, 20°C, 36j	Non évoquée	Dans le milieu	Bold de base	12h-12h j-n (OSRAM Fluora)	24-30	80-100	-	Dynamique ruissellement 90min/12h	[32], [50], [71]
7	Biofilm phototrophe naturel	Mortiers 10x10x5mm	Hydrofuges et biocides	Non évoquée	En surface	BG11	Lumière du jour	Ambiante	Cste	15 mois	Statique	[75]
8	Mélange d'algues, cyanobactéries et mousses	Mortier, roches, briques	Non	Non évoquée	Dans le milieu	Eau du robinet enrichie	16h-8h j-n	25-30	80-90	6-9 mois	Dynamique ruissellement 15min/2h	[34]
9	Cyanobactéries : <i>Nostoc</i> PCC 9025, <i>Oscillatoria</i> PCC 9014, <i>Scytonema</i> CCC 9801	Roches granitiques 40x40x5 mm	Non	Non évoquée	En surface	BG11	12h-12h j-n 800 lux	25	95	65 jours	Statique	[39]
10	Algues : <i>Chlorella vulgaris</i> Cyanobactéries : <i>Oscillatoria laetevirens</i>	Mortier	Non	-	En surface	-	-	-	Cste	-	Statique (capillarité) & Brumisation	[35]

N°	Organismes	Echantillons			Inoculation	Milieu	Incubation				Conditions hydro-dynamique	Réf.
		Nature, forme	Vieillissements / Traitements	Stérilisation			Eclairage	T (°C)	HR (%)	Durée		
11	Algue verte : <i>Stichococcus bacillaris</i> Cyanobactérie : <i>Gloeocapsa alpina</i>	Roches calcaires et siliceuses 4,4∅x1 cm 4x1x4 cm 4,4∅x2 cm	Non	Non évoquée	En surface	-	Lumière du jour	20±2	-	4 mois	Statique	[40]
12	Biofilm phototrophe naturel			Par autoclave	Dans le milieu	BG11		22±2		3 mois		
13				En surface	12h-12h j-n 1200 lux (OSRAM Fluora)		20±2	Statique	[41], [77], [78]			
14	Algue verte : <i>Apatococcus</i> B4 cyanobactérie : <i>Lyngbya</i> B2	Roches calcaires	Non	Non évoquée	En surface	BG11	Continu 50 µmol.m ⁻² .s ⁻¹	28	-	1 mois	Statique	[42]
15	Algue verte : <i>Pleurococcus</i> CVB4 Cyanobactérie : <i>Lyngbya</i> CCB2	Roches calcaires et siliceuses, briques	Non	Non évoquée	En surface	BG11 et Kolkwit	100 µE.m ⁻² .s ⁻¹	30	-	28 jours	Statique	[52]
Autres essais : Etudes écologiques des biofilms phototrophes												
16	Biofilm phototrophe naturel	Plaques de polyéthylène 100x50x5 mm	-	Nettoyage détergent + rinçage à l'eau	Dans le milieu	Eau du robinet enrichie (N, P, S)	16h-8h j-n 180±3 µmol.m ⁻² .s ⁻¹	16-23	Eau : 100	7 semaines	Dynamique : bioréacteur annulaire rotatif	[17], [79]
17	Eau de rivière	Plaques de polycarbonate	-	-	Dans le milieu	Eau de rivière	-	17±2	Eau : 100	84 jours 24 mois	Dynamique : bioréacteur annulaire rotatif	[80]

Surtout, ils ne prennent pas en compte l'existence de phénomènes de synergie et de concurrence entre les microorganismes, qui gouvernent le comportement des biofilms.

Très peu d'études ont utilisé des biofilms naturels comme source de microorganismes pour inoculer les essais [75], [76]. Les biofilms sont recueillis *in situ* sur la surface des murs/monuments et une culture liquide est ensuite préparée à partir de ces biofilms et utilisée pour les essais. Cette démarche présente l'avantage de ne pas être d'office sélective puisque l'ensemble des organismes colonisateurs dans la nature est introduit dans l'essai. Il est néanmoins à noter que les conditions de l'essai (chimie du milieu, température, luminosité...) peuvent elles-mêmes s'avérer sélectives en favorisant certains organismes par rapport à d'autres voire même en inhibant certains. Cet aspect est inévitable puisque les conditions de l'essai en laboratoire diffèrent forcément des conditions naturelles. Ceci est non seulement dû à l'infaisabilité technique mais de prime abord à la nature accélérée de l'essai : c'est le changement des conditions qui le rend accéléré. Malgré cela, ce type d'essai reste plus fidèle à la réalité que les essais mono-espèces et les résultats montrent que les biofilms obtenus sont similaires à ceux observés en milieu naturel [44]. Ceci explique l'utilisation de ce type d'inoculation pour des études écologiques de biofilms [79].

En termes de milieu de culture, des milieux purement synthétiques (eau pure + ajouts) sont très majoritairement employés avec largement en tête le milieu BG11 mais aussi les milieux Bold et Walne. Guillite et Dreesen [34] ont utilisé de l'eau du robinet enrichie en nutriments. Dans le cadre d'études écologiques sur les biofilms phototrophes en rivière, Paule *et al.* [79] ont également utilisé de l'eau du robinet enrichie. Lawrence *et al.* [80] ont utilisé de l'eau de rivière, sans ajout, comme milieu et également comme source d'apport de microorganismes.

Même si elle est modifiée par un enrichissement, l'eau naturelle reste plus proche du milieu naturel qu'un milieu de culture purement synthétique. Son usage, sans stérilisation, permet également d'introduire dans l'essai l'ensemble des microorganismes présents naturellement à leur état planctonique, à la différence de l'inoculation par un biofilm naturel, où les organismes sont introduits dans leur état sessile. L'usage de l'eau de rivière comme milieu de culture et source d'organismes semble ainsi présenter le meilleur potentiel de simulation des conditions réelles.

Un autre aspect important dans la qualité de simulation du milieu est lié aux conditions hydrodynamiques de l'essai. La majorité des essais réalisés sur des matériaux cimentaires pour l'étude de l'encrassement des façades de bâtiments sont des essais dynamiques de ruissellement. Ils utilisent tous des dispositifs expérimentaux plus ou moins similaires permettant de simuler le ruissellement des eaux pluviales sur les façades. Un exemple de ces dispositifs, utilisé par Barberousse *et al.* [37], est présenté sur la Figure I.16. Une culture liquide des microorganismes testés vient ruisseler sur la surface des échantillons par intermittence à intervalles réguliers. Les organismes de cette culture viennent ainsi s'accrocher sur les surfaces et les colonisent. Dans ce type d'essai, l'humidité et les microorganismes sont apportés par le flux d'eau (milieu).

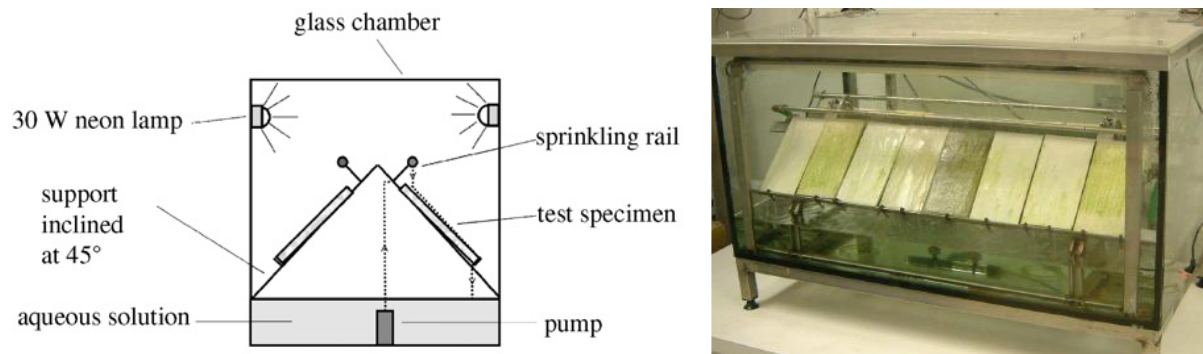


Figure I.16 : dispositif expérimental d'un essai dynamique de ruissellement [37].

L'autre type principal d'essais consiste en des essais statiques (l'eau est stagnante, il n'y a pas d'écoulement) où les microorganismes sont directement inoculés sur les surfaces étudiées, et l'humidité est apportée par remontée capillaire. Ces essais simulent notamment l'encrassement des parties de mur proches du sol lorsque ce dernier est très humide. S'ils n'ont été que très peu utilisés pour des matériaux cimentaires [35], [43], [73], il s'agit des essais les plus courants dans l'étude des roches formant les monuments. Un autre type d'essais beaucoup moins courant se distingue par un apport d'humidité par brumisation [35], [43], [76]. Cet essai simule également la pluie (plus faible par rapport à l'essai de ruissellement) ou encore la brume/brouillard. Les microorganismes sont directement inoculés en surface [43] ou alors apportés en suspension dans le liquide humidifiant [76].

La présente étude portant sur l'encrassement en eau de rivière, les conditions à simuler sont des conditions dynamiques d'écoulement. Parmi les essais cités de biocolonisation sur matériaux de construction, l'essai de ruissellement est celui qui s'en approche le plus mais reste tout de même éloigné des conditions en rivière. Les essais réalisés dans le cadre d'études écologiques sont mieux disposés à simuler ces conditions. Ceci est le cas des bioréacteurs annulaires rotatifs cités dans le Tableau I.1 [79], [80], mais également d'autres dispositifs comme des microcosmes [17], [81] ou des canaux artificiels de laboratoires.

Pour les conditions d'incubation, les températures sont globalement modérées variant entre 15 et 30°C. L'humidité relative est élevée, variant entre 80 et 100%, ce qui favorise le développement des organismes. Très peu d'essais exploitent la lumière du jour et la majorité applique des cycles d'éclairage artificiels dont la photopériode est principalement de 12h et plus rarement de 16h. Ces éclairages sont assurés par des tubes fluorescents de lumière blanche et/ou de spectre favorable à la photosynthèse (OSRAM Fluora, Sylvania GroLux) avec des niveaux d'éclairement variables d'un essai à l'autre.

2.3 La biodétérioration

2.3.1 Mécanismes de biodétérioration

La biodétérioration des matériaux cimentaires par les microorganismes et les biofilms qu'ils forment peut avoir lieu à travers plusieurs mécanismes différents [82]–[85]. Ces mécanismes peuvent être répartis en deux familles selon la nature physique ou chimique de leur action.

2.3.1.1 Biodétérioration de nature physique

Le biofilm colonisant la surface d'un matériau peut exercer sur celui-ci des actions physiques dont certaines sont schématisées sur la Figure I.17. Pouvant contenir par exemple des protéines et des glucides colloïdaux au sein de la matrice extracellulaire EPS, il est susceptible de gonfler et de se contracter, ce qui engendre une pression mécanique sur la matière [83]. En altérant les propriétés thermo-hygriques du matériau, les biofilms augmentent aussi sa susceptibilité vis-à-vis des processus de détérioration physique « abiotique » tels que le gel-dégel et la pression engendrée par la précipitation des sels [82], [83]. De plus, certains organismes, parties d'organismes (rhizoïdes, hyphes de champignons et lichens...), ou parties du biofilm (EPS, protéines...) peuvent pénétrer dans le réseau poreux et fissures du matériau et exercer une pression interne [83]–[85]. Il s'agit d'une colonisation endolithique [77], [85], [86]. Ces différentes pressions mécaniques dues à la biocolonisation peuvent provoquer l'élargissement des pores, l'augmentation de la porosité, la fissuration ou encore l'éclatement et l'écaillage du matériau d'autant plus que les matériaux cimentaires sont peu résistants à la traction [34], [83], [85].

Par ailleurs, le biofilm peut aussi accentuer le phénomène d'érosion étant donné les fortes liaisons qu'il établit avec la surface du matériau (à travers les EPS) : le détachement du biofilm s'accompagne donc d'un détachement de grains de cette surface [34], [87].

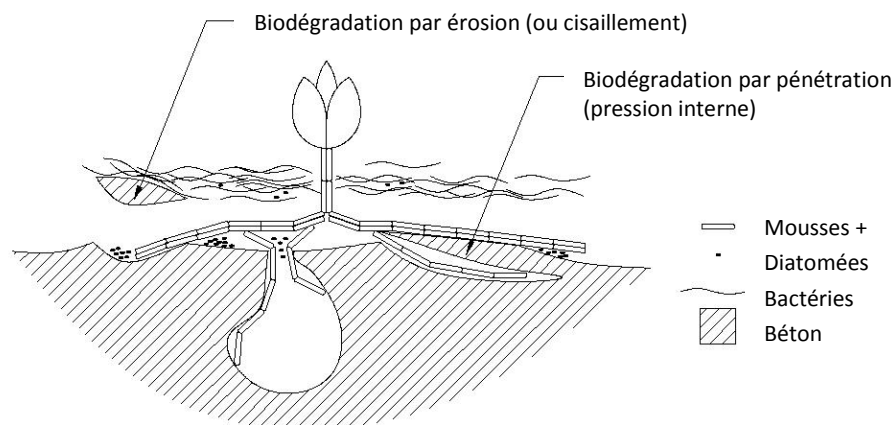


Figure I.17 : biodétérioration de nature physique du béton [34].

2.3.1.2 Biodétérioration de nature chimique

Les microorganismes peuvent affecter les matériaux de construction colonisés à travers leur activité métabolique et ce d'une manière directe ou indirecte. L'action indirecte se fait par le biais des produits métaboliques que secrètent les microorganismes dans leur milieu environnant et qui peuvent être agressifs vis-à-vis des phases constituantes du matériau cimentaire et conduire ainsi à sa détérioration. Parmi les substances agressives, les acides (organiques et inorganiques, comme les acides sulfurique [88] ou nitrique [89]) sont les plus connus et les plus étudiés pour leur pouvoir détériorant.

D'autre part, l'action directe se manifeste par l'extraction de certaines ressources nécessaires aux microorganismes directement à partir de la matrice minérale du matériau ce qui altère ce dernier. Ceci a notamment été rapporté pour des cations de fer et de manganèse par des processus de type redox [77], [83], [85].

En ce qui concerne l'action indirecte, les réactions entre les produits métaboliques et les phases constituant le matériau (principalement la matrice cimentaire et ses phases les plus réactives dont la Portlandite) donnent lieu à la formation de produits qu'on appelle « produits de détérioration ». La formation de ces produits entraîne en effet une détérioration du matériau dont la nature (fissuration, désintégration, dégradation des propriétés mécaniques...) dépend notamment de la nature de ces produits. On distingue de ce fait deux principaux types de produits de détérioration : expansifs et solubles.

➤ Formation de produits de détérioration expansifs

Les produits de détérioration expansifs occupent un volume supérieur à celui occupé par les phases réactives initialement présentes avant la réaction. Cette expansion conduit à l'augmentation des contraintes internes au sein du matériau, ce qui peut alors causer son éclatement (fissuration, écaillage) compte tenu de la faible résistance des matériaux cimentaires aux contraintes de traction (environ $1/10^{\text{ème}}$ de leur résistance à la compression) [26].

Un exemple très largement étudié est celui de la détérioration des bétons dans les réseaux d'assainissement [24], [26], [88]. Les bactéries sulfo-oxydantes BSO du genre *Thiobacilli* métabolisent de l'acide sulfurique à partir de composés soufrés très présents dans ce milieu particulier. L'acide sulfurique réagit avec la Portlandite de la matrice cimentaire pour former du gypse, ce qui s'accompagne d'une augmentation de volume d'un facteur de 2,2. Une partie du gypse formé réagit ensuite avec l'aluminate tricalcique C_3A pour former de l'ettringite [88] augmentant d'avantage le volume par un facteur estimé entre 2 et 7 [88]. La formation de ces produits expansifs (gypse et ettringite) induit de ce fait une augmentation des contraintes internes entraînant l'éclatement du matériau [88], [90].

En dehors de leur nature expansive, ces produits de détérioration présentent aussi de faibles propriétés mécaniques, ce qui entraîne une chute de la résistance à la compression du matériau en plus d'une vulnérabilité accrue vis-à-vis de l'érosion [91].

➤ Formation de produits de détérioration solubles

Comme leur nom l'indique, les produits de détérioration solubles peuvent se dissoudre ou être lixiviés par le milieu environnant (eau) ou encore y relarguer leurs ions. C'est le cas par exemple du nitrate de calcium produit par une attaque d'acide nitrique secrété par des bactéries nitrifiantes (comme *Nitrobacter* et *Nitrosomonas*) [92] ou de l'acétate de calcium produit par une attaque d'acide acétique secrété par le champignon *Aspergillus Niger* [89].

La dissolution de la matrice cimentaire entraîne une perte de masse, une augmentation de sa porosité et une dégradation de ses performances mécaniques pouvant aller jusqu'à sa désintégration. La matrice cimentaire assurant la cohésion entre les différents agrégats, sa désintégration mène à la détérioration du matériau dans sa globalité ce qui représente un risque majeur pour ses fonctions de structure.

2.3.2 Epaisseurs détériorées

A travers les différents mécanismes cités ci-dessus, la biodétérioration affecte principalement la surface des matériaux cimentaires et s'étend sur une certaine épaisseur en dessous de cette surface. Si elle dépend bien entendu de la durée d'exposition, cette épaisseur reste relativement faible vis-à-vis des dimensions des structures sur des échelles de quelques années en milieu naturel (hors conditions extrêmes) ou de quelques mois en conditions accélérées en laboratoire.

Le Tableau I.2 répertorie quelques mesures d'épaisseurs de couches dégradées sur des pâtes de ciment soumises à la biodétérioration dans des conditions variées. Ces épaisseurs sont de l'ordre du millimètre. La colonisation endolithique, principale responsable de la biodétérioration de nature physique, est également connue pour pénétrer à des profondeurs de quelques millimètres sous la surface [77], [83].

Tableau I.2 : épaisseurs de couches biodétériorées.

Milieu	Echantillons	Durée	Epaisseur	Réf.
Milieu propice à <i>Aspergillus niger</i>	Pâte de ciment CEM I 52.5 N CP2	15 mois	~ 5 mm	[93]
Solution de 5 acides organiques (0,28 mol.L ⁻¹ – pH = 4)	Pâte de ciment CEM I 52.5 R	4 semaines	~ 2 mm	[94]
Milieu propice à <i>Escherichia coli</i>	Pâte de ciment CEM I 52.5 R	4 semaines	~ 1,3 mm	[95]

2.3.3 Implication des microorganismes étudiés

L'implication des bactéries sulfurogènes (BSO, BSR et BTR) dans la biodétérioration des matériaux cimentaires est bien établie dans des environnements particuliers. Ceci est particulièrement le cas dans les réseaux d'assainissement charriant des eaux usées riches en sulfates, où cette problématique a été très largement étudiée [24]. Peu d'études existent néanmoins pour des milieux plus communs comme les eaux de rivières. Parmi ces études, certaines ont abordé la biodétérioration dans les piles de ponts et ont établi une corrélation entre la présence de BSO produisant de l'acide sulfurique sur des bétons, et l'état de détérioration de ces derniers [96]–[98].

Pour les biofilms phototrophes et les microorganismes qui les forment, la majorité des études s'est limitée à l'aspect inesthétique engendré par la colonisation. Cet aspect a en effet été

longtemps considéré comme la seule forme de biodétérioration provoquée par ce type d'organismes. Toutefois, d'autres études ont pu démontrer un potentiel significatif de détérioration imputable aux microorganismes phototrophes [77], [83], [85]. Miller *et al.* [77] ont démontré qu'ils peuvent pénétrer et se développer à l'intérieur des roches (colonisation endolithique) entraînant ainsi une biodétérioration de nature physique. Les auteurs ont également montré une action de nature chimique puisque les microorganismes étudiés (algues et cyanobactéries) dissolvent la matrice minérale de la roche (la calcite), augmentent sa porosité et participent à sa désintégration. Des cavités creusées par ces organismes ont même été observées par microscopie électronique [77]. D'autres études ont aussi mis en évidence la sécrétion par des phototrophes d'acides organiques agressifs notamment vis-à-vis du calcaire et du marbre [83].

Par ailleurs, les microorganismes phototrophes sont souvent cités pour être pionniers dans la colonisation des matériaux de construction et ce notamment grâce à leur caractère autotrophe ne nécessitant pas la présence de matière organique. Leur installation sur la surface du substrat et le biofilm qu'ils forment favorisent le développement d'autres communautés microbiennes en fournissant de la matière organique aux hétérotrophes ainsi que des niches écologiques à d'autres espèces. De ce fait, le développement de microorganismes agressifs peut se trouver favorisé par le biofilm phototrophe, ce qui amplifie encore son pouvoir de biodétérioration [83], [85].

3 Indentation des matériaux cimentaires

La biodétérioration des matériaux cimentaires est un phénomène qui les touche en surface. Du fait de l'épaisseur relativement faible de la couche affectée, la dégradation des propriétés mécaniques de ces matériaux sous l'action de microorganismes colonisant leurs surfaces n'est pas visible/mesurable par les essais classiques (essentiellement de compression) pratiqués sur des échantillons dont le volume est très grand devant celui affecté. La contribution de la couche dégradée est en effet négligeable. Ainsi, et afin de pouvoir mettre en évidence et quantifier la dégradation des propriétés mécaniques des matériaux cimentaires biodétériorés, il semble intéressant de s'orienter vers l'indentation.

Cette dernière partie du premier chapitre revient tout d'abord sur l'essai d'indentation en mettant l'accent sur les méthodes employées pour en extraire les propriétés mécaniques du matériau (notamment le module d'élasticité). Dans un deuxième temps, l'usage de cette technique pour les matériaux cimentaires est abordé. Ces matériaux sont en effet poreux, à surface rugueuse et d'une grande hétérogénéité et toutes ces caractéristiques représentent en première approche des inconvénients pour l'essai d'indentation. Néanmoins, on trouve dans la littérature plusieurs cas où cet essai est appliqué aux matériaux cimentaires ou d'autres matériaux qui s'en approchent comme les roches. Un usage pour l'étude de la biodétérioration est même reporté [93].

3.1 Technique d'indentation

3.1.1 Généralités

L'indentation est la technique la plus utilisée pour la mesure de dureté des matériaux. Elle consiste à appliquer une charge connue pour presser une pointe indéformable (indenteur) de géométrie connue (conique, pyramidale, sphérique...) perpendiculairement à la surface du matériau à tester, le matériau constituant l'indenteur (souvent du diamant) ayant une grande dureté et des propriétés mécaniques connues. L'indenteur pénètre dans le matériau et est ensuite retiré (décharge), laissant une empreinte résiduelle sur sa surface. Pour la mesure conventionnelle de dureté, les dimensions de cette empreinte sont mesurées et permettent de calculer la dureté H définie comme le rapport de la charge maximale appliquée sur l'aire de contact :

$$H = \frac{P_{max}}{A_r} \quad (I.25)$$

Suivant l'échelle des charges maximales appliquées et des profondeurs de pénétration, on peut distinguer trois domaines de la technique : la macro-indentation, la micro-indentation et la nano-indentation.

L'essai d'indentation peut également être instrumenté de façon à ce qu'il permette d'enregistrer en continu la profondeur de pénétration h et la force appliquée P tout au long d'un cycle charge-décharge. Ceci permet de tracer une courbe force-pénétration (Figure I.18). L'analyse de cette courbe permet de déterminer certaines propriétés mécaniques qui sont essentiellement la dureté et le module d'élasticité.

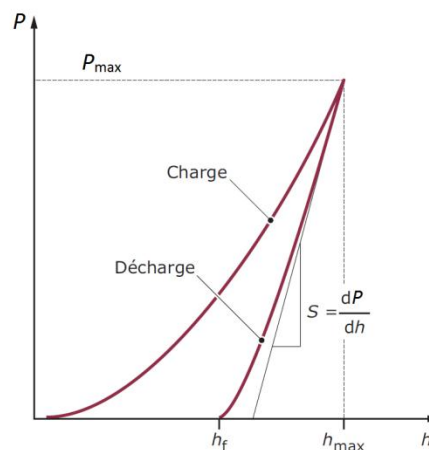


Figure I.18 : schéma représentatif d'une courbe de charge-décharge en fonction du déplacement [99].

3.1.2 Détermination des propriétés mécaniques – modèle d'Oliver et Pharr

L'analyse de la courbe force-pénétration ayant pour objet la détermination des propriétés mécaniques relève de la mécanique du contact. La Figure I.19 schématise la géométrie d'une surface plane pénétrée par un indenteur (ici conique) sous l'action d'une force normale appliquée P . La profondeur de pénétration est notée h et se décompose en une profondeur

de contact notée h_c et un déplacement élastique de la surface au périmètre du contact noté h_s :

$$h = h_s + h_c \quad (1.26)$$

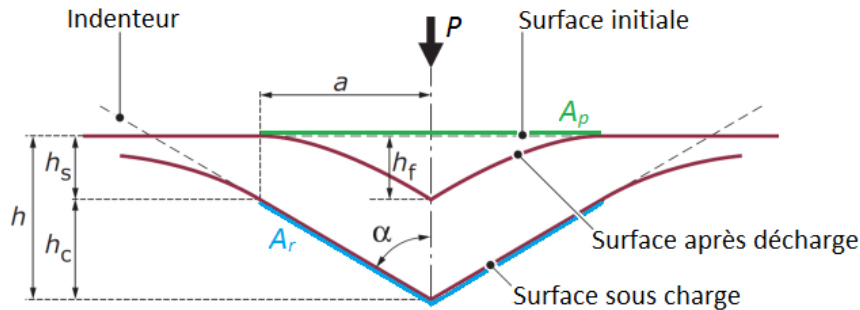


Figure I.19 : schéma représentatif d'une coupe à travers une indentation illustrant les différents paramètres mis en jeu dans l'analyse. Adapté de [99].

La surface réelle de contact entre l'indenteur et l'échantillon est notée A_r et la projection de celle-ci sur la surface initiale de l'échantillon est l'aire de contact projetée, et notée A_p .

Plusieurs approches existent pour le traitement de la courbe force-pénétration et l'extraction des paramètres mécaniques. La méthode de Cheng et Cheng [100][101] en est un exemple qui se base sur une approche énergétique en estimant le travail des forces par les aires sous la courbe. Néanmoins, c'est le modèle d'Oliver et Pharr [102] qui est de loin le plus largement utilisé et ce pour les différents types de matériaux étudiés dans la littérature.

Ce modèle est une extension de la méthode proposée par Doerner et Nix [103]. Il passe par la détermination de l'aire de contact projetée. Par des considérations géométriques, dans le cas d'un indenteur parfait, l'aire de contact projetée A_p s'exprime en fonction de la profondeur de contact h_c :

$$A_p = C_0 \cdot h_c^2 \quad (1.27)$$

où C_0 est une constante qui dépend de la géométrie de l'indenteur (ex. $C_0 = 24,5$ pour un indenteur Berkovich). Dans la réalité, les indenteurs ne sont pas parfaits et leurs pointes représentent notamment une certaine courbure. Pour tenir compte du « défaut de pointe », Oliver et Pharr [102] ont proposé la relation semi-empirique suivante :

$$A_p = C_0 \cdot h_c^2 + C_1 \cdot h_c + C_2 \cdot h_c^{1/2} + C_3 \cdot h_c^{1/4} + \dots + C_8 \cdot h_c^{1/27} \quad (1.28)$$

où les coefficients C_1 à C_8 traduisent les imperfections alors que C_0 est celui qui correspond à l'indenteur parfait. Ces différents coefficients sont déterminés expérimentalement pour un indenteur donné en indentant un matériau de propriétés mécaniques connues.

A partir de la courbe force-pénétration (Figure I.18) obtenue expérimentalement, deux paramètres sont extraits [99] :

- la rigidité S : elle correspond à la pente de la courbe de décharge (élastique) au sommet (charge et pénétration maximales) : $S = \frac{dP}{dh_{h_{max}}}$. Cette rigidité mesurée est une grandeur d'ensemble qui tient compte de la rigidité du couple échantillon-pointe notée S_i mais également de celle de l'appareil notée S_m : $C = C_i + C_m$ où C est la complaisance, inverse de la rigidité ($C = \frac{1}{S}, C_i = \frac{1}{S_i}, C_m = \frac{1}{S_m}$).

A la différence de la méthode de Doerner et Nix, qui suppose linéaire le début de la courbe de décharge (approximation du poinçon plat), celle d'Oliver et Pharr considère que la courbe de décharge suit une loi de puissance de la forme $P = \alpha \cdot (h - h_f)^m$ où α et m sont des constantes d'ajustement du modèle.

- La pénétration maximale h_{max} correspondant à la charge maximale P_{max} :

$h_{max} = h_{s\ max} + h_{c\ max}$ où $h_{s\ max}$ et $h_{c\ max}$ sont respectivement les profondeurs h_s et h_c à charge maximale P_{max} .

Les deux paramètres pertinents sont S_i et $h_{c\ max}$, ils sont déterminés à partir de S et h_{max} . D'une part, la complaisance C_m de l'appareil est déterminée par essais sur un matériau de propriétés mécaniques connues, ce qui permet de calculer S_i . D'autre part, le déplacement élastique de la surface (profondeur de non contact) $h_{s\ max}$ est évalué en appliquant la solution de Sneddon [104], ce qui, utilisant l'équation 1.26, permet d'écrire la profondeur de contact comme suit :

$$h_{c\ max} = h_{max} - \varepsilon \frac{P_{max}}{S_i} \quad (1.29)$$

où ε est un facteur dépendant de la géométrie de l'indenteur [105].

Ces deux paramètres (S_i et $h_{c\ max}$) permettent de calculer les paramètres mécaniques suivants [105] :

- La dureté H , donnée par :

$$H = \frac{P_{max}}{A_p(h_{c\ max})} \quad (1.30)$$

- Le module d'élasticité réduit E_r , qui prend en compte non seulement l'élasticité de l'échantillon mais également celle de la pointe. Il est défini par :

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad (1.31)$$

où ν_i et E_i sont respectivement le coefficient de Poisson et le module d'élasticité de la pointe et ν et E sont les mêmes grandeurs correspondant au matériau testé¹¹. Ce module réduit est calculé grâce à la relation suivante :

$$S_i = \beta \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A_p (h_{c \max})} \quad (1.32)$$

où β est une constante qui dépend de la géométrie de l'indenteur. ν_i et E_i étant connues, la connaissance ou l'estimation de ν permet de déterminer le module d'élasticité du matériau testé E . Des études de sensibilité des paramètres [106][107] montrent que le coefficient de Poisson est peu sensible, c'est-à-dire que l'effet de sa variation est moindre. De ce fait, il n'est pas nécessaire de déterminer avec précision ce paramètre et il suffit généralement de lui affecter une valeur estimée raisonnable [106][107][108][109]. L'aire de contact projetée est calculée à partir de l'équation 1.27 ou de l'équation 1.28 que la précision l'exige.

Quand l'indenteur employé est plat (cylindrique), comme dans certaines études [110][106][107], l'aire de contact projetée A_p est constante et se confond à la surface réelle de contact A_r . Elle n'est autre que la section du cylindre ($A_p = \pi D^2/4$; où D est le diamètre du cylindre). L'équation 1.32 se trouve donc simplifiée donnant, en négligeant l'élasticité de l'indenteur et la rigidité de l'appareil, le modèle de Boussinesq :

$$S = \frac{E \cdot D}{1 - \nu^2} \quad (1.33)$$

3.2 Indentation sur les matériaux cimentaires

Les différentes méthodes et approches évoquées ci-dessus reposent sur des modèles de la mécanique de contact supposant un caractère homogène et isotrope du matériau indenté. Les roches, ou encore les matériaux cimentaires, n'entrent pas dans le cadre de ces hypothèses présentant notamment une grande hétérogénéité de par leur porosité et leur microstructure multiphasique.

Toutefois, la technique d'indentation a été utilisée avec succès sur ces matériaux, ainsi que d'autres matériaux hétérogènes, faisant l'objet de nombreuses études dont l'objectif est de déterminer, à différentes échelles, leurs caractéristiques mécaniques. La technique de la grille de nano-indentation a notamment été très développée et largement utilisée pour l'étude des caractéristiques mécaniques des différentes phases cimentaires (C-S-H, Portlandite...) [108], [111]–[114]. D'autres travaux ont utilisé la micro-indentation pour l'étude des matériaux cimentaires à des échelles plus larges correspondant à celles de la pâte cimentaire. La Figure 1.20 en représente un exemple aux deux échelles.

¹¹ Dans la littérature, on utilise également le terme « module d'indentation », noté M , qui est généralement défini par : $M = \frac{E}{1-\nu^2}$. Cette définition suppose en fait que l'on néglige la contribution de l'élasticité de l'indenteur. Le coefficient de Poisson et le module d'élasticité du matériau testé sont donc respectivement notés ν et E .

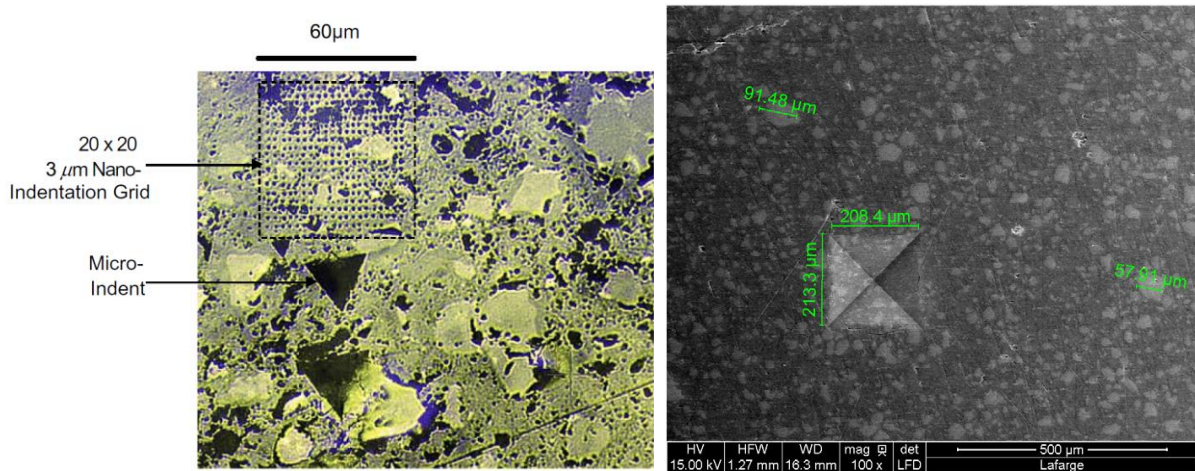


Figure I.20 : (gauche) micrographie d’empreintes résiduelles laissées sur une pâte de ciment par : une grille de 20x20 nano-indentations avec un espacement de 3 µm et deux micro-indentations [115] ; (droite) empreinte de micro-indentation observée au MEB [116].

Les paramètres d’indentation (les dimensions de l’indenteur, l’espacement des points indentés et surtout la profondeur maximale de pénétration...) doivent être minutieusement choisis afin d’obtenir des résultats exploitables et pertinents. En effet, le modèle de contact mécanique sur lequel s’appuie l’analyse inverse pour la détermination des propriétés mécaniques est fondé sur une réponse mécanique homogène du matériau indenté. Les matériaux cimentaires étant hétérogènes, il est nécessaire de se placer dans une échelle où le volume sollicité du matériau (Figure I.21) peut être assimilé à un volume homogène du point de vue de sa réponse mécanique. Ces aspects d’échelle en lien avec la microstructure sont abordés dans la partie suivante.

3.2.1 Paramètres d’indentation et microstructure

L’essai d’indentation a pour objectif de déterminer les caractéristiques d’une phase donnée du matériau. Cette phase est ici désignée par « phase d’intérêt ». Il peut s’agir, à titre d’exemples, des hydrates (ou anhydres) de la pâte cimentaire (C-S-H, Portlandite...), de la pâte cimentaire dans sa globalité, ou encore de la couche détériorée du matériau, comme dans le cadre de ces travaux.

Si D désigne la dimension caractéristique de la phase d’intérêt et h la profondeur maximale d’indentation, selon le rapport h/D , deux configurations de l’essai d’indentation se montrent d’intérêt dans la littérature [117] :

- Si $h \ll D$

Dans ce cas, une indentation qui se fait sur la surface de la phase d’intérêt (comme représenté sur la Figure I.21(a)) sollicite un micro-volume inclus dans cette phase et donne donc accès aux propriétés mécaniques de celle-ci. Si cette condition s’applique à toutes les n phases présentes sur la surface du matériau ($h \ll D_{min}$), il s’agit du domaine d’application de la grille d’indentation évoquée ci-dessus. Une analyse statistique des résultats de toutes les indentations de la grille permet de déterminer les propriétés de chacune des n phases ainsi

que leurs fractions surfaciques (Figure I.22(b)). La grille doit aussi respecter d'autres conditions surtout en termes d'espacement entre les points. Cet espacement doit être suffisamment large de façon à éviter le chevauchement des volumes sollicités par deux indentations voisines et ainsi l'interaction mécanique d'indentations voisines.

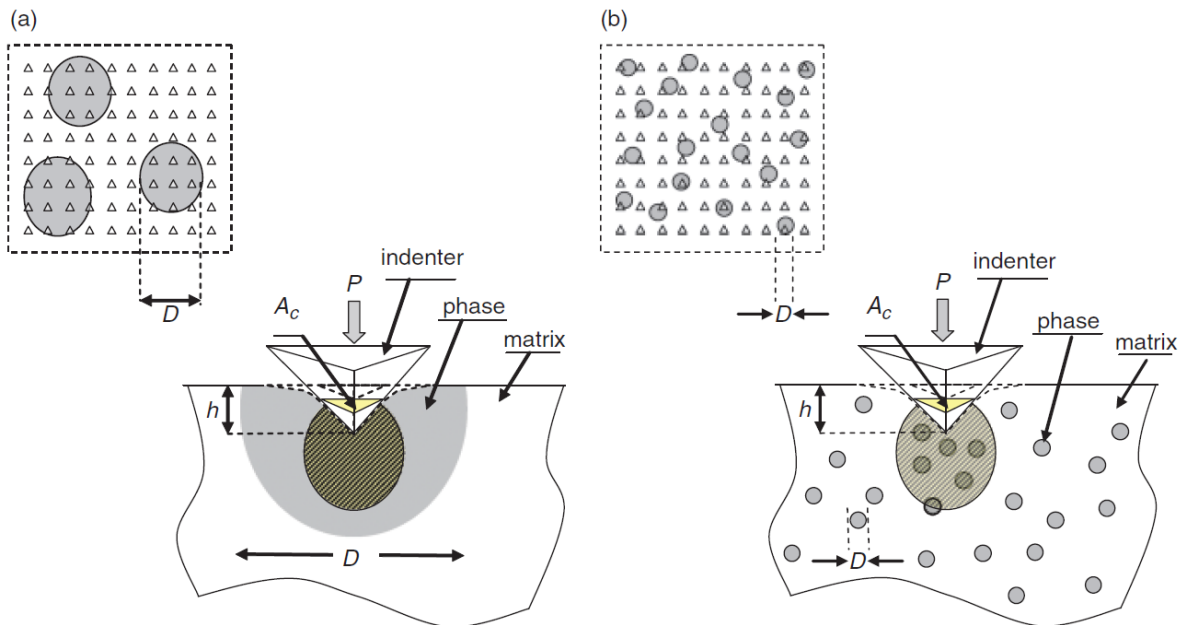


Figure I.21 : grille d'indentation sur un système hétérogène où le micro-volume sollicité (hachuré) est soit (a) plus petit ou (b) plus grand que la dimension caractéristique D de la phase d'intérêt [114].

D'une façon plus précise, la condition : $h < D/10$, connue comme la règle de Buckle ou encore la « règle d'or $\frac{1}{10}$ », est largement répandue dans la littérature [112][115][117]. Durst *et al.* [118] ont également proposé une limite qui est en l'occurrence moins exigeante : $h < D/\max(4; 2 \cot \theta)$, où θ est le demi-angle du cône équivalent¹².

Le rayon de l'indentation (ou du contact) a , représenté sur la Figure I.19, lié à la profondeur d'indentation, doit donc également être très petit devant D ($a \ll D$). Constantinides *et al.* [117] estiment par exemple que la dimension caractéristique de ce volume est de l'ordre de : $\max(h, a)$.

Aussi, la profondeur maximale d'indentation doit être très grande devant la dimension caractéristique d de la plus grande hétérogénéité présente dans la phase inspectée considérée comme homogène ($d \ll h$) [112]. Il peut s'agir par exemple de la dimension caractéristique des pores de gel quand la phase inspectée est un C-S-H [113] ou de la dimension des pores

¹² Le cône équivalent d'un indenteur pyramidal (Berkovich, Vickers...) est le cône qui aurait le même rapport A_p/h^2 que la pyramide [99].

capillaires ou des phases cimentaires quand la phase d'intérêt est la pâte cimentaire. Cette condition est connue comme celle de séparabilité des échelles¹³ [117].

➤ Si $h \gg D$

Dans ce cas, et si cette relation est vraie pour toutes les phases formant le matériau ($h \gg D_{max}$), le volume sollicité par l'indenteur est composé de phases différentes (plusieurs particules de chacune des n phases) et peut probablement être considéré comme mécaniquement homogène. Ceci permet de déterminer à partir de l'indentation les propriétés mécaniques du matériau composite homogénéisé (Figure I.22(a)) (comme la pâte cimentaire composée d'hydrates, anhydres et porosité).

Durst *et al.* [118] proposent la condition plus précise $h > 2D \cot \theta$ pour l'obtention des propriétés du matériau composite homogénéisé. On trouve également d'autres limites comme $h > 6D$ [112] dans la littérature.

Dans le cas où h et D sont du même ordre de grandeur, ce qui correspond au cas intermédiaire entre les deux cas développés ($\frac{1}{10} < h/D < 2 \cot \theta$), la microstructure influence beaucoup les résultats de l'indentation et il devient très difficile d'en extraire des informations significatives et fiables. La Figure I.21(b) est une illustration de ce cas.

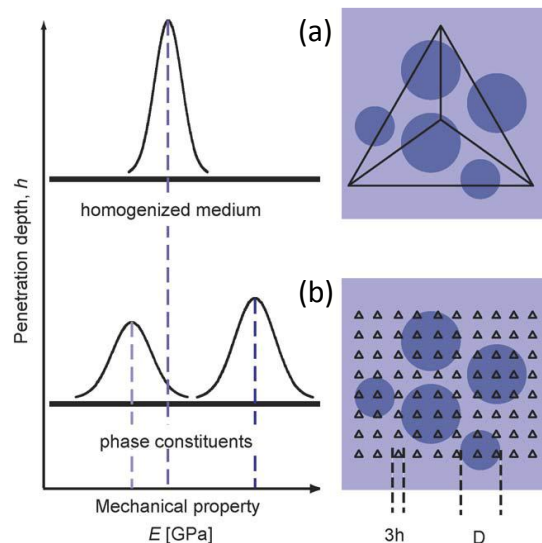


Figure I.22 : schéma du principe de la grille d'indentation pour un matériau hétérogène : (a) à grande profondeur de pénétration ($h \gg D$) sont déterminés les propriétés du matériau homogénéisé, (b) une petite profondeur de pénétration ($h \ll D$) donne accès aux propriétés individuelles de chaque phase¹⁴ [117].

¹³ La condition de séparabilité des échelles est toujours applicable, non seulement pour $h \ll D$. Elle s'écrit d'une façon générale : $d \ll \mathcal{L} \ll (h, a, D)$ [117] où \mathcal{L} est la dimension caractéristique du « volume élémentaire représentatif » qui est le plus petit volume pouvant être considéré comme homogène (à une échelle donnée).

¹⁴ $3h$ sur la figure est une estimation de la dimension caractéristique du volume sollicité pour un indenteur de type Berkovich.

3.2.2 Précautions sur la rugosité

La théorie de la mécanique du contact sur laquelle repose l'analyse des résultats expérimentaux de l'indentation est basée sur l'indentation d'un demi-espace infini dont la surface est initialement parfaitement plane (comprendre lisse). Cette régularité n'est pas accessible dans la réalité et notamment avec les matériaux cimentaires qui présentent systématiquement une rugosité. Ceci engendre des écarts par rapport au comportement théorique, dont l'une des sources principales est la surestimation de la surface réelle de contact. Les surfaces indentées doivent donc présenter un minimum acceptable de régularité se traduisant par une rugosité réduite. En pratique, les matériaux cimentaires sont donc généralement polis afin d'abaisser cette rugosité.

Certaines études se sont penchées sur la détermination d'un seuil tolérable de rugosité de façon à obtenir des résultats assez fiables et précis. Miller *et al.* [119] ont proposé un tel seuil pour des essais de nano-indentation. Selon leur critère, la *rugosité quadratique moyenne* R_q de l'échantillon, calculée sur une surface carrée S de côté égal à 200 fois la profondeur moyenne d'indentation de la phase dominante du matériau h_{moy} ($S = (200 \cdot h)^2$) doit être inférieure au cinquième de cette profondeur moyenne : $R_q < h_{moy}/5$.

Trtik *et al.* [9] reportent que selon l'annexe E d'ISO 14457-1, la rugosité moyenne de surface R_a doit être inférieure au vingtième de la profondeur maximale d'indentation h_{max} : $R_a < h_{max}/20$.

3.2.3 Principales utilisations présentées dans la littérature

L'indentation sur les matériaux cimentaires est utilisée dans plusieurs études à des fins diverses et variées. La technique de grille de nano-indentation est sans doute la plus largement présente dans la littérature, mais celle-ci, en termes d'échelle, ne présente pas d'intérêt particulier pour la présente étude.

En se limitant à la micro-indentation, très peu d'études sont reportées. L'application qui se rapproche le plus de l'objet de cette synthèse bibliographique, à savoir la mise en évidence et la quantification de la dégradation des propriétés mécaniques par biodétérioration, est l'étude menée par Lajili *et al.* [93], qui s'est intéressée à un test accéléré de biolixiviation d'une pâte de ciment par le champignon *Aspergillus Niger*. Un essai spécifique d'indentation, dénommée ROCHART¹⁵ y a été développé pour déterminer les propriétés mécaniques des pâtes de ciment altérées. Cette technique permet en effet, selon les auteurs, de déterminer en particulier le module d'Young dans un intervalle de 15 à 45 GPa. Le module ainsi obtenu, $E_{ROCHART}$, est compris entre $0,5E$ et $1,5E$ où E est le module obtenu par essai de compression avec jauges de contrainte embarquées. L'indenteur utilisé dans cette étude est de type cylindrique plat avec un diamètre de 1 mm. L'utilisation de cette technique a permis de mettre

¹⁵ ROCHART (de l'anglais *ROCK HARDness Test*) est un dispositif d'essai d'indentation développé pour l'application aux roches par le professeur J.P. Henry de l'Ecole des Mines d'Alès. Certains détails de cet essai sont donnés par Wang *et al.* [120].

en évidence la chute du module d'élasticité dans la couche affectée par la lixiviation. Il est à noter que la valeur moyenne du module d'élasticité dans la zone saine du matériau est très proche de celle mesurée par essai de compression sur éprouvette (moins de 2% d'erreur). Une corrélation linéaire a également pu être établie entre le module d'élasticité et le rapport CaO/SiO_2 déterminé par analyse EDS et affecté par la biolixiviation.

Constantinides [121] s'est limité à un essai sur une seule formulation à base de ciment Portland blanc en utilisant une pointe Berkovich. L'objectif de cet essai étant de comparer ces résultats à ceux issus d'un modèle micromécanique alimenté par des résultats de grille de nano-indentation. Zhang *et al.* [116], utilisant une pointe Vickers, ont étudié le fluage des matériaux cimentaires à travers des essais de micro-indentation sur six formulations différentes (2 ciments et 3 rapports E/C). Sonebi [122] a lui utilisé la micro-indentation pour étudier les zones de transition interfaciale entre les pâtes de ciment et les agrégats et établir un gradient de propriétés mécaniques au sein de la pâte.

Enfin, d'autres études ont utilisé des essais classiques de micro-dureté (sans instrumentalisation) dans divers champs d'application comme par exemple l'étude des zones de transition interfaciale [123] ou des profils de carbonatation [124].

4 Conclusions intermédiaires

L'étude bibliographique réalisée dans ce chapitre a permis de déterminer les paramètres les plus importants des matériaux cimentaires influençant leur bioréceptivité. La rugosité, la porosité et le pH de surface ont ainsi été choisis pour être explorés dans le cadre de ce travail de thèse.

Les différents travaux ayant étudié l'influence de la rugosité des matériaux cimentaires et des roches se sont basés sur les paramètres d'amplitude et plus spécifiquement la rugosité moyenne arithmétique R_a . Ce type de paramètres ne décrit en réalité qu'un seul aspect de la rugosité et semble donc insuffisant pour la caractériser et analyser son influence sur la biocolonisation.

L'étude bibliographique a été élargie à d'autres types de biocolonisation avec des microorganismes, des matériaux et des milieux différents. Elle s'est avérée bien plus fournie que celle concernant les matériaux cimentaires en ce qui concerne l'influence de la rugosité. Cela a principalement permis de conclure sur l'importance majeure des paramètres d'espacement de la rugosité faisant apparaître ainsi l'insuffisance des paramètres d'amplitude. Cependant, la majorité des travaux et des modèles proposés est consacrée à la biocolonisation de surfaces micro-texturées. De ce fait ils ne sont pas adaptés à l'étude de la bioréceptivité des surfaces à rugosité non contrôlée (brutes, naturelles) comme c'est le cas des surfaces cimentaires. C'est pourquoi plusieurs paramètres de rugosité de différentes natures (amplitude, espacement, hybrides) sont pris en compte dans ce travail afin de

caractériser au mieux la topographie de la surface et d'apporter une meilleure compréhension de son influence sur la bioréceptivité.

La plupart des travaux sur la biocolonisation phototrophe des matériaux cimentaires concernent la lutte contre l'encrassement biologique des façades des bâtiments. Le type d'essai le plus courant simule les conditions de ruissellement d'eau de pluie sur les façades. Les autres essais ont généralement lieu avec un milieu statique.

Les essais statiques ou de ruissellement ne sont pas adaptés à l'étude de la colonisation des parties de structures immergées dans les eaux de rivières. Les conditions dans ce type de milieux naturels sont donc constamment dynamiques et saturées en eau ce qui n'est pas le cas pour les deux types d'essais évoqués ci-dessus. S'il est partiellement dynamique (généralement une à deux heures par journée), l'essai de ruissellement provoque une alternance de phases sèches et humides, amplifiant ainsi le rôle de la porosité comme réservoir d'humidité ce qui pourrait probablement dissimuler le rôle de la rugosité dans la biocolonisation.

Un nouvel essai de biocolonisation phototrophe doit donc être mis en place pour ces travaux de thèse afin de simuler les conditions immergées en eau de rivière.

Enfin, l'étude de la littérature sur l'indentation des matériaux cimentaires a permis de retenir cette technique pour l'évaluation de la détérioration surfacique des pâtes de ciment. L'objectif étant à termes d'évaluer la dégradation des paramètres mécaniques de matériaux cimentaires biodétériorés.

Chapitre II.

Matériel et Méthodes

1 Matériaux étudiés

1.1 Formulations

Les échantillons sont des pâtes de ciment de douze formulations différentes : trois rapports E/C (0,3 ; 0,4 et 0,5) sont utilisés pour chacune des quatre nuances cimentaires suivantes :

- CEM I 52,5 N;
- CEM III/A 42,5 N-LH;
- CEM V/A (S-V) 32,5 N LH;
- Ciment d'aluminates de calcium (norme EN 14647).

Les fiches produit de ces ciments sont données en Annexe 3 et leurs compositions chimiques respectives sont présentées dans le Tableau II.1. Ces ciments seront respectivement notés CEM I, CEM III, CEM V et CAC dans ce manuscrit.

Tableau II.1 : composition chimique en pourcentages massique des différents ciments étudiés (nc = non communiqué).

	CEM I	CEM III	CEM V	CAC
SiO ₂	19,8	28,9	29,3	3,5 – 5,5
Al ₂ O ₃	4,5	8,7	10,1	37,5 – 41,0
Fe ₂ O ₃	3,2	1,9	3,6	13,0 – 17,5
CaO	61,3	48,1	44,0	35,5 – 39,0
MgO	4,6	5,5	4,4	< 1,5
TiO ₂	nc	nc	nc	< 4,0
SO ₃	3,7	2,9	3,0	≤ 0,5
K ₂ O	1,1	1,0	1,0	nc
Na ₂ O	0,3	0,4	0,37	nc

Une nomenclature spécifique a été adoptée pour désigner les différentes formulations (Tableau II.2).

Tableau II.2 : nomenclature des formulations.

E/C \ Ciment	0,3	0,4	0,5
CEM I	I-3	I-4	I-5
CEM III	III-3	III-4	III-5
CEM V	V-3	V-4	V-5
CAC	A-3	A-4	A-5

Les choix du ciment de haut fourneau (CEM III), du ciment composé (CEM V) et du ciment d'aluminates de calcium (CAC) sont justifiés par leur préconisation dans les milieux chimiquement agressifs [FD P 18-011]. Le ciment Portland (CEM I) est utilisé comme référence. Plus de détails sur ces choix sont donnés en Annexe 4 traitant du contexte environnemental et normatif.

1.2 Elaboration

Le mélange de ciment et d'eau distillée a été réalisé à l'aide d'un malaxeur tournant à vitesse lente. Le malaxage se fait en suivant les étapes suivantes (NF EN 196-3) :

- Malaxage du mélange eau – ciment pendant 90 secondes ;
- Raclage des parois du bol ;
- Malaxage pendant 90 secondes.

Un moule en silicone pour 20 échantillons de dimensions 60x28x10 mm³ a été utilisé.

Avec chaque gâchée, deux moules sont remplis. L'un est destiné aux essais de biocolonisation accélérée et l'autre est destiné aux essais de caractérisation et d'indentation (Figure II.1). L'opération de moulage s'effectue suivant les étapes suivantes :

- Remplissage du moule et étalage par une spatule ;
- Serrage par 10 chocs sur une table à choc ;
- Remplissage total des moules et étalage ;
- Serrage par 20 chocs ;
- Arasement de la face supérieure par une spatule.

À la suite de la dernière étape, des tiges filetées en nylon ont été piquées à mi-profondeur dans les échantillons destinés à l'essai de biocolonisation. Elles sont maintenues grâce à une plaque en plastique pendant les premières 24 heures avant démoulage (Figure II.1). Ces tiges servent à fixer les échantillons pendant l'essai à l'aide d'un écrou papillon.

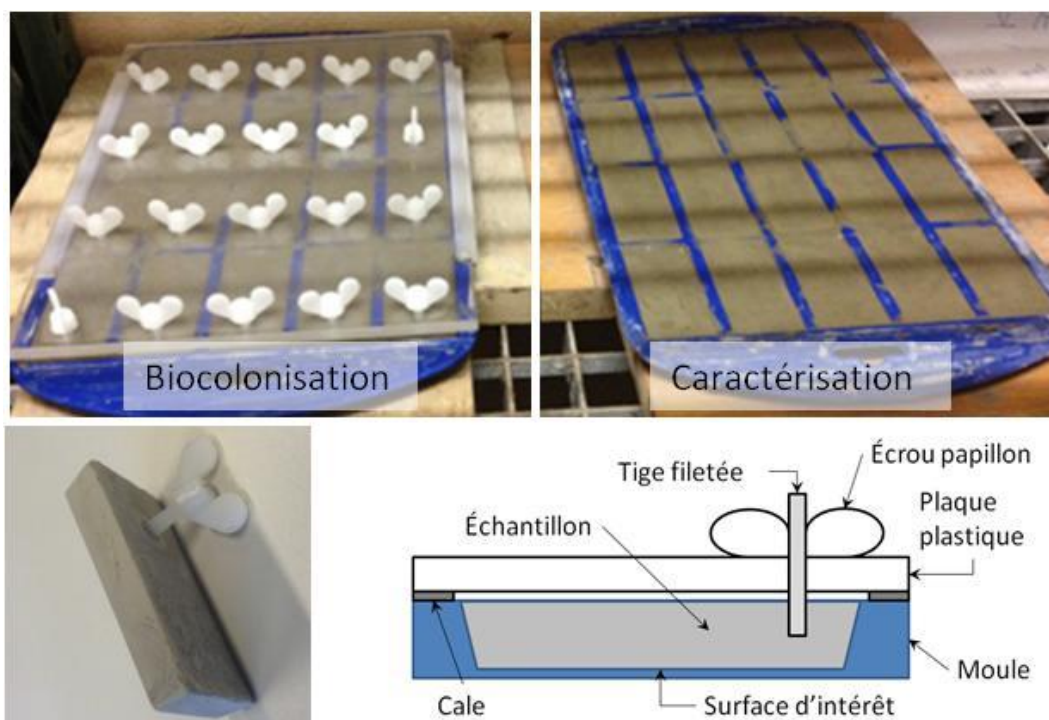


Figure II.1 : moulage des échantillons et fixation par tige filetée.

Les moules ont ensuite été placés dans une chambre de conservation à une humidité relative $HR = 95 \pm 3\%$ et température ambiante ($20^\circ \pm 3^\circ C$). Les échantillons sont démoulés après 24h.

1.3 Polissage

La surface d'intérêt d'un échantillon est celle dont la bioréceptivité est étudiée. Il s'agit de la surface vue de dessous lors du moulage (Figure II.1).

Brute de décoffrage, cette surface est affectée par le contact avec le moule en silicone : des zones colorées en bleu (couleur du moule) y sont visibles. L'observation de ces zones à différentes échelles au microscope optique (Figure II.2) montre la présence d'une couche superficielle surélevée par rapport au reste de la surface (Figure II.2(c)).

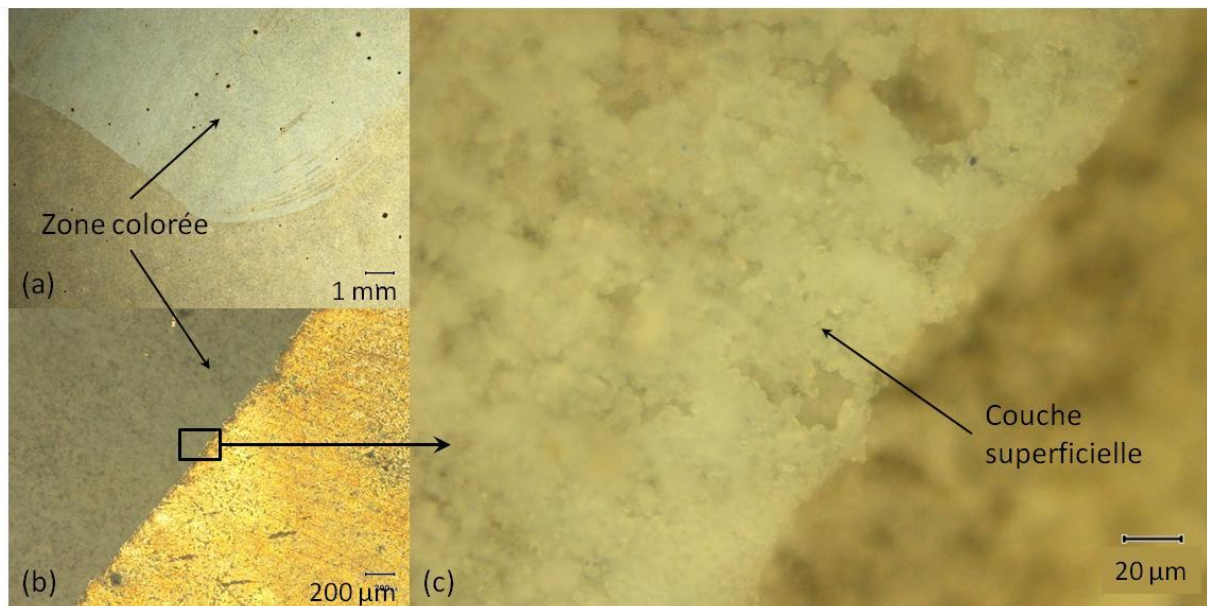


Figure II.2 : observation au microscope optique de la couche superficielle formée au contact du moule en silicone.

La surface d'intérêt brute de décoffrage a également fait l'objet d'une étude par analyseur dynamique de profil de goutte (Krüss DSA30). Une goutte d'eau est déposée sur la surface étudiée et son profil est suivi au cours du temps à l'aide d'une caméra rapide. L'analyse des images de profil de goutte enregistrées permet de déterminer des paramètres comme le volume de la goutte ainsi que son angle de contact avec la surface θ_c (Figure II.3). Ces paramètres et leur évolution au cours du temps fournissent des informations sur l'hydrophobicité de la surface et la porosité du matériau.

L'essai réalisé sur une surface brute de décoffrage a mis en évidence un profil de goutte n'évoluant pas dans le temps, avec un angle de contact constant $\theta_c < 90^\circ$ (Figure II.3(a)). Ceci révèle un caractère hydrophobe de la surface et indique l'absence d'absorption de la goutte par le matériau, contrairement à la surface polie (Figure II.3(b)). La pâte de ciment durcie étant un matériau poreux, ce constat pourrait témoigner d'une porosité de surface colmatée ou modifiée sous l'effet du moule en silicone.

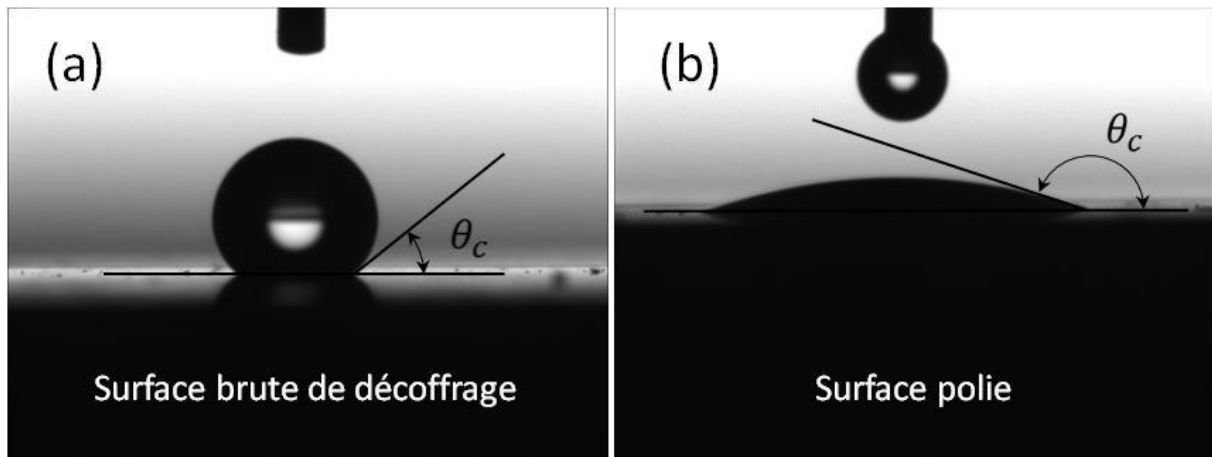


Figure II.3 : dépôt de goutte d'eau sur une surface (a) brute de décoffrage et (b) polie.

Le contact avec le moule affecte la surface en termes d'hydrophobicité et de porosité ou encore avec la formation d'une couche superficielle. Ces facteurs conditionnent la bioréceptivité de la surface, ce qui empêche l'étude de l'influence des paramètres intrinsèques du matériau. Le polissage, permettant de retirer toute présence de silicone, est donc choisi comme solution à ce problème, en éliminant la surface affectée par le moule.

Les surfaces d'intérêt des différents échantillons sont donc polies manuellement directement après démoulage. Le polissage est réalisé pendant une minute avec un papier de verre de grade P320 (taille moyenne des grains : $46,2 \mu\text{m}$ selon ISO 6344) à une vitesse de rotation du disque de 200 tr/min, en utilisant l'eau du robinet comme lubrifiant. Immédiatement après polissage, chaque échantillon est passé dans un bain d'ultrasons (dans un bécher rempli d'eau distillée) pendant deux minutes, ce qui permet d'enlever les dépôts susceptibles de s'être produits pendant le polissage.

Un essai de dépôt de goutte est réalisé sur la surface d'intérêt après polissage. La goutte mouille la surface avec un angle de contact initial $\theta_c > 90^\circ$. Elle évolue ensuite avec le temps en s'étalant sur la surface et en étant absorbée par le matériau et finit par disparaître. Le polissage a bien supprimé l'effet hydrophobe et non absorbant du parement lié au coffrage.

1.4 Conservation et séchage

Après polissage, les échantillons ont été conservés dans la chambre de conservation ($\text{HR} = 95 \pm 3\%$ et température ambiante) jusqu'au démarrage de l'essai accéléré. Ce mode de cure est préféré à celui dans l'eau puisqu'il permet, grâce au contact avec le CO_2 de l'air, de commencer le processus de carbonatation des échantillons et ainsi d'abaisser leur pH de surface ce qui favorise le développement de certains microorganismes (neutrophiles).

Les échantillons ont été séchés avant ou en cours de certains essais de caractérisation (porosité, rugosité, indentation...) comme il est détaillé dans les descriptions ultérieures de chacun de ces essais. Ce séchage a été réalisé dans une étuve à 50°C jusqu'à stabilisation de la masse (la masse est considérée constante lorsque deux pesées successives réalisées à $24 \pm 2 \text{ h}$ d'écart ne diffèrent pas de plus de 0,1% entre elles selon la norme NF EN 1925).

2 Caractérisation des pâtes de ciment

2.1 Porosité accessible à l'eau

La mesure de la porosité totale accessible à l'eau des échantillons a été adaptée de la norme NF P18-459. Le dispositif expérimental est présenté dans la Figure II.4. Les échantillons ont été saturés en eau par imbibition sous vide, ce qui assure un remplissage maximal des pores en eau : ils ont été placés dans une cloche (dessiccateur) à vide et l'air contenu dans leurs pores a dans un premier temps été pompé par le biais d'une pompe à vide (8 mbar). Parallèlement, de l'eau distillée a été placée dans une deuxième cloche à vide où elle a subi un dégazage (Figure II.4). Jusque-là, les deux cloches ne communiquent pas : les robinets les séparant sont fermés. A la fin de cette première étape qui dure 4 h, les robinets sont ouverts tout en continuant à pomper du côté des échantillons : les deux cloches sont reliées et les échantillons sont progressivement imbibés par l'eau dégazée et gardés ensuite dans l'eau pendant 44 h supplémentaires (Figure II.4).

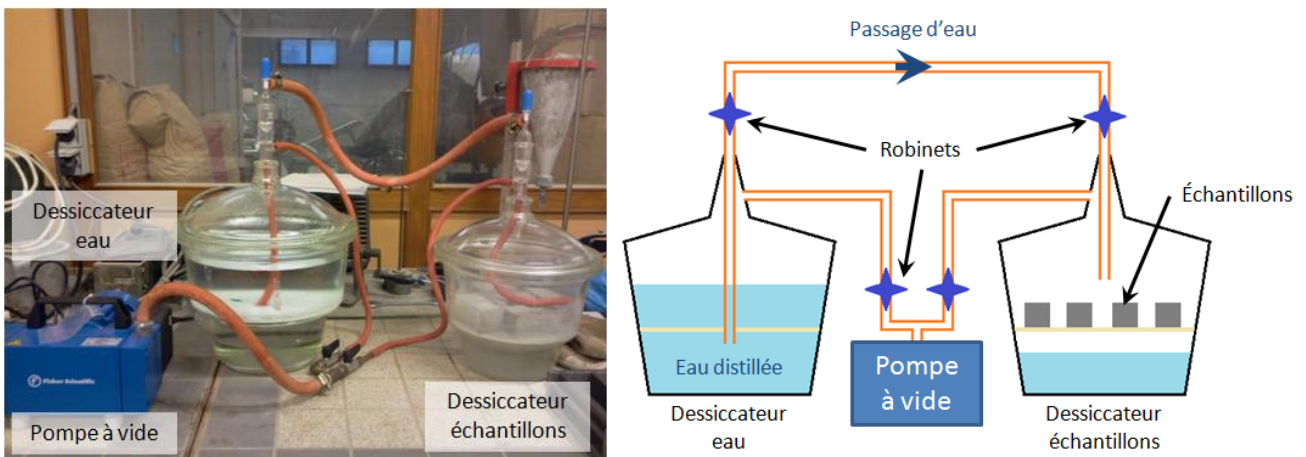


Figure II.4 : montage expérimental de saturation sous vide.

Les échantillons supposés saturés ont ensuite été pesés de deux manières différentes :

- A l'air : l'échantillon est essuyé rapidement avec un papier humide après son retrait de l'eau et pesé immédiatement. La masse enregistrée est notée m_{air} .
- Pesée hydrostatique : l'échantillon est suspendu à la balance et complètement immergé dans un bassin d'eau (Figure II.5). La masse ainsi mesurée est notée m_{eau} .

Ces deux pesées permettent de déterminer le volume apparent V_t de l'échantillon donné par :

$$V_t = \frac{m_{air} - m_{eau}}{\rho_{eau}} \quad (II.1)$$

L'échantillon a ensuite été séché comme décrit précédemment et repesé après séchage. La masse mesurée est notée m_{sec} . Cette masse et m_{air} permettent ainsi d'accéder au volume $V_{p.acc}$ de la porosité accessible à l'eau donné par l'expression suivante :

$$V_{p.acc} = \frac{m_{air} - m_{sec}}{\rho_{eau}} \quad (II.2)$$



Figure II.5 : dispositif expérimental de pesée hydrostatique.

En utilisant les expressions de $V_{p.acc}$ et V_t (équations II.1 et II.2), la porosité accessible à l'eau ϕ_{acc} s'écrit :

$$\phi_{acc}(\%) = \frac{V_{p.acc}}{V_t} \cdot 100 = \frac{m_{air} - m_{sec}}{m_{air} - m_{eau}} \cdot 100 \quad (II.3)$$

Il est à noter que cette technique permet également de calculer la masse volumique apparente ρ_{app} des pâtes de ciment à travers l'expression suivante :

$$\rho_{app} = \frac{m_{sec}}{V_t} = \frac{m_{sec}}{m_{air} - m_{eau}} \cdot \rho_{eau} \quad (II.4)$$

Cet essai est mené sur trois échantillons de chacune des douze formulations de pâte de ciment étudiées. Les valeurs de porosité et de masse volumique retenues sont les moyennes sur les trois échantillons de chaque formulation.

2.2 Imbibition capillaire

La mesure de porosité totale accessible à l'eau ne fournit qu'une information globale sur la porosité, à savoir le volume total des pores. La mesure d'imbibition capillaire (appelée aussi « montée capillaire ») permet de tirer des informations supplémentaires sur la géométrie du réseau poreux.

L'essai utilisé consiste à placer la face d'intérêt (polie) d'un échantillon au contact d'eau distillée. L'échantillon s'imbibe progressivement d'eau à travers cette face appelée « surface d'imbibition ». D'une manière générale, des mesures sont effectuées pour enregistrer l'évolution au cours du temps de deux grandeurs significatives :

- La prise de masse de l'échantillon,
- La hauteur de la frange de montée capillaire mesurée sur les surfaces extérieures latérales de l'échantillon.

Dans le cadre de cette étude, la hauteur de frange n'a pas été mesurée puisque la montée est très hétérogène et rapide sur une hauteur totale faible (moins d'un centimètre). C'est uniquement la prise de masse qui a été mesurée.

L'essai d'imbibition capillaire est décrit dans la norme EN 480-5 qui recommande que le niveau d'eau doit être maintenu pendant tout l'essai à 3 ± 1 mm au-dessus de la base de l'échantillon. Cependant, l'essai a été adapté selon Bur *et al.* [125] (Figure II.6).

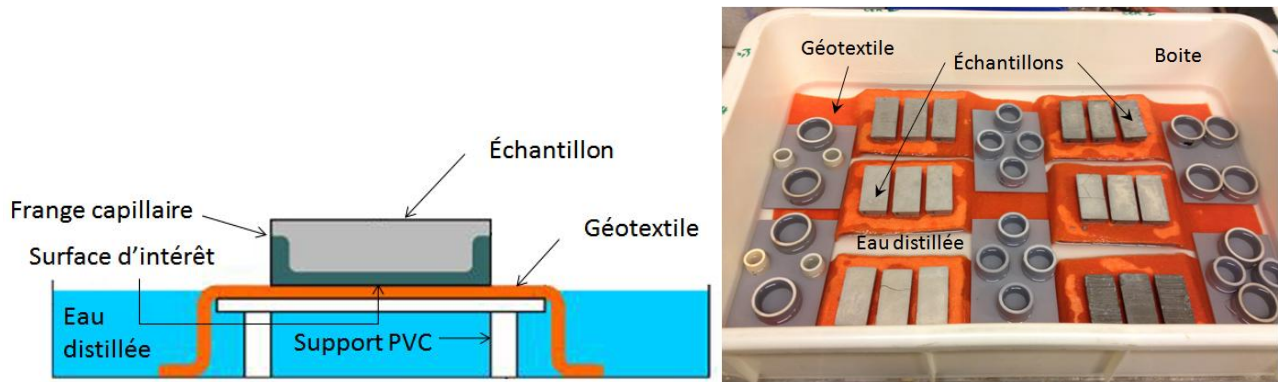


Figure II.6 : essai d'imbibition capillaire – schéma [125] et échantillons dans la boîte.

Cette variante a l'avantage de limiter l'imbibition à la seule surface d'intérêt (Figure II.6), contrairement à la norme qui permet une imbibition par le bas des surfaces latérales. Elle consiste à poser la face d'intérêt de l'échantillon, préalablement séchée, sur un géotextile drainant assurant l'apport permanent en eau sur la surface d'imbibition grâce à ses extrémités plongeant dans l'eau. Ce géotextile est placé sur un support rigide (en PVC) maintenant en hauteur la base de l'échantillon par rapport au niveau de l'eau (Figure II.6).

L'application de cette variante est d'autant plus importante que la taille des échantillons est très réduite ce qui augmente l'erreur en utilisant le protocole de la norme.

L'essai d'imbibition capillaire a été mené sur trois échantillons de chacune des douze formulations de pâte de ciment. Il a été réalisé à température ambiante dans une boîte (Figure II.6) régulièrement fermée entre les pesées, pour limiter les perturbations dues à l'évaporation de l'eau.

Avant le début de l'essai, les échantillons ont été séchés et pesés à l'état sec. Les masses enregistrées, notées m_0 , servent de référence pour le calcul de la prise de masse tout au long de l'essai : $\Delta m = m - m_0$.

A l'instant $t = 0$, les échantillons sont placés sur le géotextile absorbant déjà en place et imbibé d'eau. Commencent ensuite les mesures de la prise de masse selon les échéances (Tableau II.3) durant la première journée de l'essai et à une fréquence de une à deux mesures par jours pour les jours suivants. Avant chaque pesée, la surface d'intérêt de chaque échantillon (au contact du géotextile) a été essuyée avec un papier humide afin d'éliminer la goutte d'eau restant accrochée à l'échantillon lorsqu'il est retiré.

Tableau II.3 : échéances des pesées pendant la première journée d'essai d'imbibition capillaire.

0 min	3 min	8 min	18 min	28 min
38 min	48 min	58 min	1 h 8 min	1 h 18 min
1 h 28 min	1 h 38 min	2 h 8 min	2 h 38 min	3 h 8 min
3 h 38 min	4 h 8 min	5 h 8 min	6 h 8 min	7 h 8 min

La masse des échantillons a tendance à se stabiliser dans le temps. La prise de masse correspondante à la masse finale stable (notée Δm_f) permet de déterminer un volume de porosité (connaissant la masse volumique de l'eau imbibée occupant ce volume $\rho_{eau} = 1\text{g/cm}^3$) noté $V_{p.cap}$ et donné par :

$$V_{p.cap} = \frac{\Delta m_f}{\rho_{eau}} \quad (II.5)$$

La stabilisation de la masse intervient à des échéances différentes d'une formulation à l'autre et même d'un échantillon à l'autre pour une même formulation. Afin de s'affranchir de ces différences, la masse finale stable m_f a été mesurée à une échéance assez grande pour s'assurer que toutes les masses soient stables. Cette échéance a été fixée à 30 jours pour cette étude.

Le volume poreux $V_{p.cap}$ (équation II.5) permet ainsi de déterminer une porosité notée ϕ_{cap} en calculant le volume total de l'échantillon à partir de sa masse sèche et de la densité apparente obtenue grâce à l'essai de porosité accessible à l'eau :

$$\phi_{cap}(\%) = \frac{V_{p.cap}}{V_t} \cdot 100 = \frac{\Delta m_f \rho_{app}}{\rho_{eau} m_0} \cdot 100 \quad (II.6)$$

Dans une première phase de l'essai, le rapport $\Delta m/S$, où S est l'aire de la surface par laquelle se fait l'imbibition, évolue d'une façon linéaire en fonction de la racine carrée du temps selon la relation suivante :

$$\frac{\Delta m}{S} = A\sqrt{t} \quad (II.7)$$

où t est le temps écoulé depuis le premier contact entre l'échantillon et l'eau et A est le coefficient de capillarité qui décrit donc la cinétique d'imbibition capillaire.

Cette relation expérimentale découle des relations de Washburn [126] décrivant la cinétique d'imbibition capillaire d'un tube capillaire droit, lisse et de rayon constant :

$$V = \pi r^2 \sqrt{\frac{r\gamma \cos \alpha}{2\eta} t} \quad (II.8)$$

où V est le volume d'eau dans le capillaire, r le rayon du capillaire, γ la tension de surface, α l'angle de contact et η la viscosité dynamique de l'eau.

La structure poreuse d'une pâte de ciment est évidemment bien plus complexe que ce modèle simplifié du capillaire cylindrique parfait. Cependant, cette relation théorique décrit généralement bien la cinétique d'imbibition capillaire d'ensemble pour des réseaux complexes. Le coefficient de capillarité A peut ainsi être exprimé par analogie en fonction d'un rayon capillaire moyen \hat{r} qui serait représentatif de l'ensemble du réseau poreux :

$$A = \frac{\pi \hat{r}^2}{S} \sqrt{\frac{\hat{r} \gamma \cos \alpha}{2\eta}} \quad (II.9)$$

Le coefficient de capillarité A informerait ainsi sur la géométrie du réseau poreux.

Ce coefficient est déterminé à partir de la courbe expérimentale de la fonction $\frac{\Delta m}{S} = f(\sqrt{t})$ et correspond à la pente de sa première partie linéaire (Figure II.7). D'un point de vue pratique, une fonction par parties est ajustée aux points expérimentaux. La première partie de la fonction est linéaire et sa pente n'est autre que le coefficient de capillarité A . Pour la deuxième partie, le choix adopté a été celui de la fonction hyperbolique ($x \rightarrow ax + b + \frac{c}{x+d}$) qui permet de bons ajustements et le seuil entre les deux parties est lui-même défini comme variable d'ajustement.

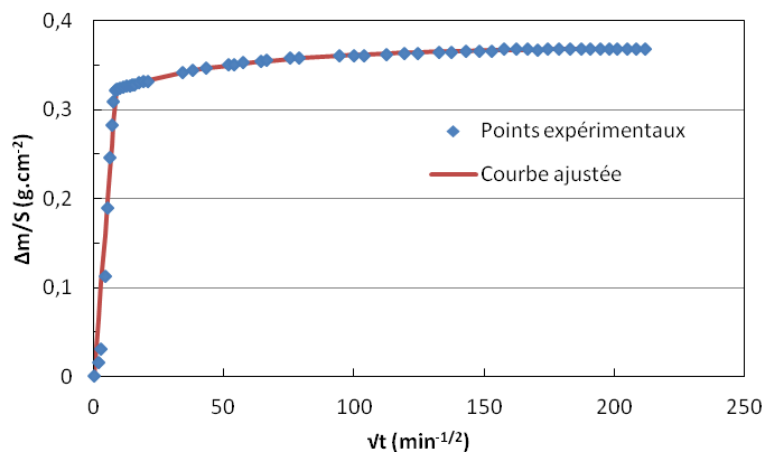


Figure II.7 : ajustement réalisé sur les données de prise de masse pour la détermination du coefficient de capillarité.

2.3 Rugosité

Pour la caractérisation de la rugosité à la surface des échantillons, un système de mesure optique sans contact de microtopographie 3D a été utilisé. Il s'agit de la station MICROMESURE STIL qui est basée sur le principe de la microscopie confocale chromatique [127] (Figure II.8). Un crayon optique (de 300 μm de profondeur de champ) émettant un faisceau chromatique balaye la surface de l'échantillon en x et y en permettant, grâce à un capteur, de déterminer l'altitude z de chaque point (x, y) et donc la microtopographie de la

surface. Un exemple de représentation du relief d'une surface de pâte de ciment reconstituée à partir d'une telle topographie avec le logiciel Mountains Map est présenté sur la Figure II.9.

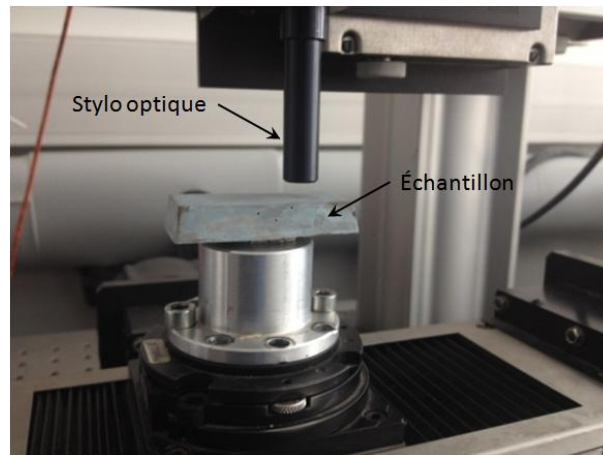


Figure II.8 : caractérisation de rugosité par microscopie confocale chromatique (Station MICROMESURE STIL).

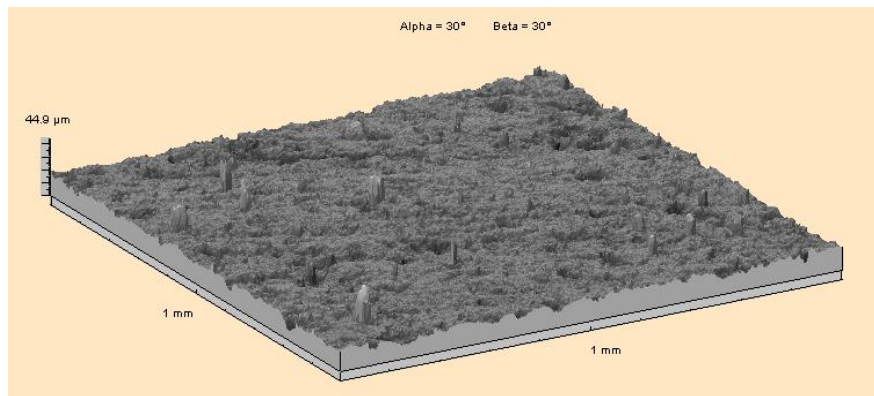


Figure II.9 : représentation 3D d'une surface (1 mm^2) de pâte de ciment (CEM I, $E/C = 0,4$) reconstituée sous Mountains Map.

Pour chaque formulation étudiée (douze), trois échantillons ont été caractérisés. Afin de s'affranchir de l'influence de l'humidité des échantillons sur la mesure, ces derniers ont préalablement été séchés. Pour chaque échantillon, trois surfaces ($1 \times 1 \text{ mm}^2$)¹⁶ arbitrairement choisies (Figure II.10) ont été balayées avec des pas latéraux de $2 \text{ }\mu\text{m}$ suivant x et y .

Les surfaces (topographies) brutes obtenues ont été redressées par la méthode du plan des moindres carrés. Les différents paramètres de rugosité ont ensuite été déterminés à partir de ces surfaces redressées. Les paramètres calculés (Figure II.10) ont été présentés au premier chapitre ainsi qu'en Annexe 2. Chaque paramètre est moyenné sur neuf surfaces mesurées pour chaque formulation (3 surfaces x 3 échantillons).

¹⁶ La rugosité doit être évaluée sur des surfaces de même taille et en utilisant un même pas de mesure afin d'être comparables. Les valeurs des paramètres de rugosité calculés dépendent en effet de ces deux paramètres de mesure. Cet aspect est un peu plus abordé au quatrième chapitre.

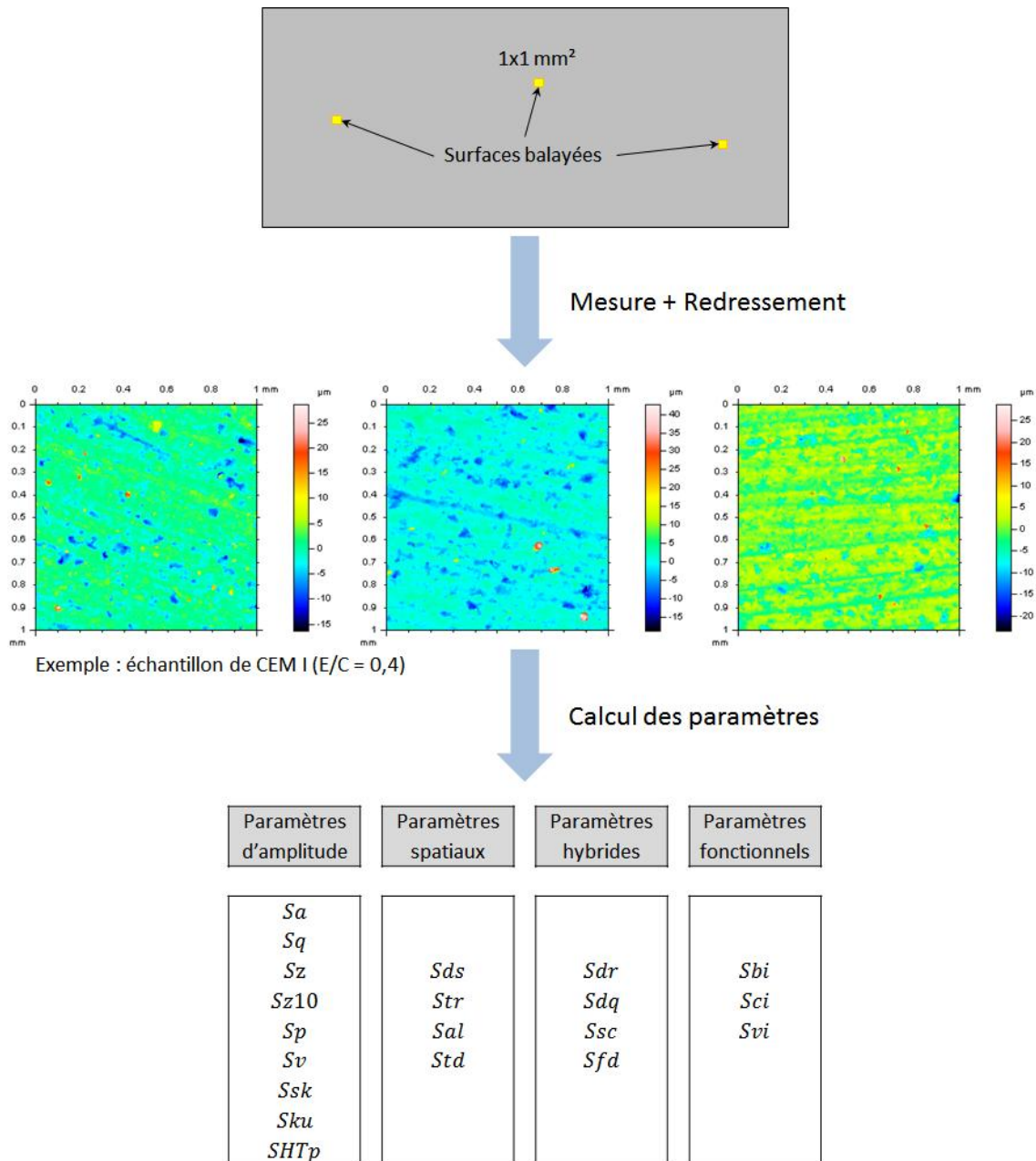


Figure II.10 : démarche de caractérisation de la rugosité d'un échantillon.

➤ Analyse en composantes principales (ACP)

L'ensemble des données de rugosité a fait l'objet d'une analyse en composantes principales (ACP). L'ACP est une méthode statistique multivariée qui permet d'obtenir une représentation synthétique d'un ensemble de données. Ces données consistent en un nombre n de variables de départ (ici les paramètres de rugosité) mesurées sur plusieurs individus d'une population (ici l'ensemble des échantillons de pâtes cimentaires). Les individus sont donc initialement représentés dans un espace à n dimensions où les n axes correspondent aux variables de départ.

Le principe de l'ACP consiste à projeter les données dans un espace de dimensions inférieures permettant une analyse plus facile. Les axes du nouvel espace sont appelés composantes principales et s'expriment comme une combinaison linéaire des anciens axes (anciennes variables).

Le premier axe (composante) principal est l'axe suivant lequel il y a la plus grande dispersion du nuage de points (le plus grand allongement le long de l'axe), permettant de distinguer au mieux les points. En terme statistique, c'est l'axe qui a la plus grande variance ou pourcentage d'inertie (on parle de variance expliquée). Le 2ème axe principal, est la deuxième direction d'allongement du nuage. C'est celui qui a la plus grande inertie résiduelle après la première composante, et ainsi de suite. Le pourcentage d'inertie ou de dispersion représente la quantité d'information recueillie par un axe principal. Le nombre d'axes principaux retenus pour l'analyse est le minimum permettant de synthétiser un maximum de l'information (pourcentage de variance expliquée cumulé sur les axes retenus).

Si les variables de départ peuvent être corrélées entre elles (par combinaisons linéaires), les nouvelles composantes principales présentent l'avantage d'être décorrélées (axes principaux orthogonaux).

Après calcul et détermination des composantes principales retenues, les variables de départ sont projetées sur les plans factoriels (formés par deux axes principaux). Cela permet de visualiser les relations entre les variables et d'expliquer la signification des composantes principales :

- Plus la variable est loin de l'origine (proche du cercle de rayon 1 appelé cercle des corrélations), mieux elle est représentée par le plan factoriel.
- Plus la variable est proche d'un axe et loin de l'origine, mieux elle est représentée par cet axe et la composante principale correspondante. On dit qu'elle décrit bien cet axe ou inversement.
- Pour deux variables, plus l'angle entre les deux est faible, plus les deux sont corrélées. Un angle de 180° correspond à une corrélation négative (inverse).

La projection des individus (échantillons) sur les plans factoriels permet de visualiser les différences et similitudes entre les individus. Elle permet donc de visualiser l'existence éventuelle de groupes d'individus et d'expliquer les différences et les similitudes entre ces groupes.

2.4 Mesure de pH

Le pH de la surface des pâtes cimentaires a été mesuré en utilisant un pH-mètre HANNA HI 99171 équipée d'une électrode HANNA HI 1414 D (précision 0,02 pH) à contact plat ce qui la rend adaptée à la mesure du pH de surfaces de matériaux solides.

La surface de l'échantillon a été humidifiée par une goutte d'eau distillée déposée à l'aide d'une seringue. Le contact plat de l'électrode a ensuite été placé contre la zone humidifiée de la surface et maintenue ainsi jusqu'à stabilisation de la mesure.

3 Indentation des pâtes de ciment durcies

3.1 L'essai d'indentation

Les essais d'indentation ont été réalisés avec le Revetest Xpress+ (Anton Paar TriTec SA) en utilisant une pointe en diamant de type Vickers (d'angle $\alpha = 136 \pm 0,2^\circ$). Les surfaces indentées sont les surfaces d'intérêt polies après démoulage (Figure II.11). Les échantillons ont été séchés préalablement à l'indentation.

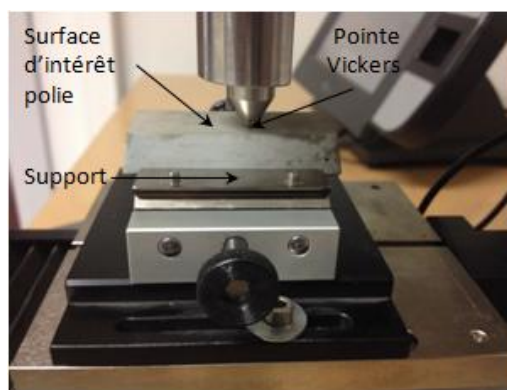


Figure II.11 : indentation d'un échantillon de pâte de ciment.

Lors d'une indentation, un cycle de charge – décharge est appliqué. Ce cycle consiste en une phase de chargement jusqu'à la charge maximale de 20 N, un maintien à cette charge pendant 30 s. suivi d'une phase de décharge. La vitesse de charge et de décharge est fixée à $10 \text{ N} \cdot \text{min}^{-1}$ (Figure II.12(a)). Cet essai permet de représenter l'évolution de la charge (force) P en fonction du déplacement h (Figure II.12(b)).

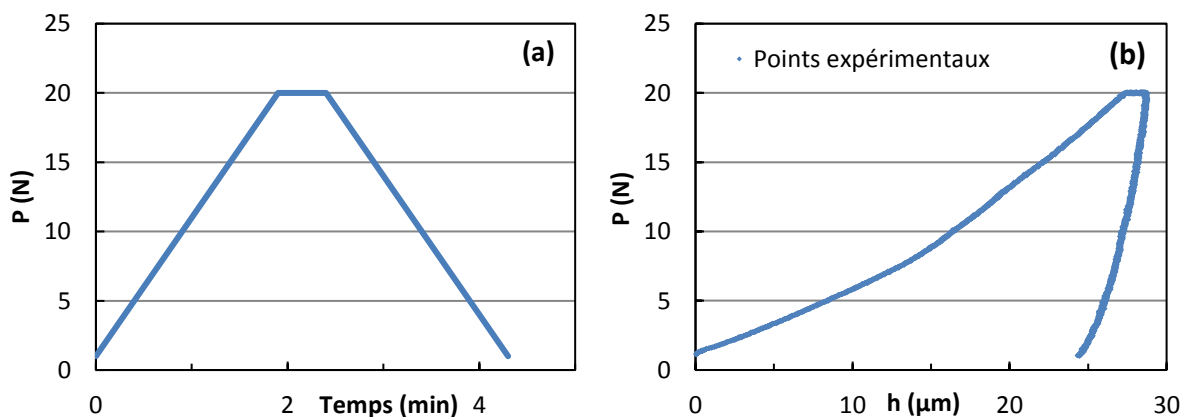


Figure II.12 : cycle de charge – décharge appliqué lors d'une indentation à 20 N de charge maximale (a) et courbe charge – déplacement obtenue pour une pâte de ciment avec un tel cycle (b).

Pour chaque formulation étudiée, trois échantillons ont été soumis aux essais d'indentation avec un minimum de 15 indentations par échantillons. Les points indentés ont été disposés sur trois lignes parallèles (L1, L2 et L3) à la surface de l'échantillon (Figure II.13). Chaque couple de points est espacé d'au moins 2 mm afin d'éviter le chevauchement des volumes sollicités par deux indentations voisines et annihiler ainsi l'interférence de ces indentations.

Les indentations ont été éloignées d'au moins 5 mm du bord de l'échantillon afin d'éviter les effets de bord provenant notamment de la microstructure spécifique de la peau [2].

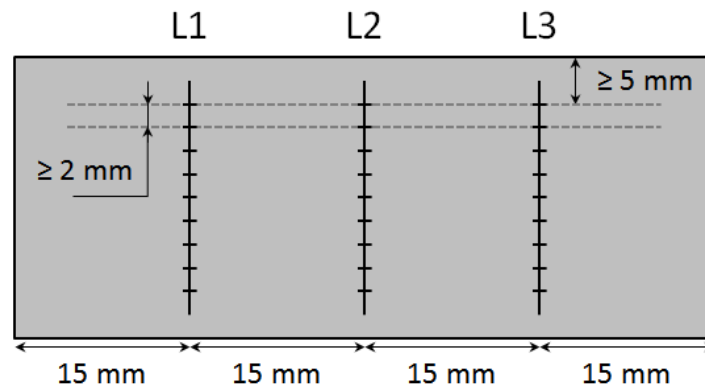


Figure II.13 : disposition des points d'indentation sur un échantillon, exemple avec 27 points (9 par ligne).

3.2 Extraction des paramètres

Le calcul de paramètres mécaniques du matériau (module d'élasticité et dureté) nécessite la détermination de deux paramètres de l'essai d'indentation qui sont l'aire de contact projetée A_p et la rigidité S_i .

3.2.1 Détermination de la rigidité

La rigidité S est définie comme la pente de la courbe au début de la phase de décharge (Figure II.14(a)). Le calcul de cette pente se fait en supposant que la courbe de décharge suit une loi de puissance de la forme $P = \alpha \cdot (h - h_f)^m$ où h_f correspond à la profondeur résiduelle (finale) de pénétration et α et m sont des constantes [102]. Un ajustement de ces paramètres permet ainsi d'obtenir la fonction qui décrit le mieux la courbe de décharge expérimentale (Figure II.14(b)) et dont la dérivée au point de déplacement maximal h_{max} n'est autre que la rigidité S :

$$S = \frac{dP}{dh_{h_{max}}} = m \cdot \alpha \cdot (h - h_f)^{m-1} \quad (II.10)$$

Afin de s'affranchir de la rigidité de l'appareil S_m , celle-ci a été évaluée par des essais « à vide » réalisés sans échantillon, en appliquant directement un poinçon plat sur le support de l'appareil (Figure II.11). En utilisant la valeur de rigidité obtenue, les valeurs de déplacement h enregistrées lors d'un essai d'indentation ont été corrigées par la formule suivante où h_{corr} est la valeur corrigée du déplacement :

$$h_{corr} = h - \frac{P}{S_m} \quad (II.11)$$

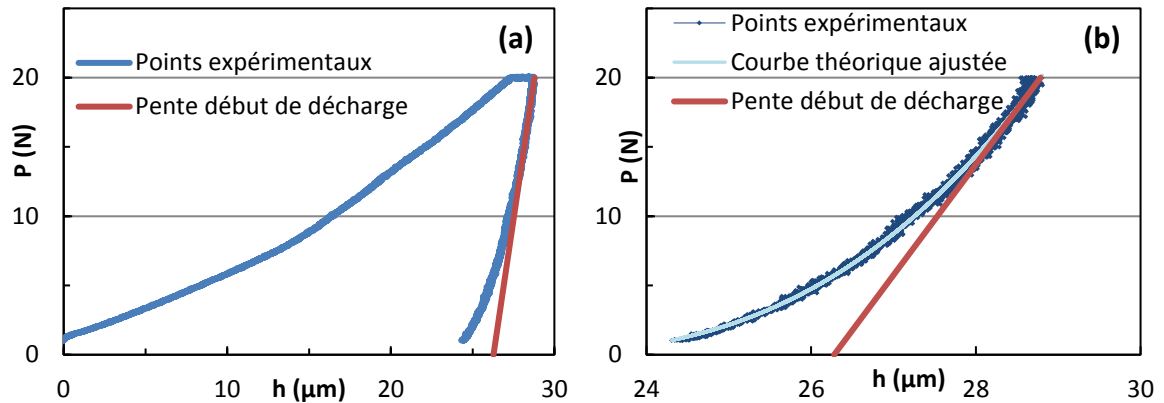


Figure II.14 : Courbe charge – déplacement d’un cycle d’indentation sur pâte de ciment avec pente au début de la décharge (a) et détail de l’ajustement de la courbe de décharge (b).

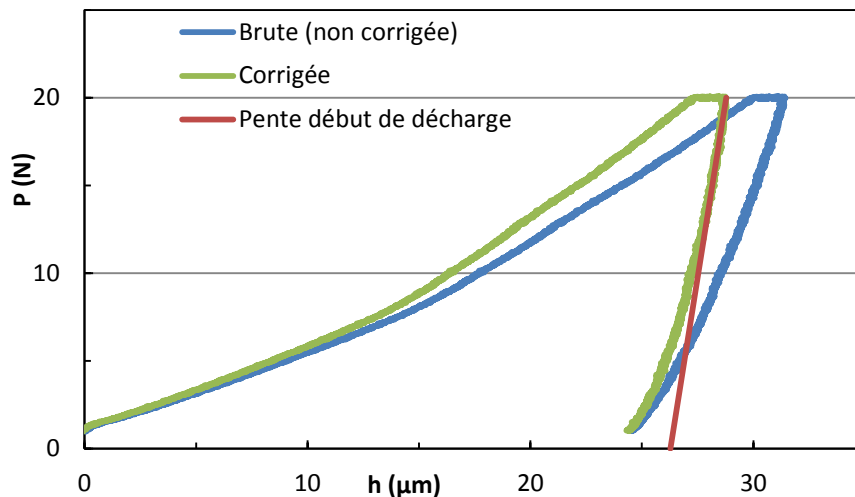


Figure II.15 : superposition d’une courbe brute avec la courbe corrigée correspondante.

La courbe charge – déplacement a ainsi été corrigée en tenant compte de la rigidité de l’appareil (Figure II.15). La rigidité S calculée sur la courbe corrigée n’est autre que la rigidité du couple échantillon-pointe S_i . Afin de simplifier les notations, celle-ci est notée S . Les différentes courbes présentées dans cette étude sont des courbes corrigées et le déplacement maximal h_{max} a également été déterminé à partir de la courbe corrigée.

3.2.2 Détermination de l’aire de contact

L’aire de contact projetée A_p , à pénétration et charge maximales, est déterminée géométriquement en fonction de la profondeur maximale de contact h_{cmax} . En supposant que l’indenteur est parfait, la pointe utilisée étant de type Vickers, cette aire de contact est donnée par [99] :

$$A_p(h_{cmax}) = 24,504 \cdot h_{cmax}^2 \quad (II.12)$$

La profondeur maximale de contact a été calculée grâce à l’expression suivante [102]:

$$h_{cmax} = h_{max} - \varepsilon \cdot \frac{P_{max}}{S} \quad (II.13)$$

Avec $\varepsilon = 0,75$ pour la pointe de type Vickers [99] et $P_{max} = 20$ N.

Cette expression (équation II.13) suppose la non formation d'un bourrelet sur les bords du contact. La validité de cette condition a donc du être vérifiée. La profondeur maximale de pénétration h_{max} utilisée dans l'équation II.13 a été déterminée à partir de la courbe charge - déplacement corrigée (Figure II.15). Une correction supplémentaire a par ailleurs été effectuée sur cette profondeur pour tenir compte de l'erreur commise à la détection de la surface qui se traduit par une sous-estimation de la profondeur. Les détails et la justification de cette correction sont donnés au dernier chapitre.

Quelques empreintes résiduelles d'indentation ont également fait l'objet de mesures par microscopie confocale chromatique. Leurs microtopographies de surface ainsi obtenues (Figure II.16) ont permis d'estimer autrement les profondeurs maximales de pénétration et les aires de contact projetées à des fins de vérification.

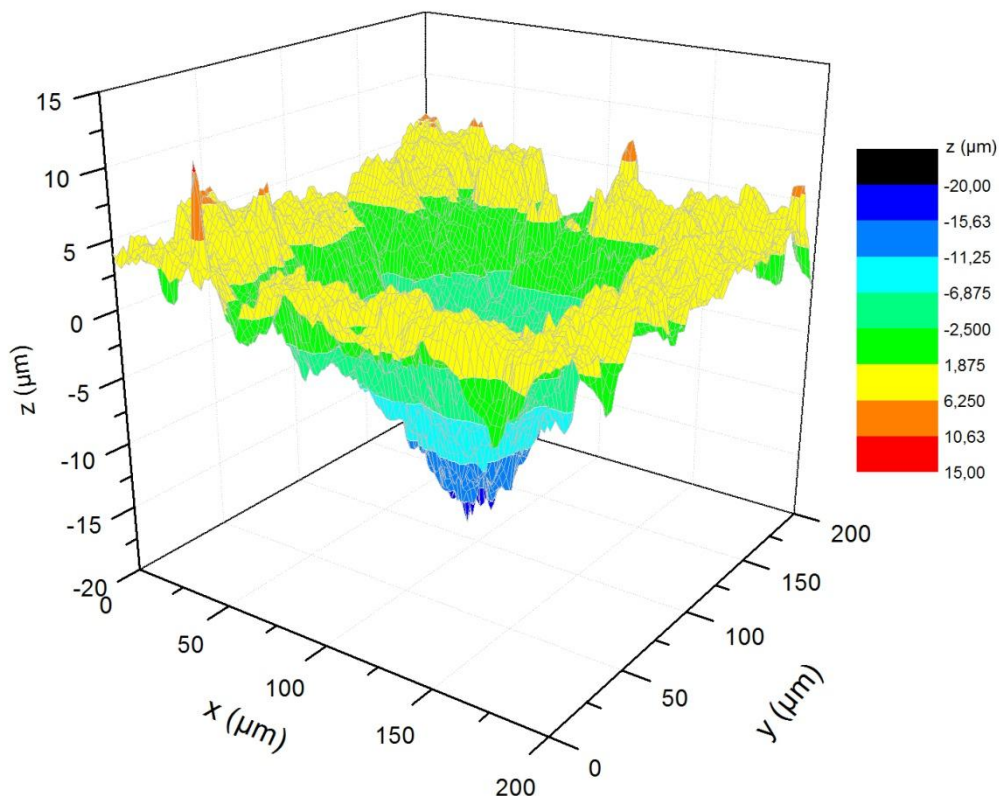


Figure II.16 : microtopographie d'une empreinte d'indentation.

3.3 Attaque chimique de surface

Pour valider la pertinence de l'indentation pour l'évaluation d'une détérioration de surface d'un matériau cimentaire, des pâtes de ciment de formulation I-3 ont été soumises à une

attaque chimique de surface. Ces surfaces attaquées ont été ensuite étudiées par micro-indentation et les résultats comparés à ceux d'échantillons similaires sains (sans attaque).

L'attaque chimique a été réalisée avec une solution de nitrate d'ammonium NH_4NO_3 à $480 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (6M). Cette solution ($\text{pH} \approx 5$) est largement utilisée dans les essais de lixiviation accélérée de matériaux cimentaires [128], [129]. L'échantillon a été complètement immergé pendant 24 h dans 150 mL de solution sous agitation (Figure II.17). Puis, il a été plongé dans l'eau distillée pendant 24 heures pour le rincer. Il a ensuite été séché dans une étuve ($T = 50^\circ$) avant de faire l'objet d'essais de micro-indentation.

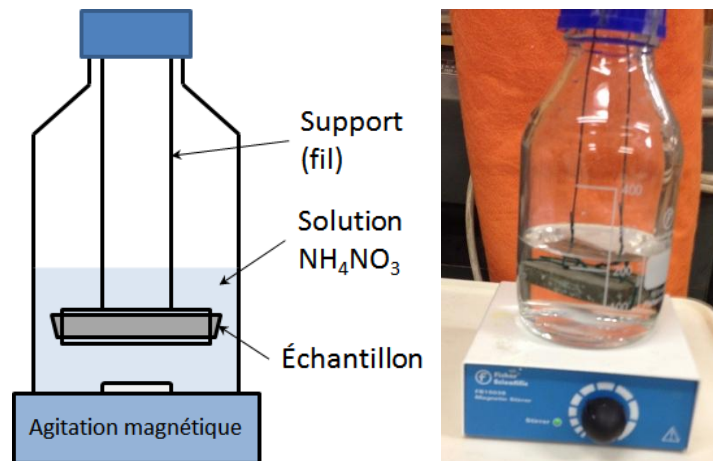


Figure II.17 : essai de lixiviation accélérée.

L'épaisseur dégradée (ou détériorée) $e_{dét}$ a été mesurée après les essais d'indentation grâce à une coloration à la phénolphthaléine. Cette épaisseur a en effet été corrélée à l'épaisseur non colorée par la phénolphthaléine $e_{phénol}$ suivant l'équation empirique suivante [129] :

$$e_{dét} = 1,17 \cdot e_{phénol} \quad (\text{II.14})$$

4 Essai de biocolonisation accélérée

4.1 Description de l'essai de biocolonisation

4.1.1 Montage expérimental (bioréacteur)

Le bioréacteur est une cuve rectangulaire en PE-HD (avec couvercle) de $685 \times 790 \times 605 \text{ mm}^3$ de dimension (contenance de 210 L). Elle contient le milieu de culture dans lequel se développent les microorganismes (volume de 92 L) sur une hauteur d'environ 28 cm (Figure II.19(a)). La cuve a été aménagée afin de pouvoir accueillir les échantillons et plusieurs équipements sont présents pour la transformer en bioréacteur.

Les pâtes de ciment étudiées ont été fixées sur des plaques rectangulaires en PMMA (« plaques porte-échantillons ») de $450 \times 340 \times 5 \text{ mm}^3$ de dimension. Les échantillons y ont été fixés en grille de 3 lignes (L1, L2 et L3) et 12 colonnes (Figure II.18). La fixation a été assurée

par des écrous papillons vissés aux tiges filetées solidaires des échantillons (piquées dans la pâte fraîche). Une grille de trous a en effet été préalablement percée dans chaque plaque de façon à correspondre aux emplacements des échantillons. Pour chaque nuance cimentaire étudiée il y a une plaque porte-échantillon. La répartition des échantillons d'une nuance sur une plaque est présentée ci-dessous (Figure II.18) : chaque colonne est consacrée à un rapport E/C et ces rapports sont alternés.

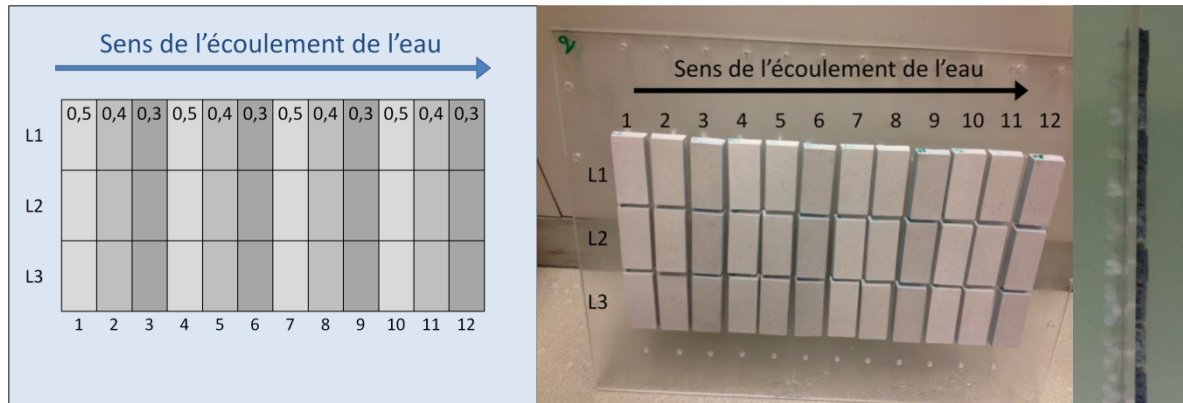


Figure II.18 : fixation et répartition des échantillons sur les plaques porte-échantillons.

Les plaques porte-échantillons ont été introduites verticalement dans la cuve (Figure II.19), divisant la cuve en cinq compartiments, dont deux uniquement sont les compartiments d'intérêt (nommés 1 et 2 sur la Figure II.19(d)) qui accueillent les échantillons. Ces deux compartiments rectangulaires sont identiques (45x19 cm² environ). Chacun a été délimité par deux plaques porte-échantillons placées en face à face. Les cinq compartiments ne sont pas isolés, ils communiquent notamment par le bas et sur les côtés des plaques, ce qui permet l'homogénéisation du milieu dans la cuve.

Une pompe de brassage Koralia 3200 (3200 L/h de débit) a été placée dans chacun des deux compartiments. Ces pompes ont été disposées en sens opposés (Figure II.19), ce qui permet de former un circuit fermé.

Elles ont été fixées sur les parois de la cuve par magnéto-ventouses (Figure II.21). Les pompes de brassage qui fonctionnent en continu tout au long d'un essai, assurent les fonctions suivantes :

- Empêcher la stagnation et la sédimentation des microorganismes,
- Homogénéiser le milieu, et de ce fait la disponibilité des nutriments et la présence de lumière pour les microorganismes dans le milieu,
- Assurer les échanges gazeux entre le milieu et l'atmosphère, notamment en termes de CO₂ nécessaire au métabolisme des microorganismes photosynthétiques,
- Créer des conditions dynamiques d'écoulement d'eau (Figure II.19(b)) qui se rapprochent plus des conditions réelles dans le milieu naturel (comparées aux conditions d'un milieu statique stagnant). La situation simulée est celle d'un voile (vertical) dans un cours d'eau parallèle à la direction de l'écoulement.

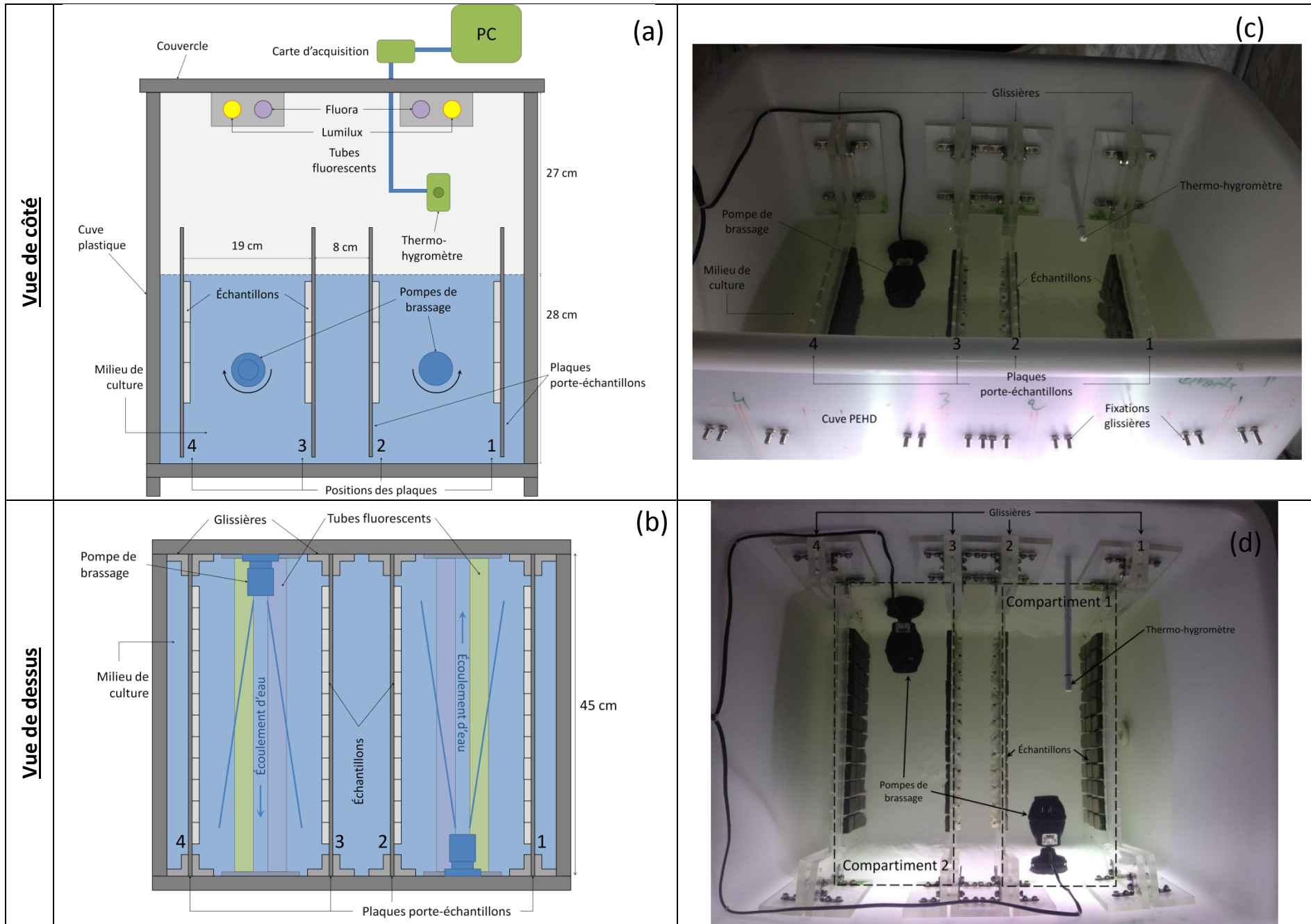
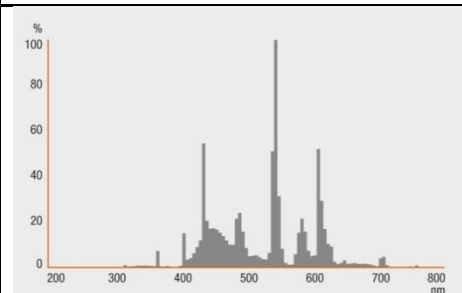
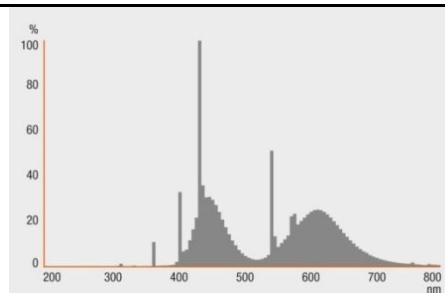


Figure II.19 : schémas et montage expérimental de l'essai de biocolonisation accélérée (Bioréacteur).

L'éclairage du bioréacteur a été assuré par quatre tubes fluorescents. A chacun des deux compartiments d'intérêt du bioréacteur ont été dédiés deux tubes centrés entre les deux plaques délimitant le compartiment afin d'assurer la symétrie (Figure II.19(a) et (b)). Il s'agit de deux tubes différents : un OSRAM L 15W/865 G13 T8 | LUMILUX et un OSRAM L 15W/77 G13 T8 | FLUORA (Figure II.19(a) et (b)) dont les caractéristiques principales sont reportées dans le Tableau II.4.

Tableau II.4 : principales caractéristiques des tubes fluorescents LUMILUX et FLUORA utilisés dans le bioréacteur¹⁷.

Désignation	LUMILUX Cool Daylight	FLUORA
Teinte de couleur	865	77
Puissance (W)	15	15
Flux lumineux (lm)	900	400
Spectre		

Les tubes fluorescents ont été montés sur des douilles étanches (IP67) fixées sur la face intérieure du couvercle (Figure II.20). Les douilles ont été connectées à deux ballasts et l'ensemble a été branché sur un programmateur hebdomadaire Brennenstuhl Primera-Line DT permettant de produire des cycles d'éclairage jour-nuit (12h-12h).

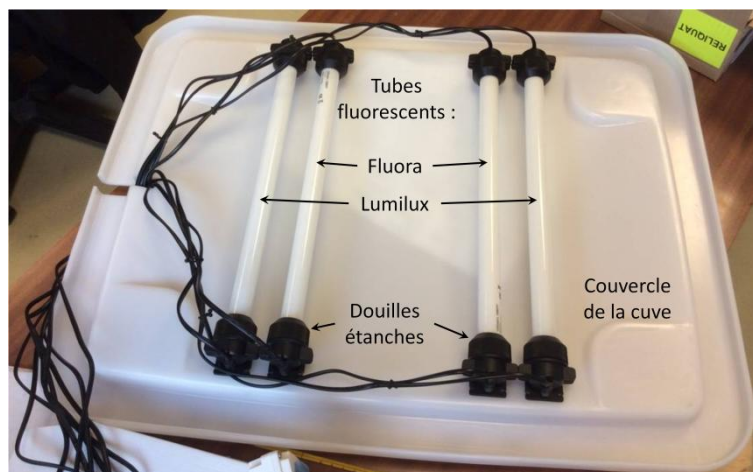


Figure II.20 : système d'éclairage (tubes fluorescents) fixé au couvercle.

L'ensemble du bioréacteur a été placé dans une chambre de culture (Superbox Mylar 100) étanche à la lumière (Figure II.21) pour isoler le montage de toute source extérieure de lumière qui viendrait perturber le cycle d'éclairage (notamment en phase de nuit qui doit être

¹⁷ D'après www.osram.com

totallement obscure), d'autant plus que les cycles jour-nuit appliqués ne correspondent pas aux cycles réels *in situ*.

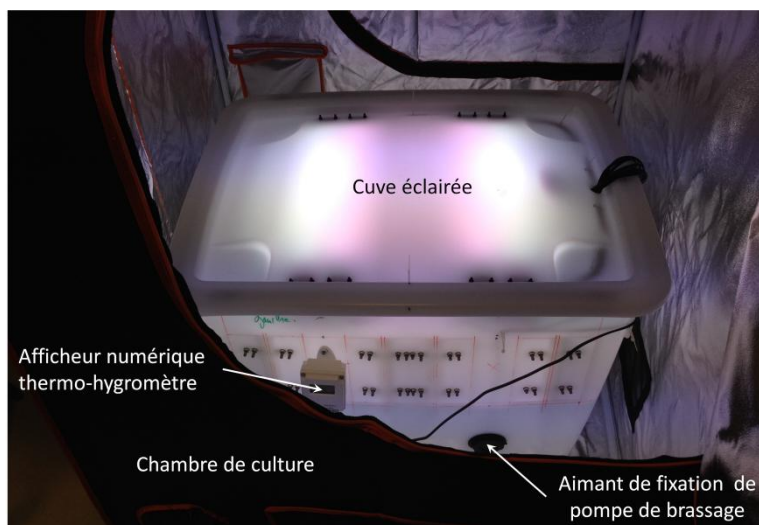


Figure II.21 : bioréacteur dans la chambre de culture en phase de jour.

Un thermo-hygromètre à affichage numérique Vaisala HMD83D a été introduit dans le bioréacteur pour suivre l'humidité et la température à l'intérieur de l'enceinte (Figure II.19). Il a été connecté à un PC à travers une carte d'acquisition pour enregistrer ces données en continu.

4.1.2 Milieu de culture

Le milieu de culture est constitué de l'eau de rivière enrichie en azote et phosphore qui représentent les nutriments principaux (macronutriments) pour les microorganismes photosynthétiques. L'azote a été apporté sous forme de nitrate de sodium (NaNO_3) et le phosphore sous forme de d'hydrogénophosphate de potassium (K_2HPO_4).

Les concentrations ont été choisies de façon à correspondre au ratio de Redfield [130] $\text{N/P} = 16$ et en s'alignant sur le milieu le plus riche en azote parmi ceux qui sont fréquemment rencontrés dans la littérature (Tableau II.5). Les concentrations choisies en azote et phosphore sont présentées (Tableau II.6) ainsi que les concentrations correspondantes en additions.

Tableau II.5 : concentrations en azote et phosphore de milieux de culture pour algues et cyanobactéries.

Milieu	Bold de base	Walne		BG11	Eau du réseau enrichie	Etude actuelle
Réf.	[32], [74]	[72]	[15]	[43], [73]	[17]	
Azote (N) (mg/L)	40,33	16,47	32,94	247,06	7,00	256,00
Phosphore (P) (mg/L)	52,11	3,97	7,95	7,12	0,44	16,00
N/P	0,77	4,14		34,71	15,91	16,00

Tableau II.6 : concentration du milieu enrichie en macronutriments.

Elément	Concentration (mg/L)
N	256
P	16

→

Addition	Concentration (mg/L)
NaNO ₃	1554,29
K ₂ HPO ₄	89,91

Afin de valider la composition du milieu utilisé, celui-ci a fait l'objet d'un essai préliminaire. Des flacons en verre ont été remplis d'eau de rivière enrichie et fermés par du coton cardé permettant les échanges gazeux (CO₂ nécessaire à la photosynthèse) (Figure II.22). Ils ont été soumis à un cycle d'éclairage similaire aux conditions de l'essai accéléré avec une photopériode de 12h-12h jour-nuit et des tubes fluorescents de mêmes teintes (Tableau II.4). L'agitation du milieu a été assurée par des agitateurs magnétiques.

La coloration verte acquise par le milieu après quelques jours d'incubation (Figure II.22) témoigne du développement de microorganismes photosynthétiques, ce qui a permis de valider l'usage du milieu.

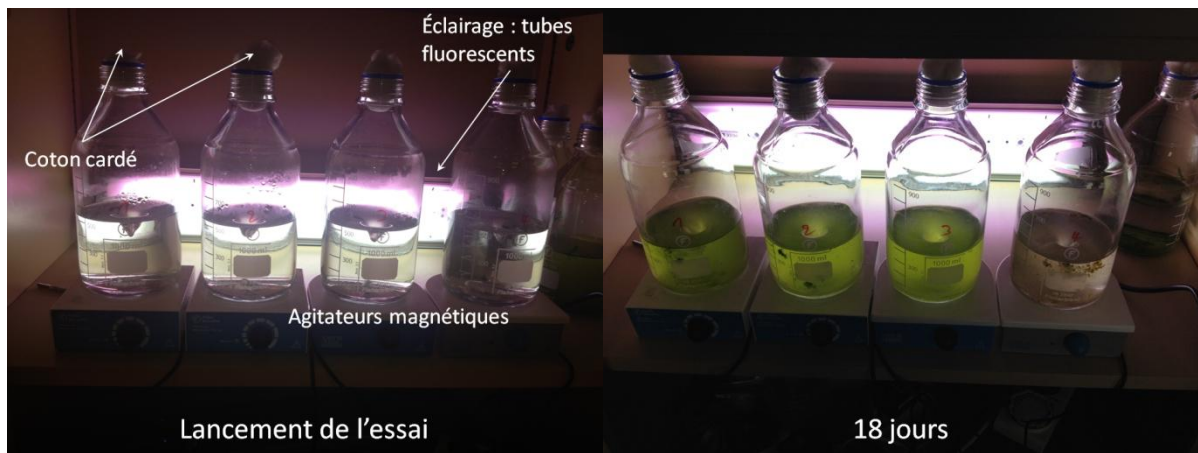


Figure II.22 : essai sur milieu de culture au lancement de l'essai et après 18 jours d'incubation.

4.1.3 Déroulement de l'essai

L'eau de rivière a été prélevée dans la Lauch au niveau du prototype de la micro-centrale hydroélectrique (MCH) à Guebwiller, dans des bidons de 10 L (Figure II.23).

Cette eau est également la source d'apport de microorganismes : ceux qu'elle contient ont été cultivés dans le bioréacteur. Elle a donc rapidement été enrichie et introduite dans le bioréacteur (dans la même journée que le prélèvement). Le bioréacteur a ensuite été mis en route et les échantillons ont été introduits cinq jours après.

Deux essais ont été réalisés. Lors du premier essai, seuls des échantillons à base de CEM I ont été utilisés, occupant seulement deux plaques placées dans le premier compartiment (Figure II.19), sans alterner leurs positions.



Figure II.23 : point de prélèvement d'eau pour le bioréacteur.

Lors du deuxième essai, les quatre nuances cimentaires étudiées ont été utilisées sur quatre plaques différentes. Les positions des plaques ont été alternées, deux par deux, tous les jours (Tableau II.7). Pour ce deuxième essai, le milieu a été renouvelé 35 jours après la mise en route du bioréacteur. Une nouvelle eau a été prélevée dans la rivière et enrichie de la même manière. Le bioréacteur a été vidé et nettoyé puis rempli avec le nouveau milieu. Lors de ce renouvellement, les plaques porte-échantillons ont été maintenues dans une chambre humide ($HR = 95 \pm 3\%$) afin d'éviter leur dessiccation.

Tableau II.7 : disposition des plaques lors du deuxième essai.

Nuance cimentaire	Numéro Plaque	Position initiale	Position d'alternance
CEM I	1	1	2
CEM III	2	2	1
CEM V	3	3	4
CAC	4	4	3

4.1.4 Mesure de l'éclairement

Des mesures d'éclairement ont été réalisées avec un luxmètre digital VOLTcraft MS-1300 avant l'introduction de l'eau dans la cuve. Pour mesurer l'éclairement reçu par un échantillon à une position donnée, le capteur de lumière du luxmètre a été fixé à la plaque porte-échantillons sur cette position (Figure II.24). Grâce aux symétries du montage, seulement 2 plaques porte-échantillons (plaques 1 et 2) ont fait l'objet de mesures en se limitant à des positions couvrant la moitié de chaque plaque (Figure II.24).

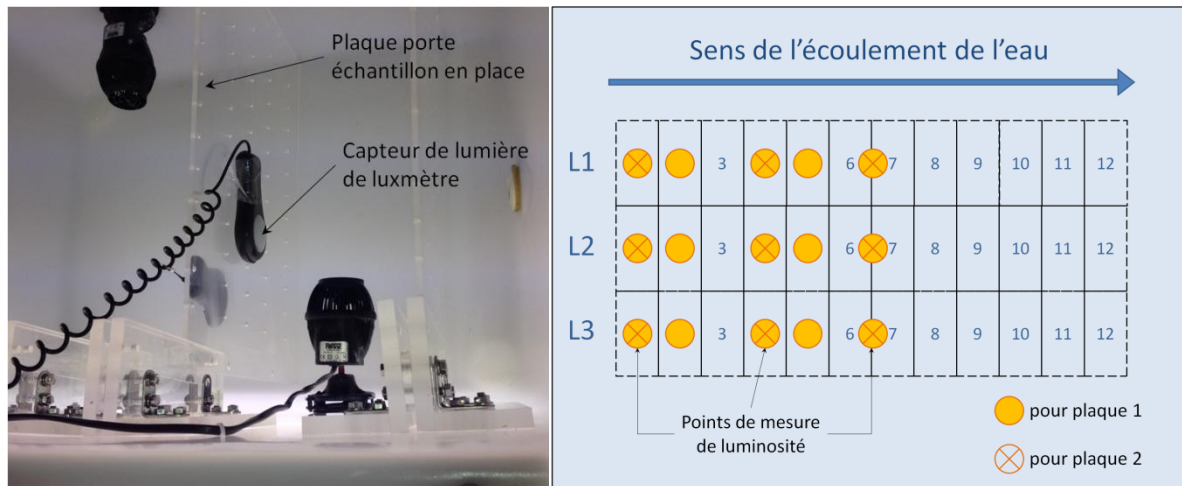


Figure II.24 : mesure de la luminosité au niveau des plaques porte-échantillons.

4.2 Suivi du milieu

4.2.1 Mesures physico-chimiques

Un suivi du pH du milieu a été réalisé par mesure directe dans la cuve à l'aide d'un pH-mètre HANNA HI 99171 équipé d'une électrode HANNA HI 1414 D dotée d'une précision de 0,02 pH. Les concentrations en nutriments principaux (macronutriments) – orthophosphates (PO_4^{3-}) et nitrates (NO_3^-) – ont été suivies pendant les premières semaines de l'essai : des dosages ont été réalisés au laboratoire d'études des eaux (LEE) de l'école nationale du génie de l'eau et de l'environnement de Strasbourg ENGEES) par spectrophotométrie d'absorption moléculaire (SAM).

4.2.2 Mesures biologiques

L'objectif des mesures biologiques était de quantifier les microorganismes présents en suspension dans le milieu et de suivre leur évolution au cours du temps.

4.2.2.1 Biomasse sèche

Un volume connu (100 cm^3) du milieu a été prélevé et soumis à une pré-filtration par un tamis de $160 \mu\text{m}$ de porosité. Ce prélèvement a ensuite été filtré sous vide grâce à une trompe à eau sur un filtre en fibres de verre Whatman GF/F de $0,7 \mu\text{m}$ de porosité. Le filtre a ensuite été séché dans une étuve à 60°C pendant 24 h. Il a ensuite été pesé pour déterminer la biomasse sèche, en soustrayant la masse sèche du filtre, qui a été déterminée en pesant un filtre soumis aux mêmes conditions de séchage. La concentration en biomasse (exprimée en mg.mL^{-1}) a enfin été obtenue en rapportant la biomasse mesurée au volume initial filtré. L'ensemble de la procédure est schématisé sur la Figure II.25.

4.2.2.2 Chlorophylle a

La concentration en *chlorophylle a* (mesurée par spectrophotométrie à absorption) représente un bon indicateur [131] – souvent utilisé – pour estimer la biomasse photosynthétique (algues et cyanobactéries) [32], [38].

La procédure utilisée [132] est présentée sur la Figure II.25. Les premières étapes sont identiques à celles de la détermination de la biomasse sèche (prélèvement, préfiltration et filtration). Le filtre a ensuite été placé dans un bécher et recouvert d'acétone. Ce solvant permet de libérer les pigments intracellulaires, comme la chlorophylle *a* (Chl *a*). Le bécher, couvert afin d'éviter l'évaporation du solvant, a été traité aux ultra-sons 20 minutes puis laissé au repos 10 minutes. L'extrait¹⁸ a été filtré à nouveau sur un filtre similaire (Whatman GF/F) et le filtrat a été transvasé dans une fiole jaugée et additionné de de l'acétone pour atteindre un volume de 10 mL.

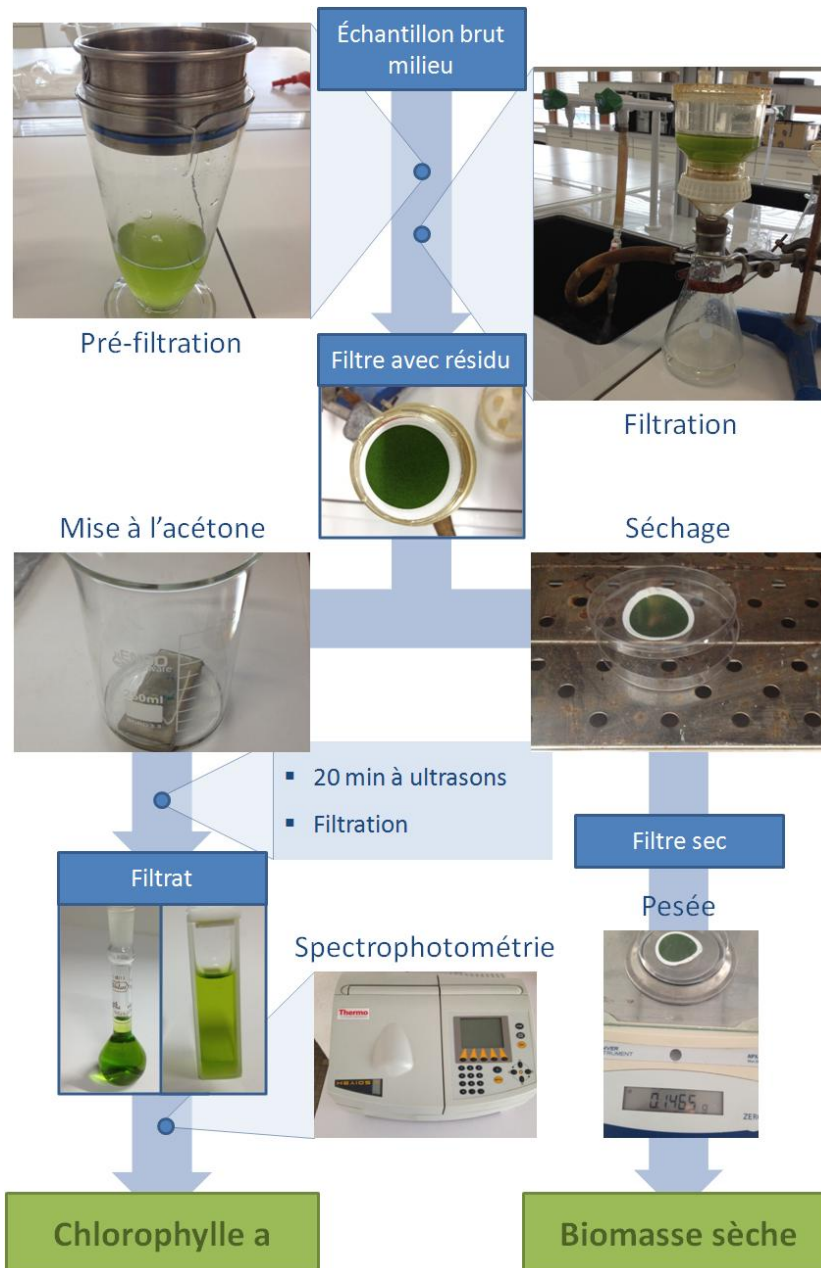


Figure II.25 : procédure de mesure de concentration de biomasse sèche et de *chlorophylle a* dans le milieu.

¹⁸ Acétone avec chlorophylle dissoute.

La solution a ensuite été placée dans une cuve en verre et son absorbance a été mesurée par un spectrophotomètre visible GENESYS 10Vis (Thermo Scientific) en utilisant de l'acétone comme solution de référence. Dans un premier temps, elle a été mesurée à deux longueurs d'onde différentes. La première ($\lambda = 665 \text{ nm}$) correspond au pic caractéristique d'absorption de la *Chl a* (notée A_0665). A la deuxième ($\lambda = 750 \text{ nm}$), l'absorbance (notée A_0750) ne dépend pas de la teneur en pigments mais traduit la turbidité du milieu (du fait de la diffusion de la lumière par les particules et/ou cellules). La soustraction de A_0750 permet donc d'apporter une correction de turbidité.

Après cette première mesure, la solution a été acidifiée par ajout d'environ $10 \mu\text{L}$ d'acide chlorhydrique HCl et la cuve a ensuite été agitée et les mêmes mesures ont été effectuées après acidification toutes les 30 s jusqu'à 4 minutes et les valeurs retenues notées A_a665 et A_a750 étaient les valeurs minimales.

La méthode de Lorenzen [132] a permis de mesurer la concentration en chlorophylle *a* grâce à l'équation suivante :

$$\text{Chl } a(\mu\text{g/ml}) = 27 \cdot ((A_0665 - A_0750) - (A_a665 - A_a750)) \cdot \frac{V_a}{L \cdot V} \quad (\text{II.15})$$

où V_a est le volume de l'acétone utilisé (ml), V le volume de l'échantillon initial filtré (l) et L le trajet optique de la cuve de mesure (cm).

Lors des manipulations, il est important de protéger la *chlorophylle a* contre la lumière qui risque de la dénaturer. Pour cela, les récipients ont été couverts par du papier aluminium.

4.3 Suivi de la colonisation

4.3.1 Détermination du taux de recouvrement

Afin de déterminer le taux de recouvrement de la surface des échantillons colonisés par le biofilm, ceux-ci ont été scannés à l'aide d'un scanner Epson Perfection V600. Les couleurs des images obtenues par le scanner ont été codées sur 48 bits et la résolution utilisée était de 2400 dpi, ce qui rend détectables sur les images des détails jusqu'à $10 \mu\text{m}$. L'usage des scanners bureautiques est répandu dans la littérature [32], [37], [38], [43], [72]. Il est justifié par le fait qu'il garantit une reproductibilité des conditions d'éclairage, de taille d'image et de paramètres de prise de vue [32] par rapport à un appareil photo.

Les scans ont été réalisés pour l'ensemble des échantillons de l'essai. Avant de procéder à la numérisation, la plaque portant les échantillons a été retirée du bioréacteur et laissée à l'air libre afin que les échantillons sèchent en surface. Elle a été laissée à proximité du bioréacteur afin d'éviter au maximum les contaminations. Ce séchage est déterminant pour la numérisation puisque les images sont affectées par l'humidité : un pixel sec n'a pas le même aspect qu'un pixel humide. Le séchage doit ainsi durer jusqu'à ce que toute la surface soit sèche d'une façon homogène (Figure II.26). Ce séchage a duré quelques heures (deux à quatre

en général). Après numérisation de l'ensemble des échantillons d'une plaque, celle-ci a tout de suite été réintroduite dans le bioréacteur.

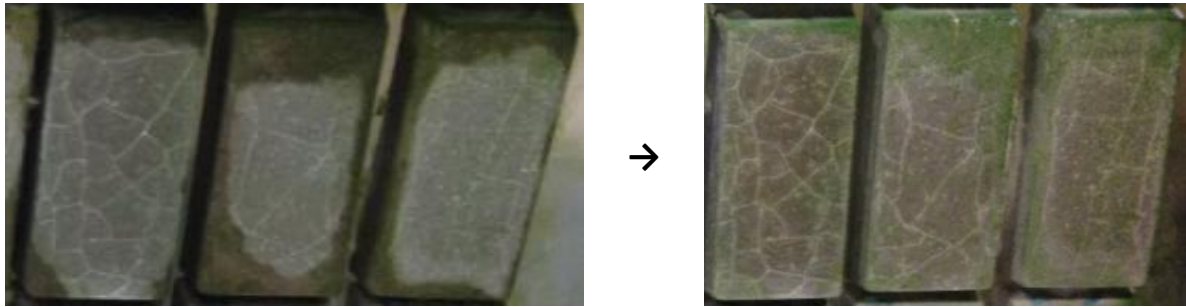


Figure II.26 : séchage des échantillons à l'air avant numérisation.

Un dispositif, basé sur un moule similaire à celui servant à la confection des échantillons, a été mis en place pour la numérisation des échantillons. Le moule a été utilisé comme support pour les échantillons lors du scan. Les bases du moule ont été découpées de façon à laisser des fenêtres à travers lesquelles les surfaces d'intérêt des échantillons ont été numérisées (Figure II.27). Le moule a été monté sur un support en résine époxy (coulé dans un moule similaire) qui permet non seulement de consolider le moule (très mou) mais surtout de le surélever légèrement pour éviter le contact entre les surfaces colonisées des échantillons et la vitre du scanner (Figure II.27) Un tel contact pourrait en effet perturber la surface. Ce dispositif a permis de numériser neuf échantillons à la fois. L'image obtenue a ensuite été découpée pour extraire séparément les informations pour chaque échantillon (Figure II.28).



Figure II.27 : dispositif pour la numérisation des échantillons.

Les images obtenues par numérisation sont dans l'espace de couleurs RGB où la couleur d'un pixel de l'image est donnée par trois composantes R (*red*), G (*green*) et B (*blue*)¹⁹.

Pour analyser ces images et ainsi déterminer les pourcentages de recouvrement de surface, celles-ci ont tout d'abord été transformées dans un autre espace représentant les couleurs d'une façon plus conforme à leur perception : l'espace HSV, où la couleur est définie par les trois composantes H (*hue*), S (*saturation*) et V (*value*)¹⁹. Une représentation schématique de cet espace est donnée sur la Figure II.29.

La transformation de l'espace RGB en l'espace HSV a été réalisée en utilisant le plugin Color Transformer 2 du logiciel ImageJ (Figure II.28). Cette transformation est non linéaire et est définie par les relations suivantes :

$$H = \frac{H^\circ}{360^\circ} \text{ avec } H^\circ = \begin{cases} 0, & \max = \min \\ \left(60^\circ \cdot \frac{G - B}{\max - \min} + 360^\circ\right) \bmod 360^\circ, & \max = R \\ 60^\circ \cdot \frac{B - R}{\max - \min} + 120^\circ, & \max = G \\ 60^\circ \cdot \frac{R - G}{\max - \min} + 240^\circ, & \max = B \end{cases} \quad (\text{II.16})$$

$$S = \begin{cases} 0, & \max = 0 \\ 1 - \frac{\min}{\max}, & \max \neq 0 \end{cases} \quad (\text{II.17})$$

$$V = \max \quad (\text{II.18})$$

Avec $\max = \max(R, G, B)$ et $\min = \min(R, G, B)$.

Les différentes composantes ont été définies dans un intervalle de 0 à 1 et ceci inclue la teinte, caractérisé par un angle entre 0 et 360° et linéairement ramenée à l'intervalle [0, 1] (équation II.16).

Un double seuillage a ensuite été appliqué sur les deux composantes H et S avec des seuils de 0,21. Ce seuillage fournit une image binaire (noir et blanc) où les pixels noirs représentent les pixels recouverts par de la biomasse photosynthétique (couleur verte), et les pixels blancs représentent la surface cimentaire non colonisée. Cette image binaire a ainsi permis de déterminer le pourcentage de recouvrement de la surface cimentaire par des microorganismes photosynthétiques (Figure II.28).

¹⁹ Red : rouge ; green : vert ; blue : bleu / hue : teinte ; saturation : saturation ; value : valeur.

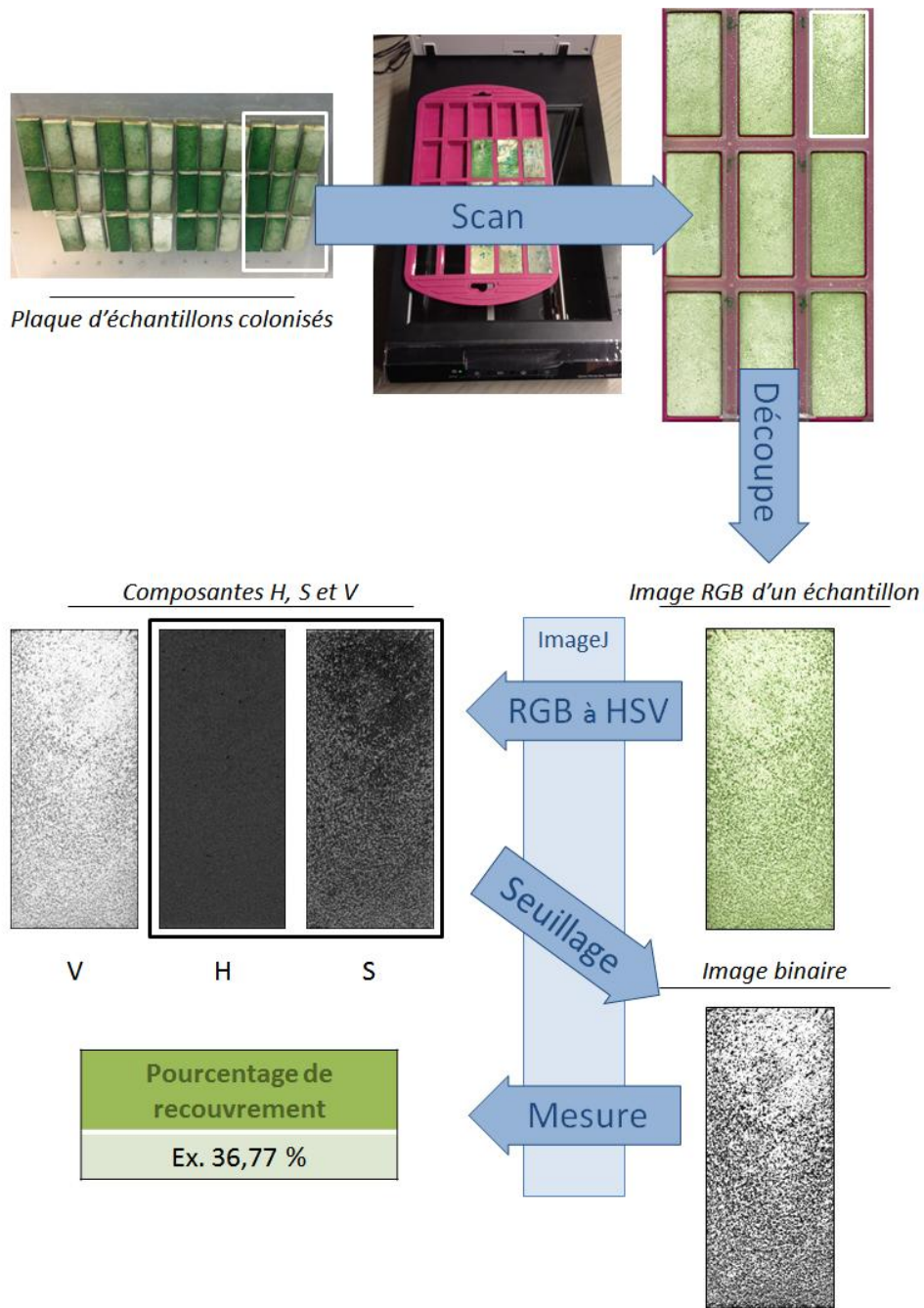


Figure II.28 : détermination des pourcentages de recouvrement de surfaces.

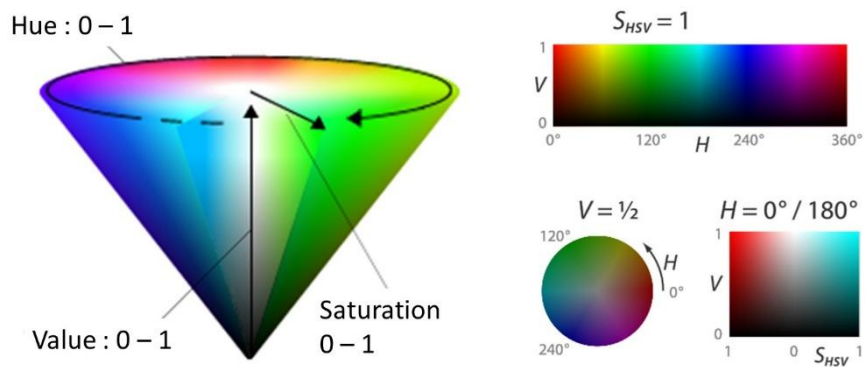


Figure II.29 : représentation de l'espace de couleur HSV.

4.3.2 Mesure de chlorophylle a

Les microorganismes photosynthétiques colonisant les échantillons ont été évalués avec une procédure similaire à celle utilisée pour le milieu (cf. § 4.2.2.2). Il s'agit de libérer la *chlorophylle a* contenue dans le biofilm en plaçant l'échantillon dans l'acétone [38], de la même façon que pour les filtres (Figure II.30). La suite de la procédure est également identique (Figure II.25).

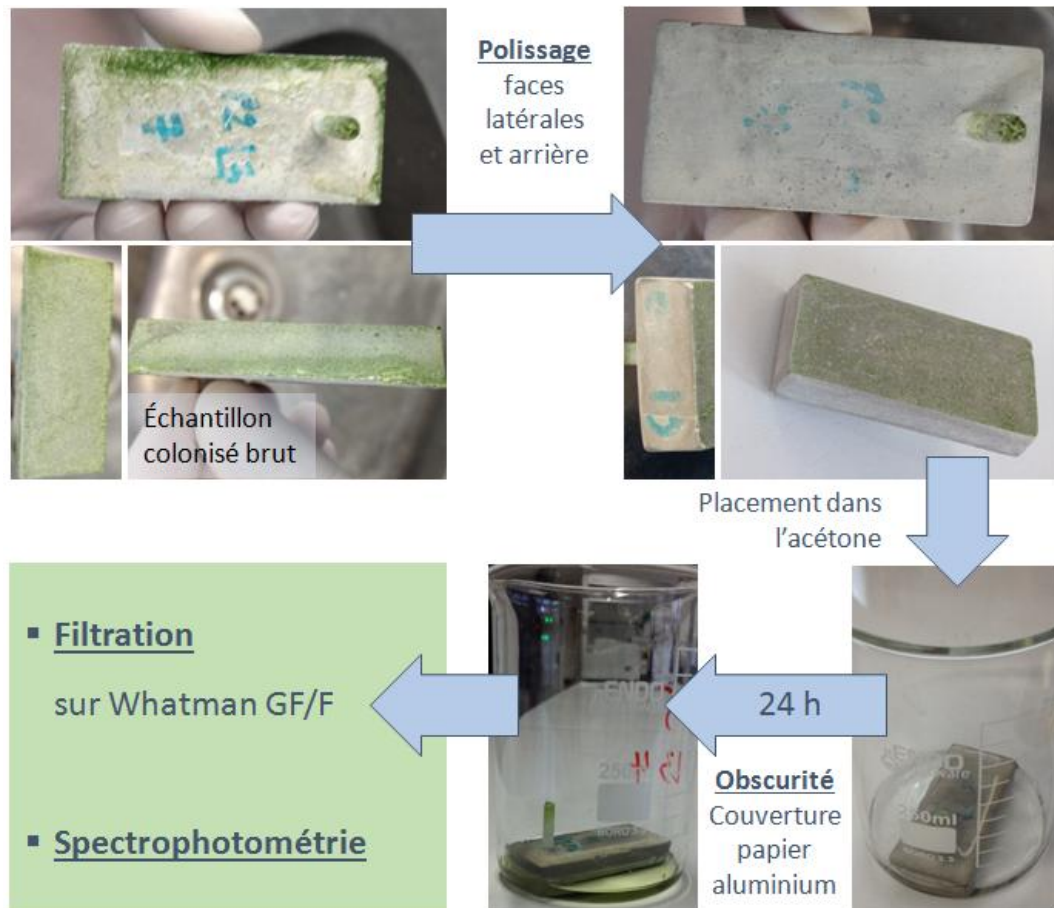


Figure II.30 : procédure de mesure de *chlorophylle a* sur échantillons colonisés.

Afin de limiter l'étude à la seule surface d'intérêt, les surfaces latérales et arrière de l'échantillon ont été soumises à un polissage grossier avant le placement dans l'acétone. Ce polissage a permis d'éliminer les biofilms colonisant aussi ces surfaces (Figure II.30). Cet essai est destructif et c'est pour cette raison que cette technique n'a été utilisée qu'en fin d'essai.

Chapitre III.

Mise au point de l'essai de biocolonisation accélérée

Ce chapitre est principalement consacré à la mise au point de l'essai de biocolonisation accélérée et des méthodes d'analyse des échantillons colonisés. Dans une première partie sont tout d'abord présentés les conditions environnementales (éclairage, température) de l'essai ainsi que le suivi du milieu dans lequel sont immergés les échantillons : le pH, la concentration en nutriments et le développement des microorganismes phototrophes. La deuxième partie porte sur l'analyse des surfaces des échantillons colonisés : une nouvelle méthode de calcul du taux de recouvrement γ est présentée ainsi que les résultats de mesure de chlorophylle a , d'observations au microscope électronique à balayage environnemental (MEBE) et d'évolution des pH de surface des échantillons dans le temps. Dans la troisième partie, l'influence de la position des échantillons dans le bioréacteur sur leur taux de recouvrement est étudiée et corrélée aux différences des conditions environnementales (lumière et conditions hydrodynamiques). L'évolution de la colonisation en termes de taux de recouvrement avec le temps est ensuite présentée dans une quatrième partie pour les différentes formulations et confrontée au modèle cinétique d'Avrami-Tran [71]. Une dernière partie est dédiée à l'influence de la formulation (nuance cimentaire, E/C) sur le taux de recouvrement.

Ce chapitre se limite donc à la mise au point de l'essai accéléré et des méthodes d'analyse ainsi qu'aux premières observations générales sur la colonisation en termes de cinétique et variation avec les formulations. L'influence des paramètres intrinsèques du matériau durci (rugosité, porosité, pH) n'y est pas traitée et fait l'objet du chapitre suivant.

1 Suivi du milieu et de l'environnement dans le bioréacteur

1.1 Eclairage

L'éclairage assuré par des tubes fluorescents fixés au couvercle du bac expérimental n'est pas uniformément réparti dans les différents endroits du bac, ce qui entraîne des différences d'éclairage pour les échantillons soumis à l'essai. Etant donné l'importance de la lumière dans le processus de photosynthèse permettant le développement des microorganismes étudiés, la répartition de l'éclairement dans les différentes zones d'intérêt a été étudiée afin d'évaluer l'éclairement reçu par les échantillons en fonction de leurs positionnements dans le bac.

L'ensemble des mesures d'éclairement est reporté ci-dessous (Figure III.1) avec un rappel des positions des points de mesure sur les plaques porte-échantillons. L'observation de ces résultats montre les évolutions suivantes :

- Pour une ligne donnée sur une plaque, l'éclairement est maximal au centre de la plaque et diminue en allant vers les extrémités. Cette répartition est bien illustrée (Figure III.2(b)) avec les moyennes sur chaque colonne. En moyenne, l'éclairement de l'extrémité d'une plaque est environ 30% plus faible que le centre.

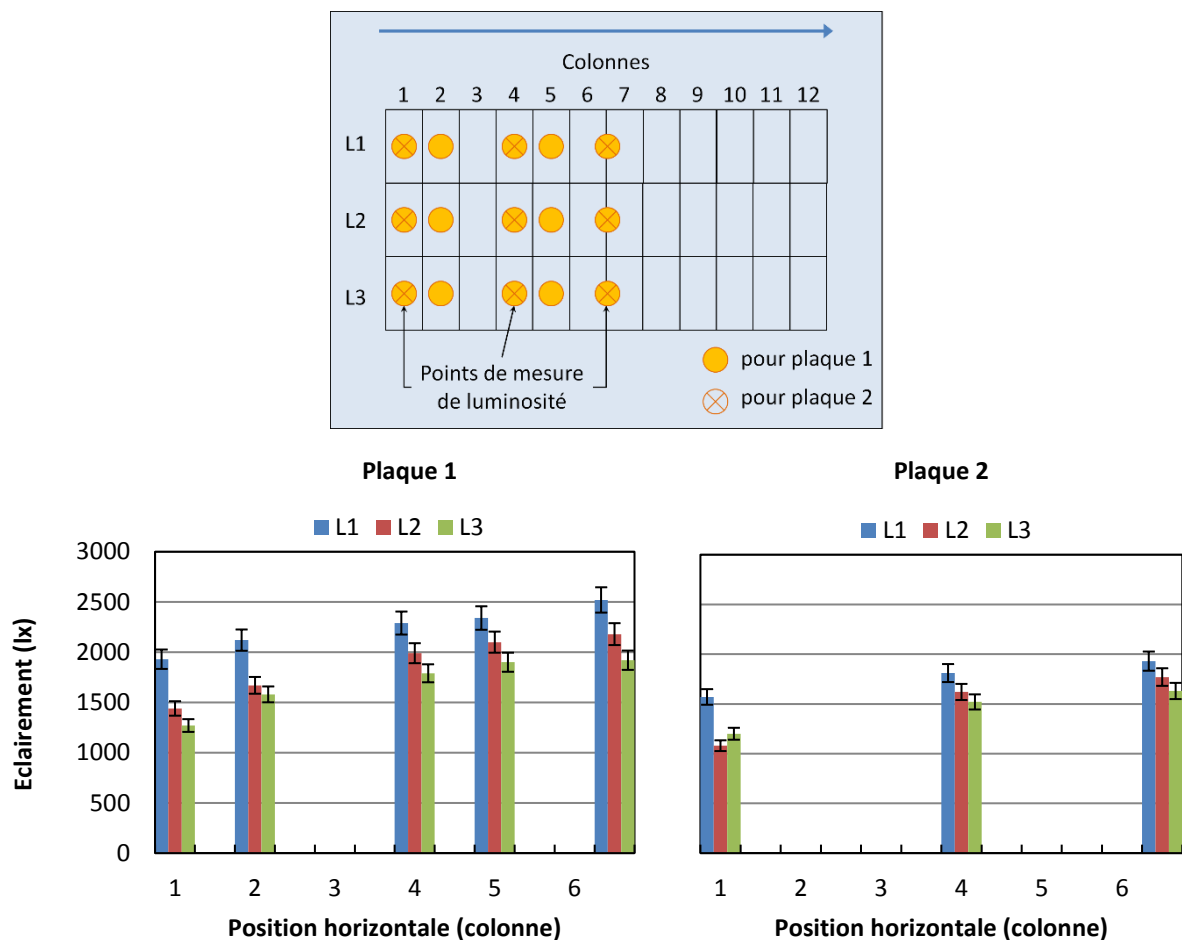


Figure III.1 : éclairagements aux positions des échantillons sur les plaques 1 et 2.

- L'éclairement de la plaque 2 est moins important (80%) que celui de la plaque 1 (Figure III.2).
- Pour une position horizontale donnée sur une plaque, l'éclairement diminue en allant de la ligne L1 (la plus haute) à la ligne L3 (la plus basse) avec des valeurs intermédiaires pour la ligne L2. Les valeurs moyennes de chaque ligne illustrent bien cette diminution (Figure III.2(a)). L'éloignement vis-à-vis de la source de lumière (tubes fluorescents) explique cette baisse d'éclairement.

En moyenne, la ligne L2 a un éclairement 17% plus faible que L1. L'éclairement de la ligne L3 est lui 22% plus faible que celui de L1.

Remarque importante : ces mesures d'éclairement n'ont pas été réalisées en conditions réelles d'essai, mais à sec, c'est à dire avant l'introduction de l'eau dans la cuve puisque le luxmètre utilisé ne peut pas fonctionner sous l'eau.

En conditions d'essai, les échantillons sont plongés dans le milieu de culture (eau enrichie) et l'éclairement qu'ils reçoivent s'en trouve affecté puisque les rayons lumineux sont atténués par le milieu. Ceci est d'autant plus le cas quand l'eau devient chargée en microorganismes en suspension. Ce phénomène doit accentuer la différence d'éclairement entre les lignes, en abaissant davantage l'éclairement des lignes les plus basses.

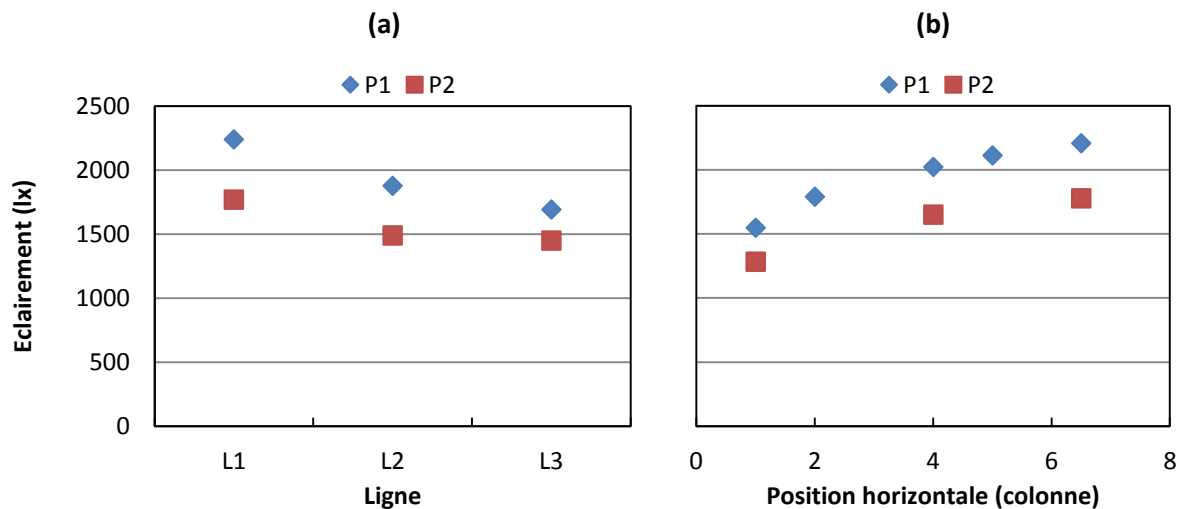


Figure III.2 : moyennes d'éclairages par lignes (a) et par colonnes (b) sur les plaques 1 et 2.

1.2 Température et humidité relative

L'évolution de la température et de l'humidité relative dans l'enceinte du bioréacteur sur un cycle journalier est présentée ci-dessous (Figure III.3). La température augmente en phase de jour sous l'effet de l'éclairage [73] qui entraîne aussi une baisse de l'humidité relative (HR). En période de nuit, la température baisse et l'atmosphère est quasiment saturée (HR \approx 100%). Des allures similaires des cycles journaliers de température et d'humidité sont observées dans la littérature pour les essais de ruissellement [45], [51].

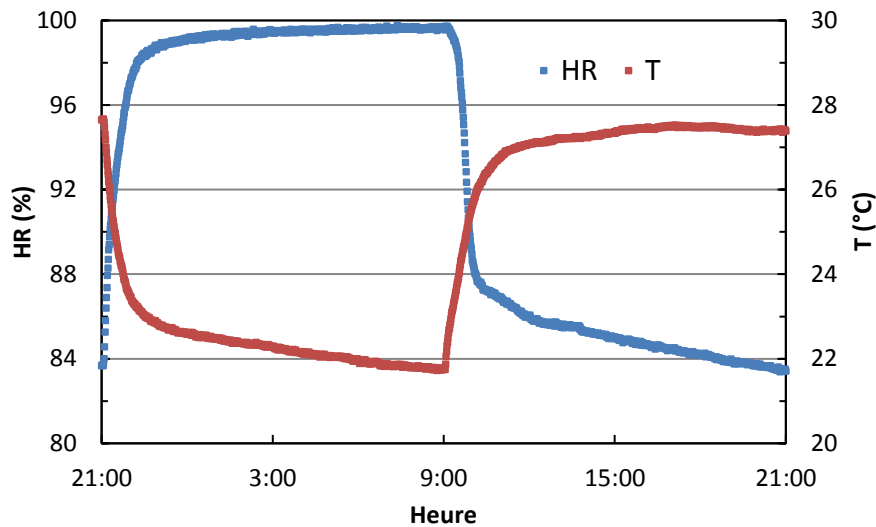


Figure III.3 : Évolution de la température et de l'humidité relative dans l'enceinte de l'essai sur un cycle journalier.

La température dans l'enceinte du bioréacteur varie d'un jour à l'autre en fonction des conditions extérieures. Un exemple de l'évolution de la température maximale dans le bioréacteur (sur une journée) avec la température maximale donnée par la météo est présenté ci-dessous (Figure III.4). L'humidité relative varie quant à elle toujours entre environ 80% et 100%.

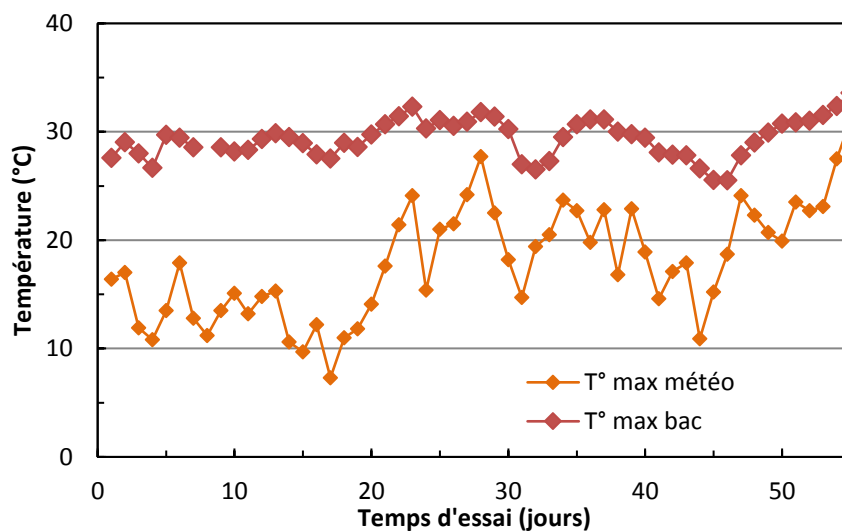


Figure III.4 : températures maximales dans le bioréacteur et données météorologiques sur une période de 55 jours.

La température du milieu de culture liquide dans lequel sont immergés les échantillons est dépendante de la température dans l'enceinte. Celle-ci a été relevée manuellement (électrode pH – température) durant quelques jours (deux heures avant le début de la phase de nuit) et comparée à la température maximale enregistrée dans l'atmosphère de l'enceinte (Figure III.5). Cette comparaison montre que les deux températures sont liées et que celle du milieu liquide est environ 4°C inférieure à celle de l'atmosphère de l'enceinte.

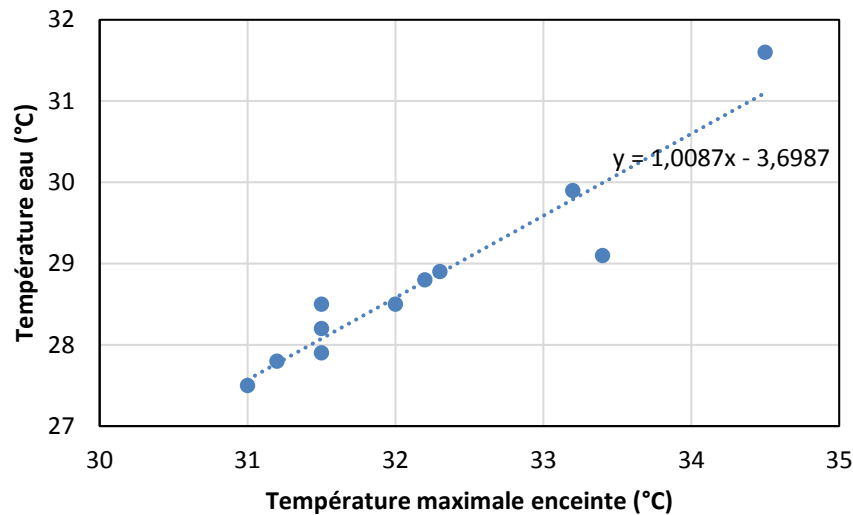


Figure III.5 : comparaison entre la température de l'eau et la température dans l'atmosphère de l'enceinte.

1.3 pH du milieu

L'eau prélevée en rivière (la Lauch) est à $\text{pH}_{\text{brut.1}} = 7,4$. Après son enrichissement en nutriments, le pH du milieu est modifié : $\text{pH}_{\text{enrichie.1}} = 8$. Ce milieu est introduit dans le bioréacteur qui est ensuite mis en marche. L'introduction des échantillons, 5 jours plus tard, est pris comme référence pour le début de l'essai. Le pH du milieu n'évolue presque pas pendant ces 5 jours. Son évolution au cours du temps est ensuite étudiée (Figure III.6).

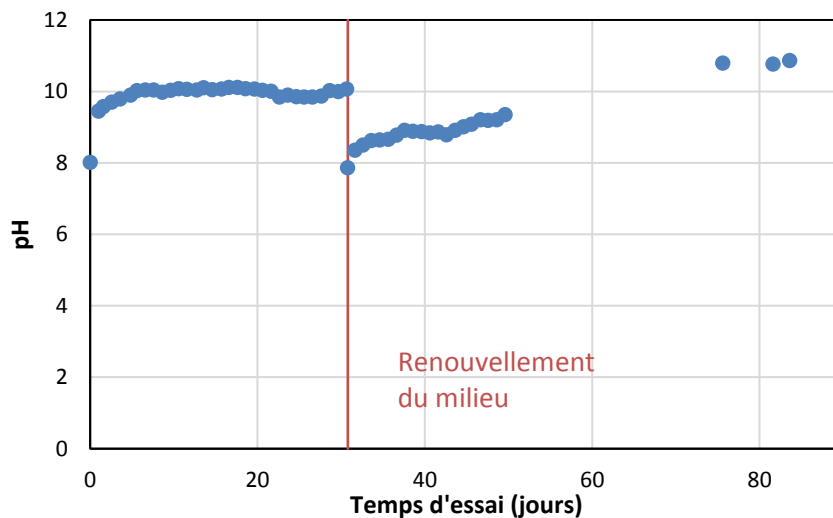


Figure III.6 : évolution du pH du milieu avec le temps lors de l'essai.

Le pH du milieu augmente brusquement après l'introduction des échantillons (de 8 à 9,5 le premier jour). Ce saut de pH peut s'expliquer par la nature alcaline des pâtes de ciment (pH de surface de 10,2 en moyenne mesuré avant l'introduction des échantillons à l'aide d'une électrode de pH). L'immersion de ces échantillons dans le milieu déclenche un rééquilibrage des pH dû à la lixiviation des pâtes cimentaires par le milieu liquide (le rapport des volumes entre le milieu et l'ensemble des 144 échantillons est d'environ 44). Au-delà du premier jour, le pH du milieu continu à augmenter légèrement jusqu'au septième jour d'essai environ, où il

se stabilise globalement aux alentours de 10. Une évolution similaire du pH du milieu de culture a en effet été observée par Tran *et al.* [50] lors de leur essai de ruissellement et a été expliquée par l'effet de lixiviation des mortiers testés.

Le pH de surface moyen des échantillons mesuré au septième jour est d'environ 9,7, ce qui correspond à une légère baisse par rapport à la valeur initiale²⁰. Cette baisse et la proximité de la valeur moyenne avec le pH du milieu (pH = 10), confortent l'idée de rééquilibrage des pH.

Un renouvellement du milieu a lieu le 30^{ème} jour d'essai (35 jours après la préparation et l'introduction du premier milieu dans le bioréacteur), représenté par une ligne rouge (Figure III.6). Le pH de l'eau brute prélevée pour le nouveau milieu ($\text{pH}_{\text{brut.2}} = 7,6$) et celui du milieu obtenu par enrichissement ($\text{pH}_{\text{enrichie.1}} = 7,9$) sont très proches des valeurs initiales. Après réintroduction des échantillons, un saut de pH est à nouveau observé au premier jour mais son amplitude (0,5 : de 7,9 à 8,4) est plus réduite que celle du premier saut (1,5). Ce saut peut aussi s'expliquer par un rééquilibrage des pH et son amplitude réduite est due à l'écart plus faible entre le pH du milieu et celui des échantillons, ce dernier ayant déjà baissé lors de la première période de l'essai. Après ce saut, le pH continue à augmenter plus lentement au cours du temps. pour atteindre environ 10,8 vers la fin de l'essai (77 jours).

Le pH de surface des échantillons a été remesuré le 47^{ème} jour d'essai (17 jours après le renouvellement du milieu). La valeur moyenne obtenue est d'environ 9,1 contre 9,2 pour le milieu à cette même date ce qui conforte encore l'hypothèse de rééquilibrage des pH.

Le pH du milieu continue à augmenter au-delà de ce temps et fini par se stabiliser aux alentours d'une valeur de 10,8 vers la fin de l'essai (dernière échéance de numérisation des échantillons : 77 jours).

Cette augmentation ne pouvant s'expliquer par des raisons d'équilibrage avec les échantillons, elle est très probablement due à l'activité biologique (métabolismes...). Une telle influence de développements algaux sur les pH des milieux de culture est en effet rapporté dans la littérature [133]. Les essais préliminaires réalisés sur l'eau de rivière enrichie dans des flacons en verre sans introduction d'échantillon montrent par ailleurs que le pH du milieu augmente au cours du temps, ce qui devrait donc s'expliquer par l'activité biologique en l'absence d'échantillons cimentaires (Figure III.7).

Par ailleurs, le pH reste stable et n'augmente pas durant les premiers jours (jusqu'aux sept premiers au moins) (Figure III.7) pour ces essais sans échantillons. Cela confirme que les sauts de pH observés dès le premier jour lors de l'essai de biocolonisation sont dus à l'introduction des échantillons et non à l'activité biologique.

²⁰ Le détail de l'évolution des pH des échantillons est présenté plus loin : cf. § III.2.1.

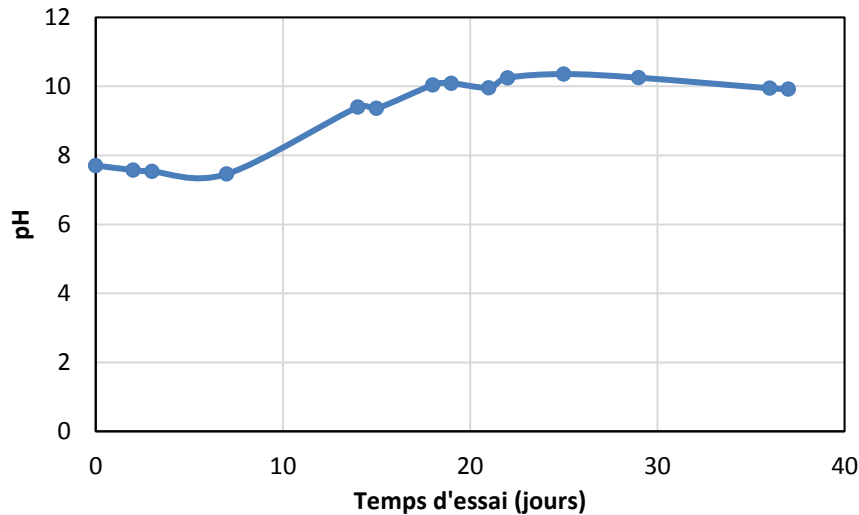


Figure III.7 : évolution du pH du milieu avec le temps lors d'un essai préliminaire sur eau de rivière enrichie (sans échantillons cimentaires). Moyenne des pH de 4 flacons.

1.4 Nutriments

Le suivi des concentrations du milieu en macronutriments, à savoir des phosphates (PO_4^{3-}) et des nitrates (NO_3^-), est représenté ci-dessous (Figure III.8). Les concentrations des deux principaux nutriments ici suivis diminuent avec le temps. Ils sont en effet consommés par les microorganismes du milieu pour leur croissance. Parmi ces deux nutriments, les phosphates représentent le facteur limitant puisque c'est leur concentration qui diminue le plus rapidement.

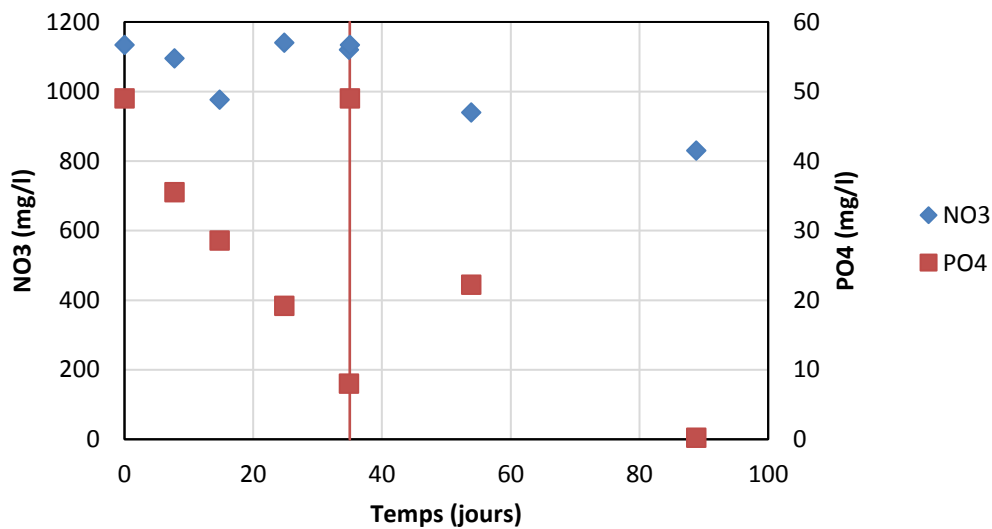


Figure III.8 : évolution avec le temps des concentrations du milieu en macronutriments : phosphates (PO_4^{3-}) et nitrates (NO_3^-).

Le renouvellement du milieu après 35 jours²¹ permet d'éviter l'épuisement des nutriments (PO_4^{3-}) qui devait avoir lieu aux alentours du 40^{ème} jour. Il garantit ainsi la disponibilité des deux macronutriments jusqu'aux derniers prélèvements pour le suivi de la colonisation des échantillons, limitant d'éventuelles perturbations de la colonisation.

1.5 Microorganismes dans le milieu

Le développement de la biomasse photosynthétique a été suivi pendant les trois premières semaines de l'essai grâce à la mesure de la concentration du milieu en chlorophylle *a* (Figure III.9(a)). Cette concentration augmente au cours du temps, ce qui témoigne du développement et de la croissance de la population de microorganismes photosynthétiques contenus dans le milieu. Cela est en cohérence avec la consommation des nutriments observée ci-dessus (Figure III.8).

Ce résultat est également confirmé par le suivi de la biomasse sèche qui évolue dans le même sens (Figure III.9(a)). Celle-ci présente par ailleurs une corrélation correcte pour les points mesurés (Figure III.9(b)).

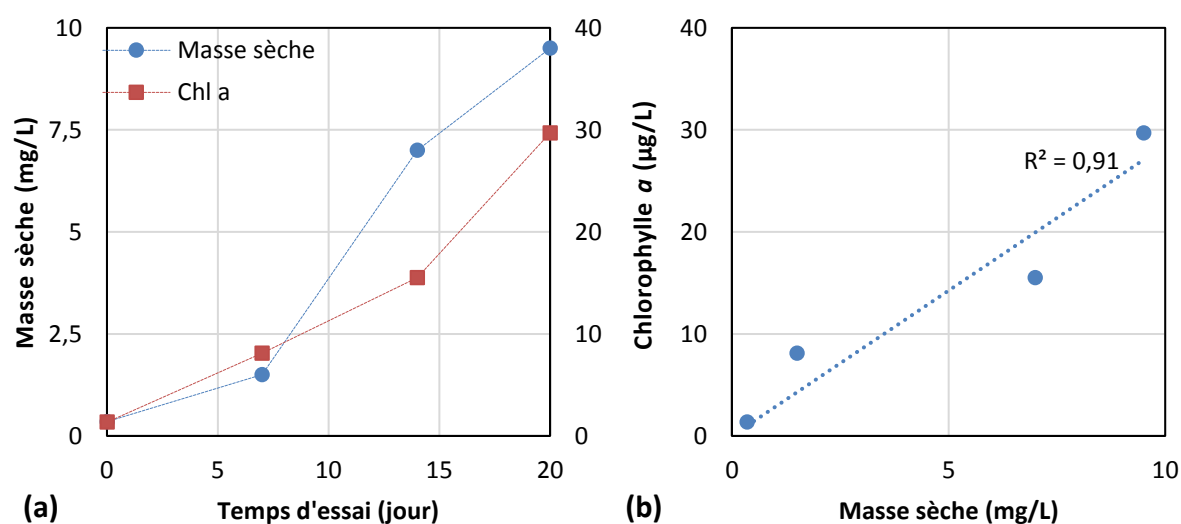


Figure III.9 : suivi du développement des microorganismes en termes de masse sèche et de concentration en chlorophylle *a*.

2 Suivi des échantillons de pâte de ciment

2.1 Evolution du pH de surface

Deux mesures de pH de surface ont été réalisées sur les pâtes de ciment à deux reprises au cours de l'essai de biocolonisation, 7 et 47 jours après leur introduction dans le bioréacteur. Les moyennes de ces mesures sur les différentes formulations sont représentées et confrontées aux mesures d'avant essai (Figure III.10).

²¹ Contrairement à l'évolution du pH, la référence du temps correspond ici au jour du prélèvement de l'eau de rivière, son enrichissement et son introduction dans le bioréacteur.

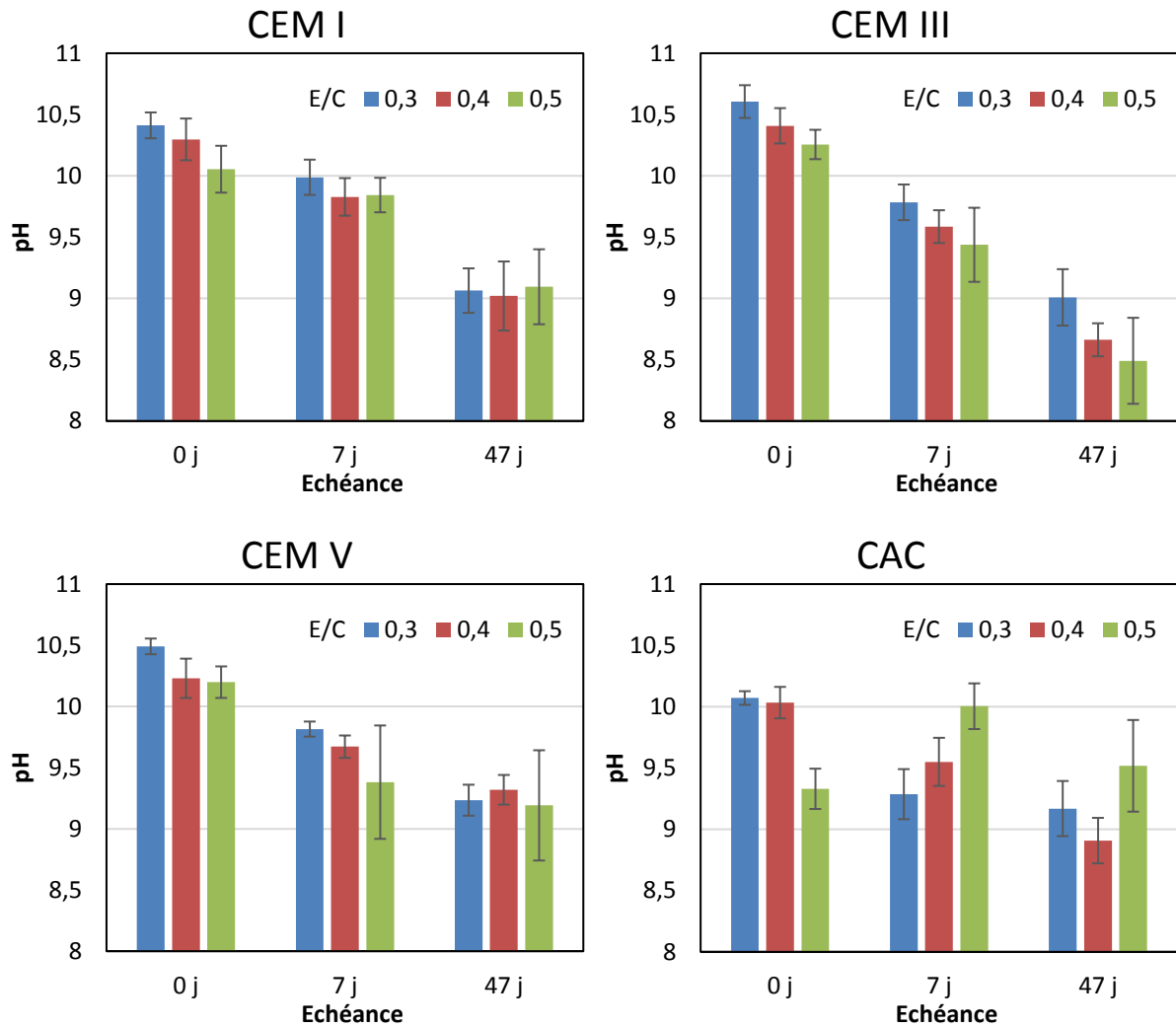


Figure III.10 : évolution du pH de surface des différentes formulations de pâtes cimentaires.

A l'exception de la formulation A-5 qui enregistre une hausse de pH à 7 jours (de 9,4 à 10), toutes les autres formulations voient leurs pH baisser au cours du temps (à 7 puis à 47 jours). Cela s'explique par la lixiviation des pâtes cimentaires par le milieu, évoqué précédemment (§ III.1.3, page 105), et est conforme aux résultats de Tran *et al.* [50] montrant une baisse de pH des mortiers soumis à un essai de ruissellement. A 7 jours, comme avant l'essai, le pH décroît avec le rapport eau/ciment (E/C) pour une nuance cimentaire donnée sauf pour le ciment CAC (et CEM I dans une moindre mesure), qui voit cette tendance s'inverser (Figure III.10). Cette tendance n'est plus conservée à 47 jours sauf pour le ciment CEM III. Pour le CAC, comme à 7 jours, la formulation A-5 présente le pH le plus élevé (9,5).

L'ordre relatif des valeurs de pH entre les différentes formulations des quatre ciments évolue également avec le temps. A titre d'exemple, si le ciment CEM III présente les pH les plus élevés avant le début de l'essai, ses pH sont les plus faibles à 47 jours et très proches des pH minimaux à 7 jours.

2.2 Analyse d'images : mise au point de la méthode d'évaluation du taux de recouvrement

L'objectif de cette partie est de mettre au point une méthode de détermination du taux de recouvrement des surfaces cimentaires par les biofilms phototrophes, à partir des images numérisées des échantillons colonisés. D'autres méthodes sont utilisées dans la littérature dont notamment celle relative aux essais de ruissellement. Escadeillas *et al.* [38] ont par exemple utilisé une méthode de type « nuées dynamiques », qui est une méthode de partitionnement (*clustering*), sur des images dans l'espace RGB. Barberousse *et al.* [37] ont utilisé un seuillage sur des images en niveaux de gris, tandis que Tran [32] et Dalod [45] ont appliqué un seuillage sur la composante Q après transformation des images vers l'espace de couleurs YIQ²². Une autre méthode reposant sur une transformation des images vers l'espace HSV est ici présentée.

2.2.1 Les échantillons blancs

Avant leur introduction dans le bioréacteur, les échantillons sont désignés par le terme « échantillons blancs ». Ceux-ci présentent déjà des aspects très variés avant même le début de la colonisation (Figure III.11). Cela nécessite une attention particulière pour s'assurer que la méthode utilisée pour la détermination du pourcentage de recouvrement soit applicable aux douze formulations sans être biaisée par ces différences initiales.

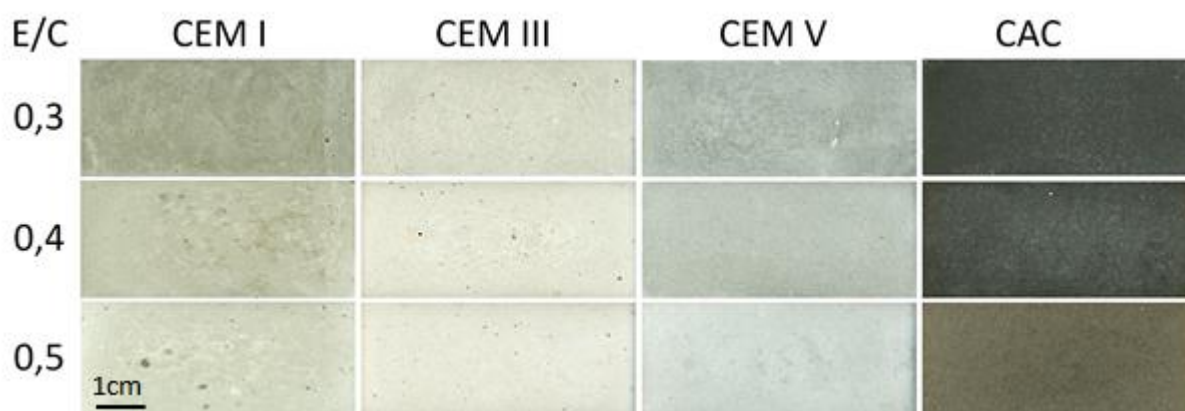


Figure III.11 : exemples d'images d'échantillons blancs (avant colonisation) des douze formulations différentes (ces images ont été obtenues dans les mêmes conditions de luminosité et de contraste).

Afin de définir au mieux les critères de seuillage permettant la segmentation des images et ainsi le calcul des pourcentages de recouvrement, les échantillons blancs ainsi que les échantillons au maximum de colonisation (dernière échéance de numérisation : 77 jours) et leurs différences de coloration ont été étudiés dans l'espace de couleur HSV et plus précisément les composantes H et S.

²² YIQ est un espace de couleurs où Y représente la luminance et I et Q représentent la chrominance (information sur la couleur).

2.2.2 Composante H (teinte)

Les biofilms formés sur la surface des échantillons étant de coloration verte, la teinte pourrait permettre de distinguer les points colonisés de la surface. Les spectres de la teinte ont été calculés pour les différents échantillons blancs et un spectre moyen (sur douze échantillons) a été calculé pour chaque formulation. Ces spectres sont présentés ci-dessous en superposant les trois différents rapports E/C pour chaque nuance cimentaire (Figure III.12).

Les douze spectres de chaque formulation sont superposables et ne présentent pas d'écarts significatifs. Les spectres des différents rapports E/C d'une même nuance cimentaire présentent également des spectres superposables, à l'exception du ciment d'aluminates de calcium pour qui des écarts sont observés, mais la plage de teinte occupée reste globalement la même, entre 0,1 et 0,6 environ (Figure III.12).

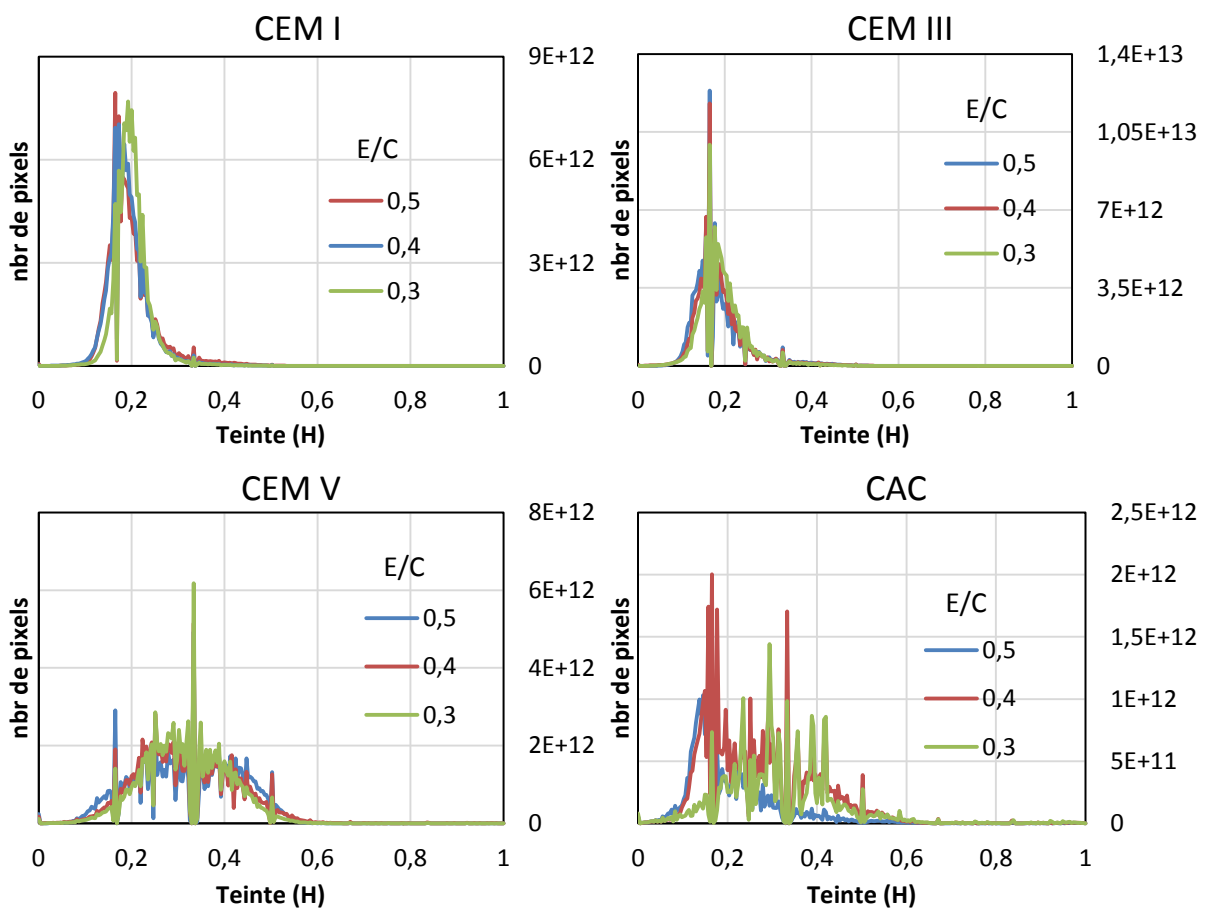


Figure III.12 : spectres moyens de la teinte (H) des différentes formulations répartis par nuance cimentaire.

Afin de comparer les spectres des différents ciments, des spectres moyens par ciment (tout E/C confondus, soit 36 échantillons) ont été calculés et sont reportés ci-dessous (Figure III.13).

Les spectres de teinte des pâtes de ciments CEM I et CEM III sont proches et ont des répartitions de forme proche de la gaussienne qui s'étendent entre 0,1 et 0,3 environ. Celui du ciment CEM V est plus aplati et s'étend sur une plage plus large (jusqu'à 0,5 environ), comme celui du ciment CAC. L'ensemble de ces spectres se chevauchent plus ou moins avec

le domaine des teintes vertes, qui peut dans un premier temps être approximé par l'intervalle 0,2 – 0,45. Les microorganismes colonisant la surface des échantillons étant majoritairement de couleur verte, cela poserait un problème dans la distinction entre pixels recouverts et non recouverts de la surface en se basant sur la teinte du pixel.

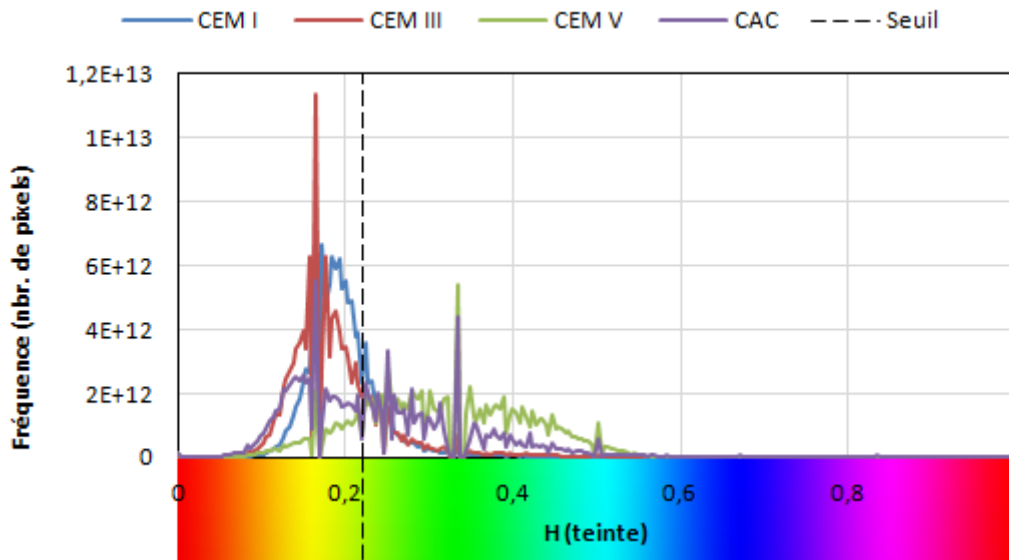


Figure III.13 : spectres moyens de la teinte par nuances cimentaires.

Cela est confirmé par les spectres de teinte des échantillons colonisés à la dernière échéance enregistrée, dont les moyennes par ciment sont présentées ci-dessous (Figure III.14). Ces échantillons étant colonisés à des taux de recouvrement très élevés (résultats présentés par la suite : cf. § III.4, page 131), les spectres sont proches de celui du biofilm recouvrant leurs surfaces. Comme attendu, ces spectres sont en effet principalement localisés sur les teintes vertes avec des pics principaux à une teinte d'environ 0,3 pour tous les ciments, ce qui est conforme avec un biofilm photosynthétique de coloration verte.

Cela confirme donc le chevauchement entre biofilm et surface cimentaire non recouverte. Ainsi, si un seuillage sur la teinte est adopté pour la segmentation de l'image, ce chevauchement conduira à une surestimation de la surface colonisée puisque les échantillons blancs présentent déjà des recouvrements importants voir même très élevés (CEM V et CAC) selon la formulation (Figure III.15), sans être réellement recouverts.

Les résultats (Figure III.15) ont été obtenus en réalisant un seuillage à 0,22 – correspondant au début de la teinte verte (Figure III.13) – : les pixels de teinte supérieure sont considérés comme colonisés. Aucun seuil supérieur n'a été appliqué puisque les surfaces cimentaires (échantillons blancs) ne présentent pas de teintes au-delà de la plage couverte par le biofilm (jusqu'à environ 0,6) (Figure III.13).

Observées à l'œil, les surfaces des échantillons ne présentent pas de teinte verte perceptible mais ont plutôt un aspect gris (noir pour le ciment CAC). Ceci pourrait s'expliquer par des pixels ayant une faible saturation. La saturation a donc également été étudiée.

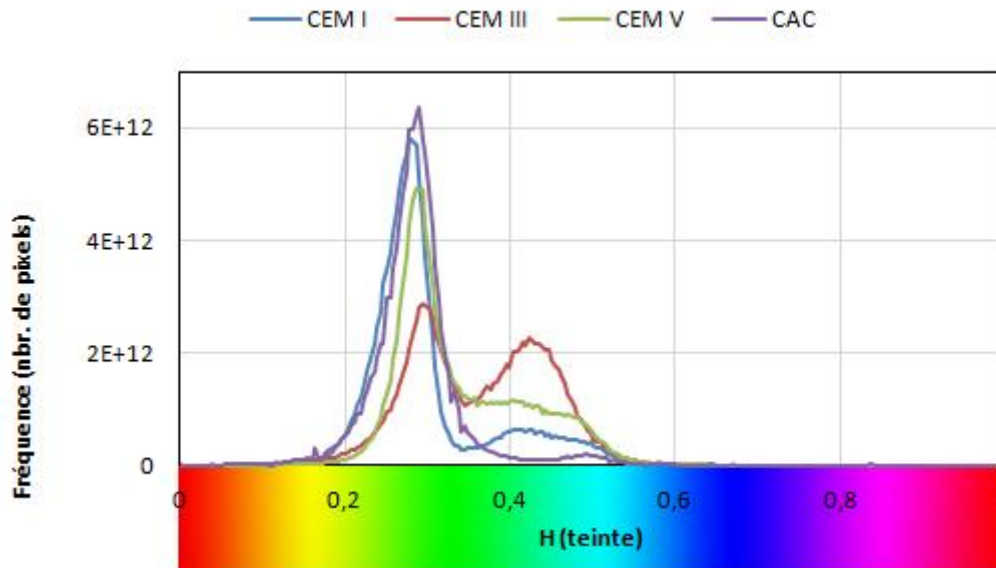


Figure III.14 : spectres moyens de la teinte par nuances cimentaires à la dernière échéance de mesure.

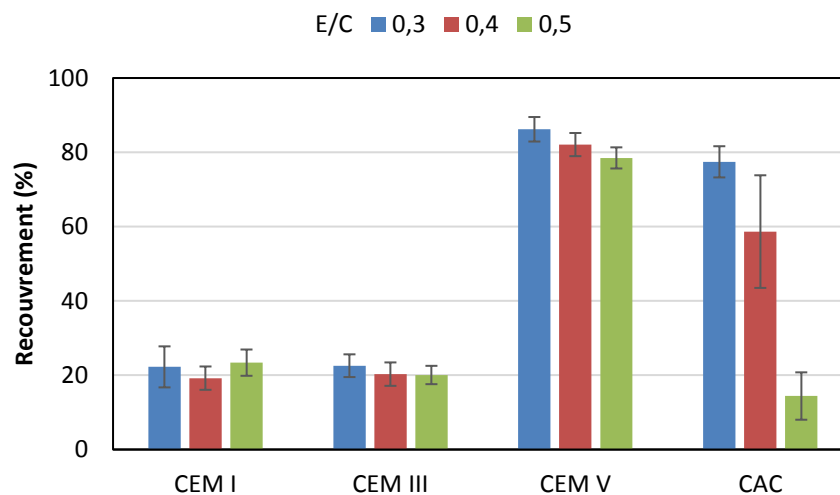


Figure III.15 : pourcentages de recouvrement moyens des échantillons blancs avec un seuillage à 0,22 sur la teinte.

2.2.3 Composante S (saturation)

Comme pour la teinte, les spectres de la saturation des échantillons blancs sont superposables pour une même formulation. Ils sont également très proches pour un même ciment et des E/C différents, à l'exception du ciment CAC (notamment E/C = 0,5) et très légèrement pour le ciment CEM I à E/C = 0,3 (Figure III.16).

Les différents spectres sont localisés à basses saturations (Figure V.16), comme dans le cas des spectres moyens des nuances cimentaires (Figure III.17). Cela explique donc l'importante présence de teinte verte dans les échantillons blancs, malgré l'absence de points visiblement verts. En effet, une faible saturation se traduit visuellement par un aspect gris, ce qui est le cas des pâtes cimentaires. Les pâtes de ciments CEM III et CEM V présentent des spectres très similaires. Ces derniers sont les plus localisés avec la saturation la plus faible (moyenne

inférieure à 0,1) tandis que les pâtes de ciment CAC présentent les spectres les plus étendus couvrant une plage de saturation allant jusqu'à environ 0,4 notamment à E/C = 0,5.

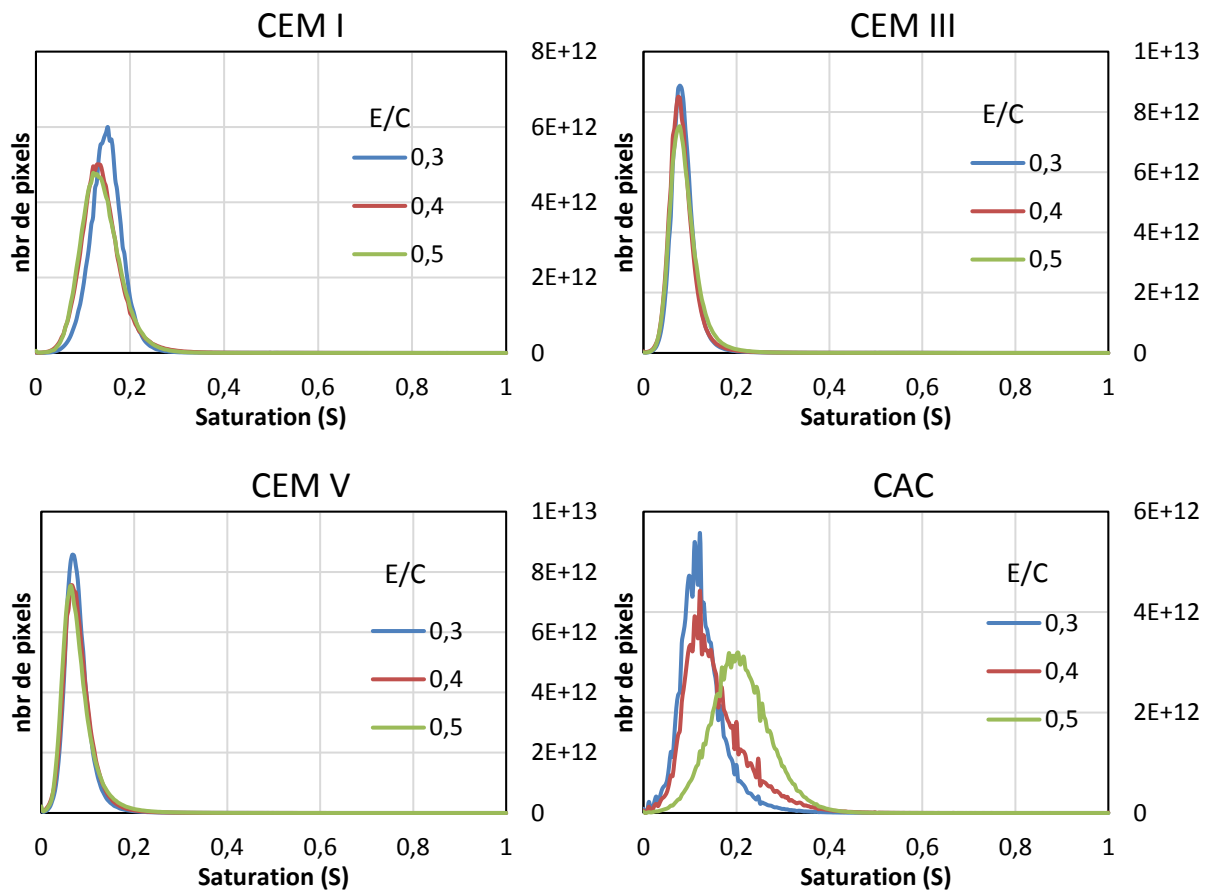


Figure III.16 : spectres moyens de la saturation (S) des différentes formulations répartis par nuance cimentaire.

Les spectres moyens de saturation des échantillons colonisés à la dernière échéance, c'est à dire les spectres des biofilms, sont présentés ci-dessous (Figure III.18). Ces spectres montrent notamment des saturations plus élevées que celles des échantillons blancs avec des pics à environ 0,4. Ceci est en cohérence avec l'aspect coloré du biofilm. En plus, le domaine des basses saturations, principalement occupé par les échantillons blancs (entre 0 et 0,2 environ), n'est que faiblement couvert par les échantillons colonisés. Ceux à base de ciment CEM I et surtout de ciment CAC présentent tout de même un nombre de points dans ce domaine, ce qui pourrait s'expliquer par la colonisation non complète observée sur ces nuances à la dernière échéance. Ces points représenteraient donc des surfaces non colonisées et non des surfaces couvertes par le biofilm.

Le spectre de la saturation du biofilm semble donc bien se distinguer de ceux des échantillons blancs : c'est notamment le cas pour les ciments CEM III et CEM V pour lesquels il n'y a quasiment pas de chevauchement (Figures III.17 et III.18). Du chevauchement est néanmoins présent pour les ciments CEM I et surtout CAC étant donné leurs étendues plus importantes vers les hautes saturations (Figure III.17).

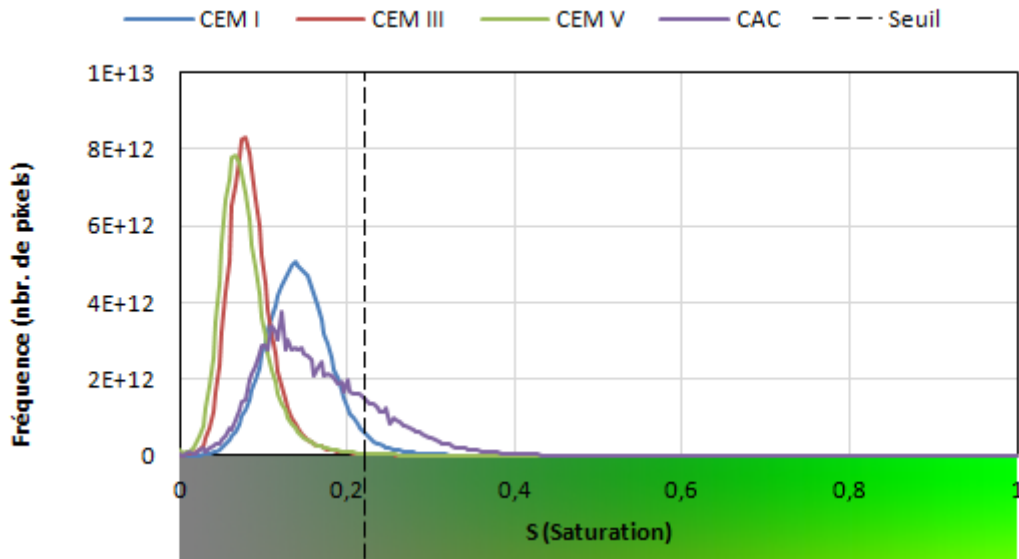


Figure III.17 : spectres moyens de la saturation par nuances cimentaires.

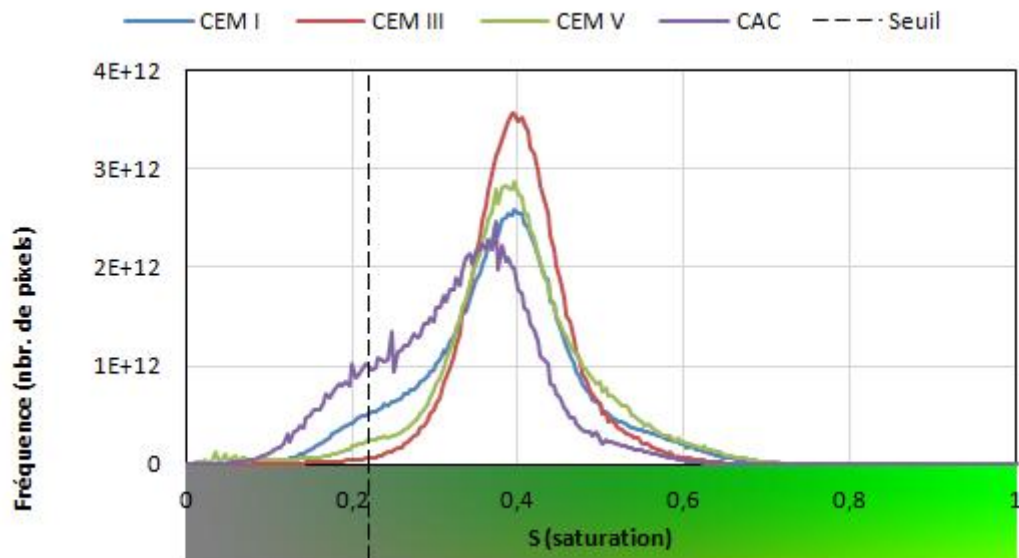


Figure III.18 : spectres moyens de la saturation par nuances cimentaires à la dernière échéance de mesure.

La saturation semble donc présenter un bon critère pour distinguer les points colonisés des points non colonisés. Un seuillage est donc réalisé avec un seuil inférieur de 0,22 (Figure III.19) : les pixels de saturation supérieure sont considérés comme colonisés.

La segmentation basée sur ce seuillage permet de calculer des pourcentages de recouvrement. Sur les échantillons blancs (Figure III.20), les ciments CEM III et CEM V ainsi que la formulation I-5 donnent des résultats très probants puisqu'ils ont des taux de recouvrement quasiment nuls : 0,6% en moyenne et 1,5% au maximum pour le ciment CEM III ; 0,4% en moyenne et 0,7% au maximum pour le CEM V et 0,6% en moyenne et 1,1% au maximum pour la formulation I-5. Cependant, les deux autres formulations de ciment CEM I (I-3 et I-4) présentent des taux de recouvrement supérieurs (3,6% en moyenne et 8,4% au maximum) et le ciment CAC présente des taux de recouvrement très élevés (environ 20% en moyenne et

allant jusqu'à 56%). Ce résultat est attendu étant donné le chevauchement des spectres du ciment CEM I et du ciment CAC avec celui du biofilm (Figures III.16 et III.17).

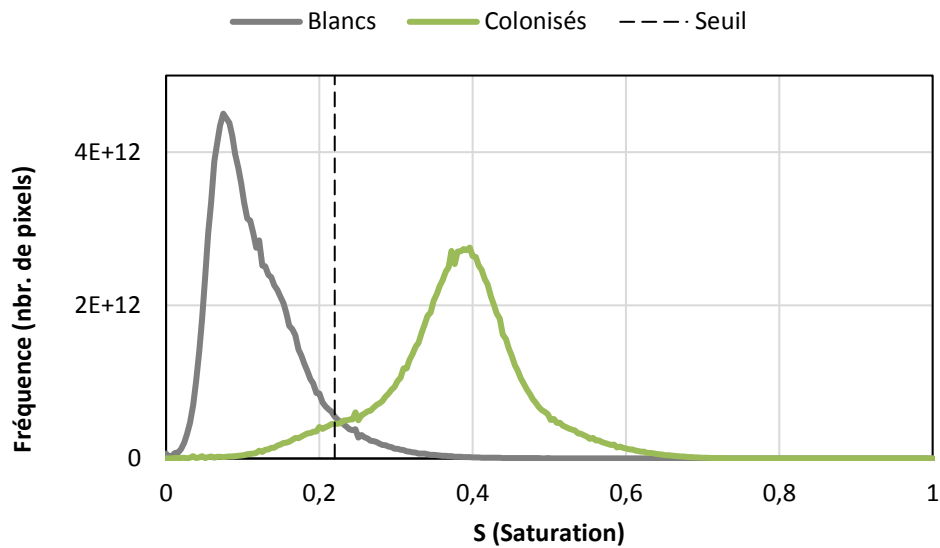


Figure III.19 : spectres moyens des échantillons blancs et colonisés (dernière échéance) et emplacement du seuil de segmentation.

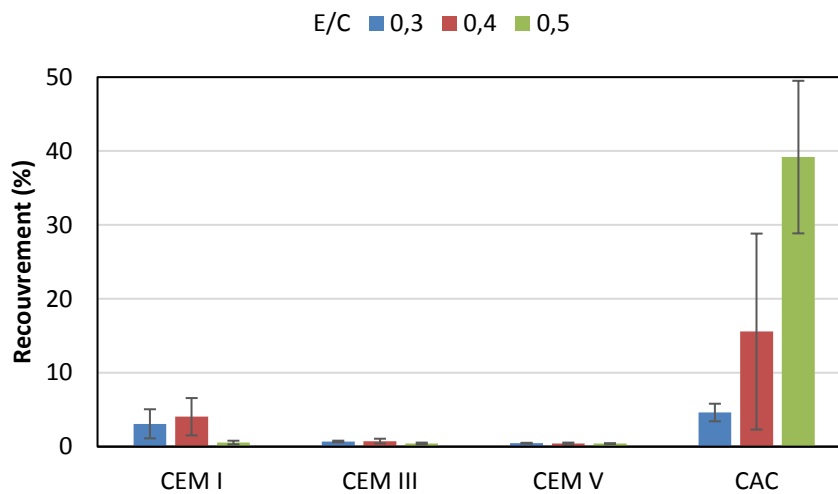


Figure III.20 : pourcentages de recouvrement moyens des échantillons blancs avec un seuillage à 0,22 sur la saturation.

L'utilisation de la composante saturation pour calculer les pourcentages de recouvrement s'avère donc plus adaptée que la composante teinte, mais un problème persiste notamment pour les pâtes de ciment d'aluminates de calcium.

2.2.4 Double seuillage

La saturation de la couleur d'un pixel donné est indépendante de sa teinte et les pixels comptabilisés comme colonisés sur les images des échantillons blancs pourraient être de n'importe quelle teinte, plus ou moins proche du vert. Certains de ces pixels peuvent donc être écartés sur la base de leur teinte en utilisant le même seuillage sur la teinte, présenté

précédemment, mais qui viendrait donc s'ajouter au seuillage sur la saturation. Il s'agit d'éliminer les pixels saturés (S supérieure au seuil de 0,22) mais dont la teinte ne correspond pas au biofilm (H inférieure au seuil de 0,22). Cette opération revient à multiplier les deux images segmentées en S et en H (en tant que matrices binaires : formées de 0 et de 1). L'exemple présenté ci-dessous (Figure III.21) montre un résultat probant sur un échantillon blanc de CAC à $E/C = 0,5$.

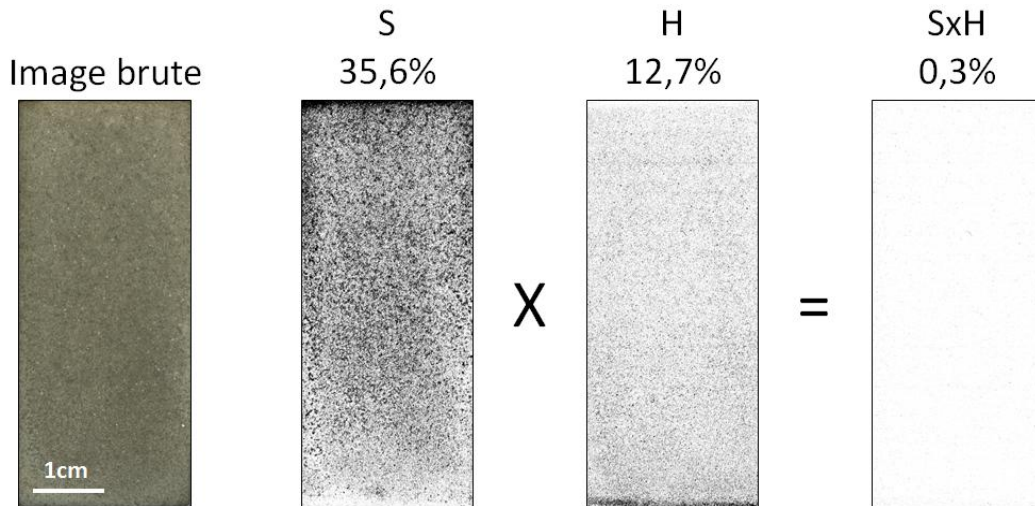


Figure III.21 : combinaison des deux seuillages, exemple CAC $E/C = 0,5$.

Avec ce double seuillage, les taux de recouvrement obtenus sur les échantillons blancs sont très faibles pour toutes les formulations (Figure III.22). Ils sont d'abord, par construction, inférieurs aux taux mesurés par simple seuillage sur S et sont donc satisfaisants pour les formulations I-5 et celles à base de ciments CEM III et CEM V (0,07% ; 0,03% et 0,38% au maximum respectivement). Les formulations de ciment CEM I présentent également des taux largement en dessous de 1% (0,24% et 0,02% au maximum). Enfin, les pâtes de ciment à base de CAC présentent de faibles recouvrements avec 2,9% au maximum (pour la formulation A-4). Les moyennes des trois formulations sont en dessous de 2% et celle de la formulation A-5 est même en dessous de 1%.

Le double seuillage semble bien adapté pour la détermination des taux de recouvrement des échantillons avec une très faible surestimation possible qui devient de plus en plus négligeable au fur et à mesure que la colonisation augmente. Afin d'éviter l'influence d'une telle surestimation quand les taux de recouvrement sont encore très faibles (à 7 jours), une correction est tout de même appliquée au taux de recouvrement selon la relation suivante :

$$R_{corr}(\%) = 100 \cdot \frac{R_{mes} - R_{blanc}}{100 - R_{blanc}} \quad (III.1)$$

où R_{corr} est le taux de recouvrement corrigé, R_{mes} est celui obtenu après seuillage et R_{blanc} est celui mesuré sur les échantillons blancs. Cette correction prend en compte que les zones non colonisées de la surface contiennent un pourcentage de pixels qui sont considérés comme

colonisés par le seuillage mais qui ne le sont pas en réalité, et les soustrait du taux de recouvrement. L'ensemble des résultats présentés dans la suite de ce manuscrit correspondent à des taux de recouvrement corrigés.

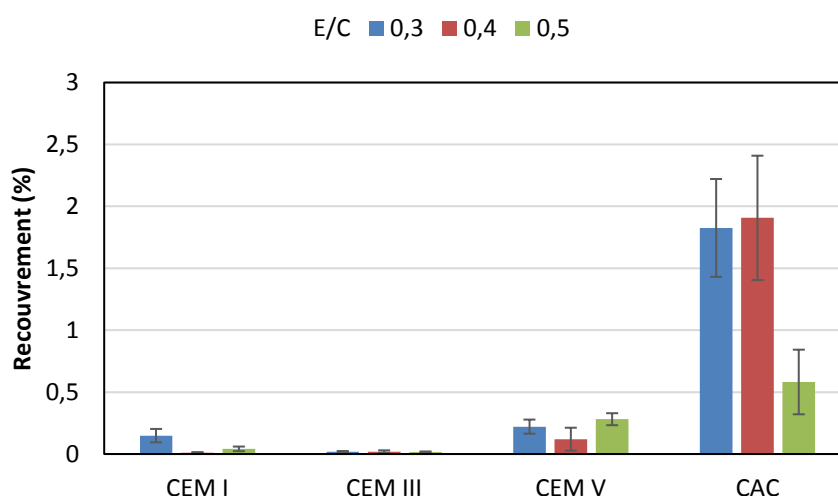


Figure III.22 : pourcentages de recouvrement moyens des échantillons blancs pour un double seuillage sur les composantes S et H.

2.3 Mesure de la chlorophylle *a*

La mesure de la chlorophylle *a* a été réalisée sur sept échantillons colonisés issus du premier essai (donc à base de CEM I) avec des taux de recouvrement différents. L'objectif étant de chercher une éventuelle corrélation entre la quantité de chlorophylle *a* contenue dans le biofilm, qui représente un indicateur de la biomasse photosynthétique présente, et le taux de recouvrement de la surface par le biofilm.

La quantité de chlorophylle *a* par échantillon est représentée ci-dessous en fonction des taux de recouvrement des échantillons (Figure III.23). Cette quantité augmente globalement avec le taux de recouvrement, mais la corrélation linéaire n'est pas bien vérifiée (Figure III.23(a)).

L'absence de corrélation peut s'expliquer par plusieurs facteurs. D'abord, la teneur en chlorophylle *a* des microorganismes photosynthétiques varie en fonction des espèces. Les travaux d'Escadeillas *et al.* [73] montrent par exemple des concentrations différentes en chlorophylle *a* pour des cultures de trois espèces différentes d'algues et cyanobactéries malgré des biomasses sèches similaires. Dans le biofilm, à taux recouvrement équivalent, des quantités différentes de chlorophylle peuvent donc être présentes si les proportions des espèces sont différentes.

D'autre part, le taux de recouvrement de la surface n'apporte pas d'information par rapport à l'épaisseur du biofilm. Au même taux de recouvrement, un biofilm peut contenir plus de biomasse photosynthétique s'il est plus épais. Même en supposant des répartitions équivalentes en termes de proportions d'espèces entre les échantillons, un biofilm plus épais contiendrait donc plus de chlorophylle *a* à recouvrement équivalent.

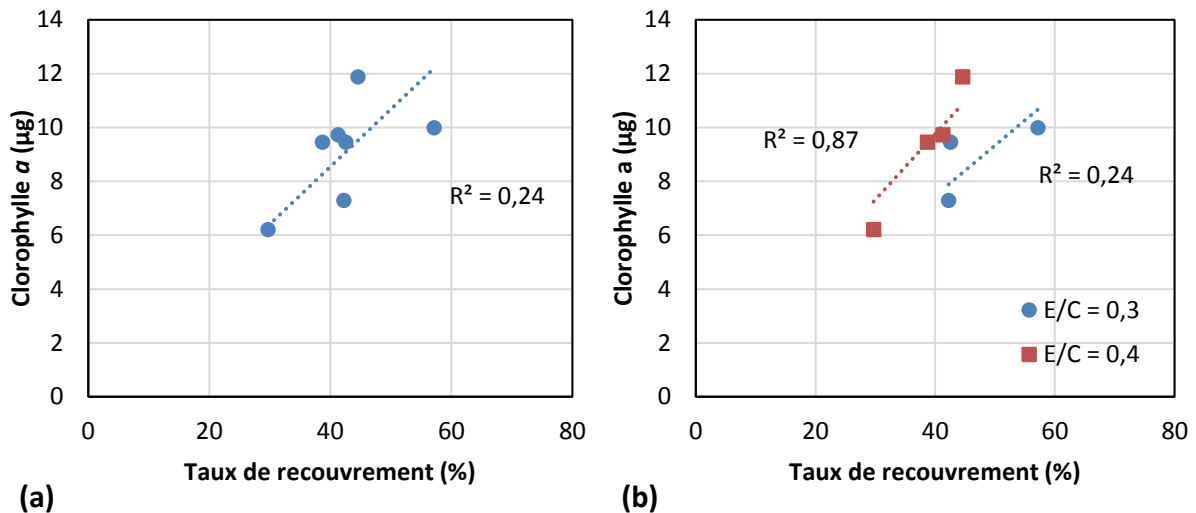


Figure III.23 : quantité de chlorophylle a en fonction du taux du recouvrement de sept échantillons à base de CEM I.

Par ailleurs, une colonisation endolithique des échantillons est également possible. Des organismes phototrophes peuvent en effet pénétrer dans le volume des pâtes cimentaires en colonisant le réseau poreux comme le rapportent plusieurs travaux [77], [83], [85]. La quantité de chlorophylle a mesurée comptabilise ces organismes endolithiques et se trouve ainsi sensible à la présence et l'ampleur de ce type de colonisation, alors que le taux de recouvrement de la surface γ est insensible. Ce facteur pourrait probablement expliquer l'écart de tendance – de la chlorophylle a en fonction du recouvrement – observé entre les échantillons à $E/C = 0,3$ et ceux à $E/C = 0,4$ (Figure III.23(b)). Les échantillons à $E/C = 0,4$ étant plus poreux, ils pourraient être plus sensibles à la colonisation endolithique, ce qui expliquerait une quantité plus importante de chlorophylle a à taux de recouvrement équivalent par rapport aux échantillons, moins poreux, à $E/C = 0,3$.

Le taux de recouvrement de la surface représente un paramètre plus pertinent pour l'évaluation de la bioréceptivité primaire, donc intrinsèque, des surfaces des pâtes de ciment. Liée à l'épaisseur du biofilm et à la colonisation endolithique, la quantité de chlorophylle a est moins adaptée. En effet, d'une part, l'augmentation de l'épaisseur du biofilm résulte de sa croissance ou alors de l'attachement de nouveaux organismes à celui-ci. Elle est donc tributaire du biofilm lui-même et de sa bioréceptivité propre et ne décrit donc pas la bioréceptivité intrinsèque du matériau. D'autre part, l'étude de la colonisation endolithique n'est pas au cœur des objectifs de ces travaux qui s'intéressent principalement à la colonisation en surface (épilithique) des matériaux cimentaires.

Contrairement à la mesure de chlorophylle a , la mesure du taux de recouvrement de la surface est de plus non destructive. Elle sera donc utilisée par la suite pour évaluer la colonisation et donc la bioréceptivité des pâtes de ciment.

2.4 Observation par microscopie électronique

L'observation d'échantillons colonisés par microscopie électronique à balayage environnemental (MEBE) a permis de mettre en évidence la présence de microorganismes sur les surfaces (Figures III.24 et III.25). Ces microorganismes, dans leur grande majorité, présentent une forme commune (allongée en bâtonnet : bacille) et ont des tailles du même ordre de grandeur (entre 20 et 30 μm de long (Figures III.24(a) et III.25) et entre 2 et 4 μm de large). En comparant ces images (Figures III.24 et III.25) avec les images de bases de données sur les algues²³, cette forme semble bien s'apparenter à des diatomées, plus précisément pennales (ou pennées) (de symétrie bilatérale).

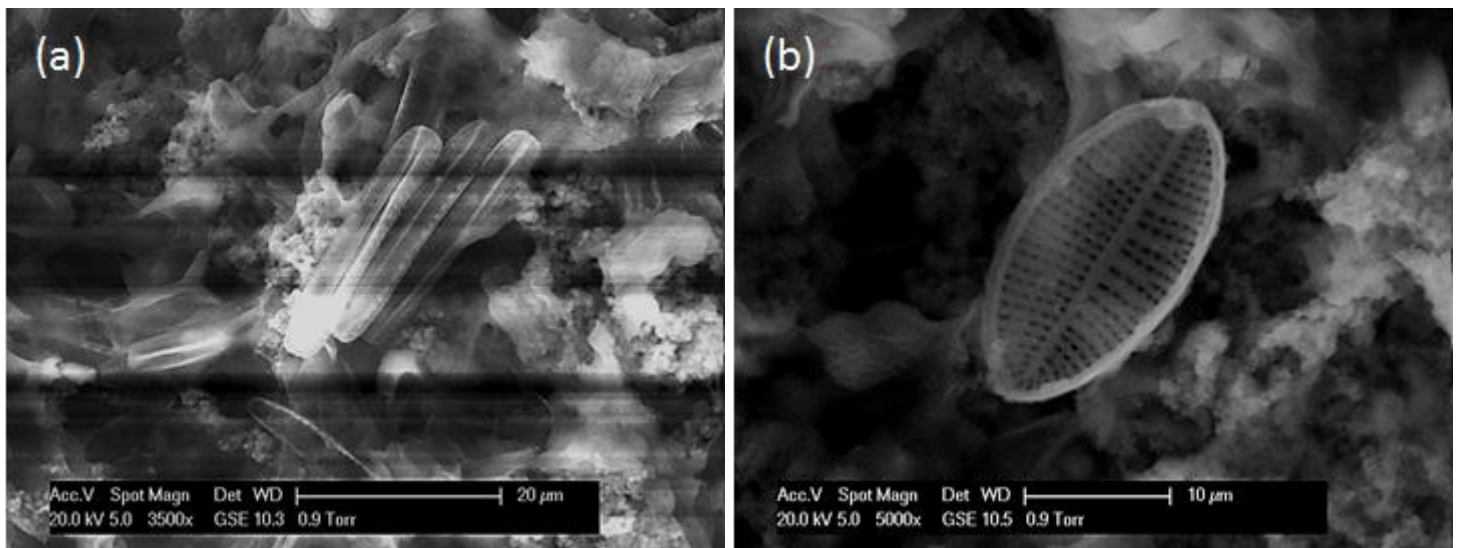


Figure III.24 : micro-algues colonisant la surface cimentaire.

Par ailleurs, ces microorganismes semblent coloniser les creux de la surface en occupant les espaces entre les aspérités et en étant souvent au contact d'une aspérité (Figures III.25 et III.24). Ce constat est en accord avec le rôle favorable des aspérités dans l'accrochage et l'attachement des microorganismes, comme le rapporte la littérature [44]. Cela fera l'objet d'une discussion dans le chapitre suivant.

²³ <https://diatom.ansp.org/>, <http://www.algaebase.org/>,

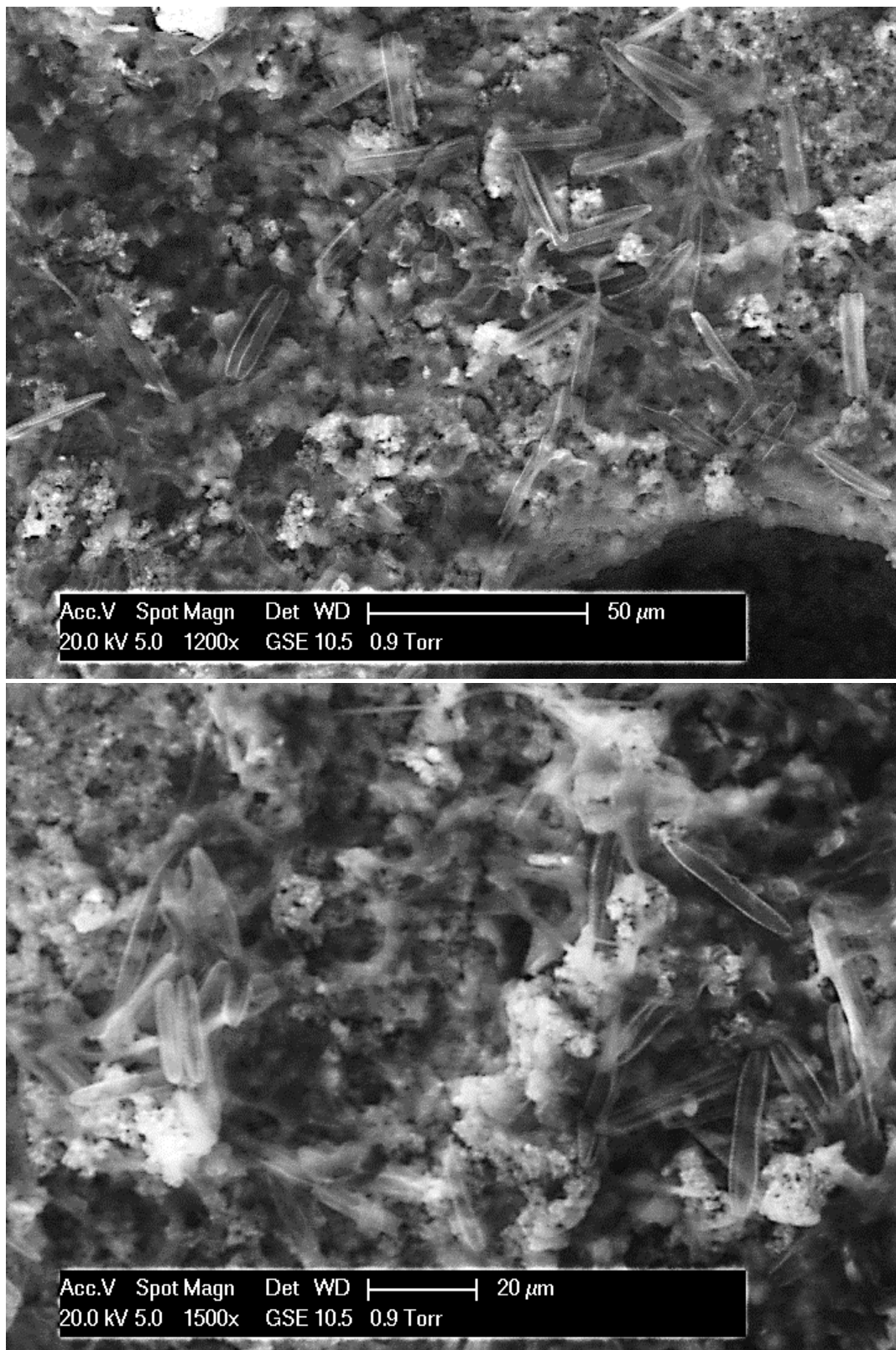


Figure III.25 : micro-algues colonisant la surface d'un échantillon de pâte de ciment (CEM I).

3 Influence de la position dans le bioréacteur

L'objectif principal des essais de biocolonisation accélérée est d'étudier l'influence sur la bioréceptivité de certains paramètres propres aux pâtes de ciment, comme la rugosité et la

porosité. Au-delà des différences qu'ils présentent au niveau de ces paramètres intrinsèques, de par leurs formulations respectives, les échantillons introduits dans le réacteur ont été soumis à un ensemble de conditions extrinsèques qui varient d'un échantillon à l'autre même pour des échantillons de même formulation. Ces conditions, d'ordre environnemental, ne dépendent en effet que de la position des échantillons dans le bioréacteur. Ceci peut donc induire des différences de colonisation entre échantillons intrinsèquement équivalents (même formulation), en raison de la différence de position et donc de conditions extrinsèques qui en découlent. Parmi ces conditions, il est notamment important de citer :

- Les conditions d'éclairage : ces conditions varient avec la position dans le bioréacteur comme cela a été explicité précédemment dans ce chapitre (§ III.1.1, page 102). Les différences d'intensité lumineuse entre les positions induisent des différences de développement des microorganismes phototrophes [28], [29] et donc des différences de colonisation.
- Les conditions hydrodynamiques : les pompes de brassage produisent dans le bac un écoulement de l'eau présentant des paramètres hétérogènes. Ceci induit par exemple des vitesses d'écoulement différentes sur la surface des échantillons, ce qui a une influence sur leur colonisation [17], [134].
- Le taux de CO₂ : le taux de CO₂ dissout, qui est nécessaire pour la photosynthèse, peut varier en fonction de la profondeur sous l'eau.

L'un des objectifs du brassage assuré par les pompes est de favoriser la diffusion du CO₂ et sa dissolution dans l'eau ainsi que d'homogénéiser sa concentration dans le milieu. Du fait de ce brassage, et en supposant suffisante son efficacité, le taux de CO₂ ne devrait pas présenter un paramètre discriminant entre les différentes positions des échantillons dans le bioréacteur.

L'objet de cette partie est d'étudier l'influence de la position sur le taux de colonisation des échantillons et d'essayer d'expliquer cette influence par les conditions environnementales dans le bioréacteur : l'éclairage et les conditions hydrodynamiques.

3.1 Position verticale

Le positionnement des échantillons sur les différentes plaques porte échantillon et l'emplacement des pompes de brassage sont rappelés ci-dessous (Figure III.26). Au sein d'une même plaque, les trois lignes (L1 à L3) sont identiques : elles sont composées d'échantillons de mêmes formulations et en même nombre (quatre par rapport E/C) avec la même répartition. Elles ne diffèrent ainsi que par leurs positions verticales respectives. L'influence de la position verticale sur la colonisation peut donc être explorée en comparant les moyennes²⁴ de taux de recouvrement mesurées sur les trois lignes. Ces moyennes calculées pour les différentes plaques et les différents essais (Figures III.27 et III.28 pour les essais 1 et

²⁴ Il s'agit de moyennes dans l'espace (tous les échantillons d'une ligne) mais également dans le temps, c'est à dire toutes échéances de mesures confondues, afin de s'affranchir de ce paramètre. Les résultats détaillés des taux de recouvrement de chaque échantillon et à chaque échéance de mesure sont donnés en Annexe 5.

2) confirment l'influence de la position verticale, mais deux tendances différentes se dégagent en fonction de la nuance cimentaire.

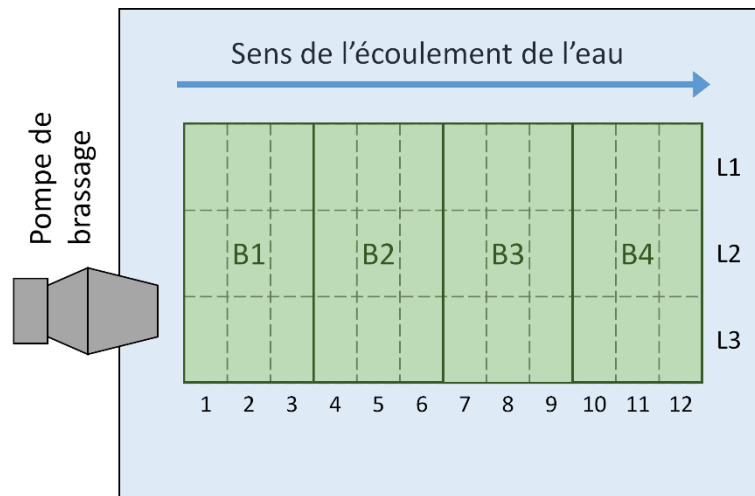


Figure III.26 : grille de position des échantillons sur les plaques porte-échantillons (lignes « L », colonnes et blocs « B ») et position de la pompe de brassage.

Pour les plaques d'échantillons à base de ciments CEM I (pour les essais 1 et 2) et CAC (essai 2), le taux de recouvrement diminue avec la baisse de la position verticale : plus les lignes sont basses (profondes), moins la colonisation est importante. Ce constat peut s'expliquer par la diminution de l'éclairement avec l'augmentation de la profondeur (Figure III.2(a)), ce qui ralentit la photosynthèse et ainsi la colonisation des échantillons par les microorganismes photosynthétiques.

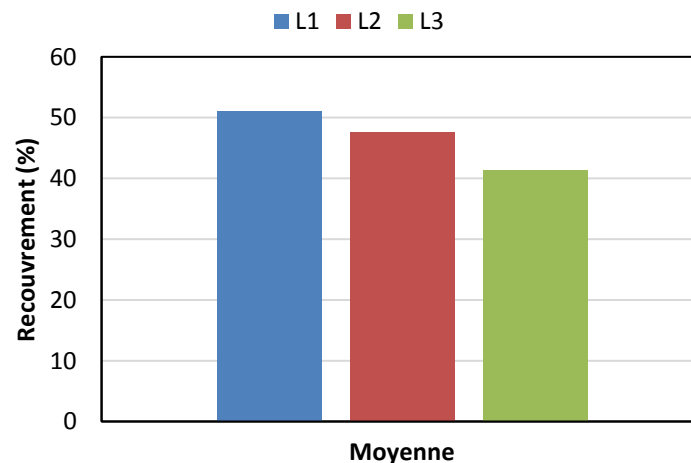


Figure III.27 : moyennes des taux de recouvrement par ligne et sur le temps de la plaque P1 (essai1). Les écarts types (très grands, car les moyennes sont faites sur plusieurs temps) ne sont pas présentés sur cette figure pour ne se focaliser que sur la tendance.

Pour les plaques d'échantillons à base de ciments CEM III et CEM V (essai 2), l'évolution avec la position verticale est différente. La ligne L3 (la plus basse) reste celle où la colonisation est la moins importante. Cependant, c'est la ligne intermédiaire L2 qui est la plus colonisée. Par ailleurs, l'écart relatif de colonisation entre la ligne la plus haute (L1) et la ligne la plus

profonde (L3) est faible : 12 et 6% pour les ciments CEM III et CEM V, contre 28 et 45% pour les ciments CEM I et CAC.

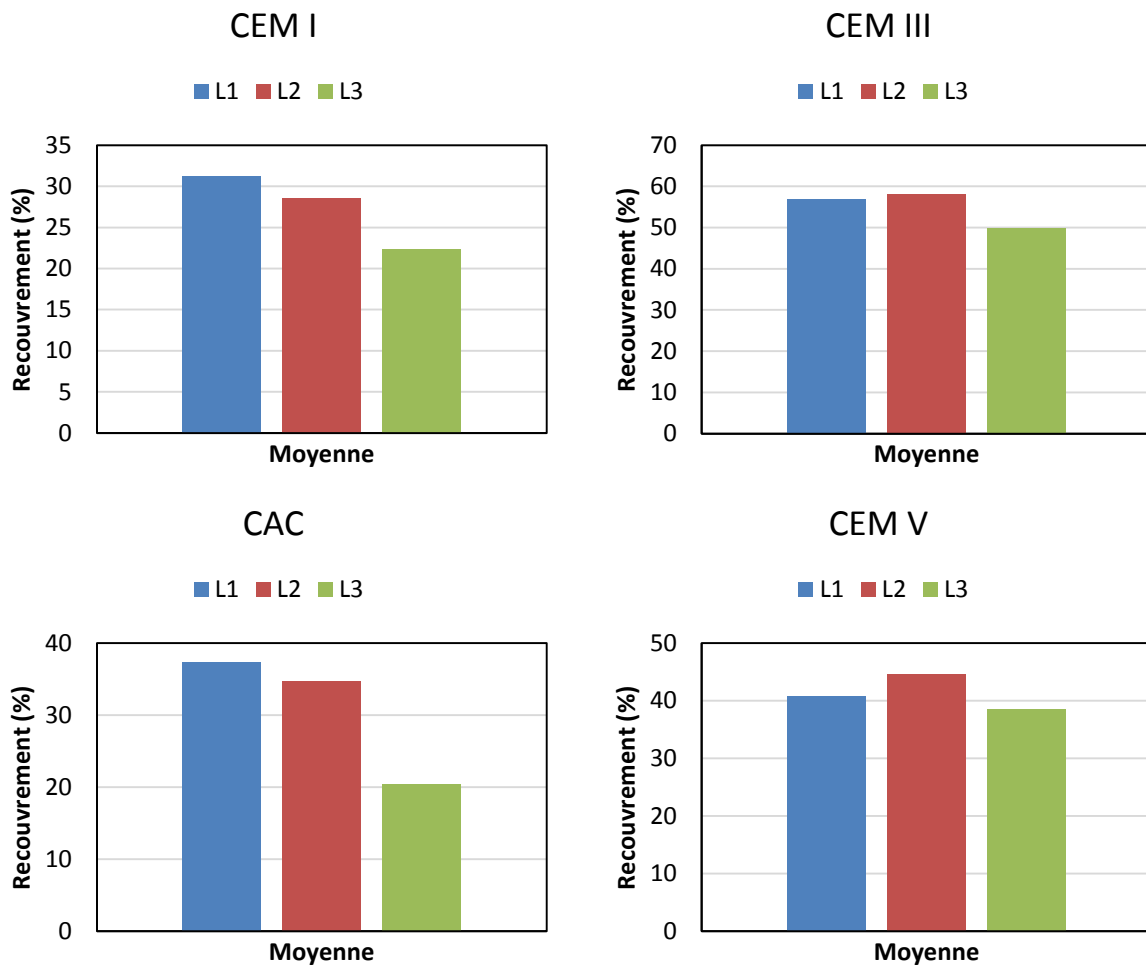


Figure III.28 : moyennes des taux de recouvrement par ligne et sur le temps des différentes plaques (pour les différents ciments) (essai2). Les écarts types (très grands, car les moyennes sont faites sur plusieurs temps) ne sont pas présentés sur cette figure pour ne se focaliser que sur la tendance.

En affinant l'étude au niveau des formulations, c'est-à-dire en calculant une moyenne par ligne et par formulation²⁵, les résultats (Figure III.29) montrent, même au sein d'une seule nuance, des évolutions différentes pour des E/C différents. Deux formulations (surtout V-5) présentent même une colonisation plus importante de la ligne L3 que celle de la ligne L1.

Etant donné toutes ces observations, le paramètre éclaircissement s'avère insuffisant pour apporter une explication à l'évolution de la colonisation avec la position verticale, qui soit pertinente pour l'ensemble des nuances cimentaires et des formulations. Les conditions hydrodynamiques sont donc prises en compte par la suite.

²⁵ La moyenne de colonisation est calculée sur les quatre échantillons de même formulation d'une ligne au lieu de l'être sur l'ensemble des douze échantillons de la ligne (même nuance cimentaire, mais E/C différents).

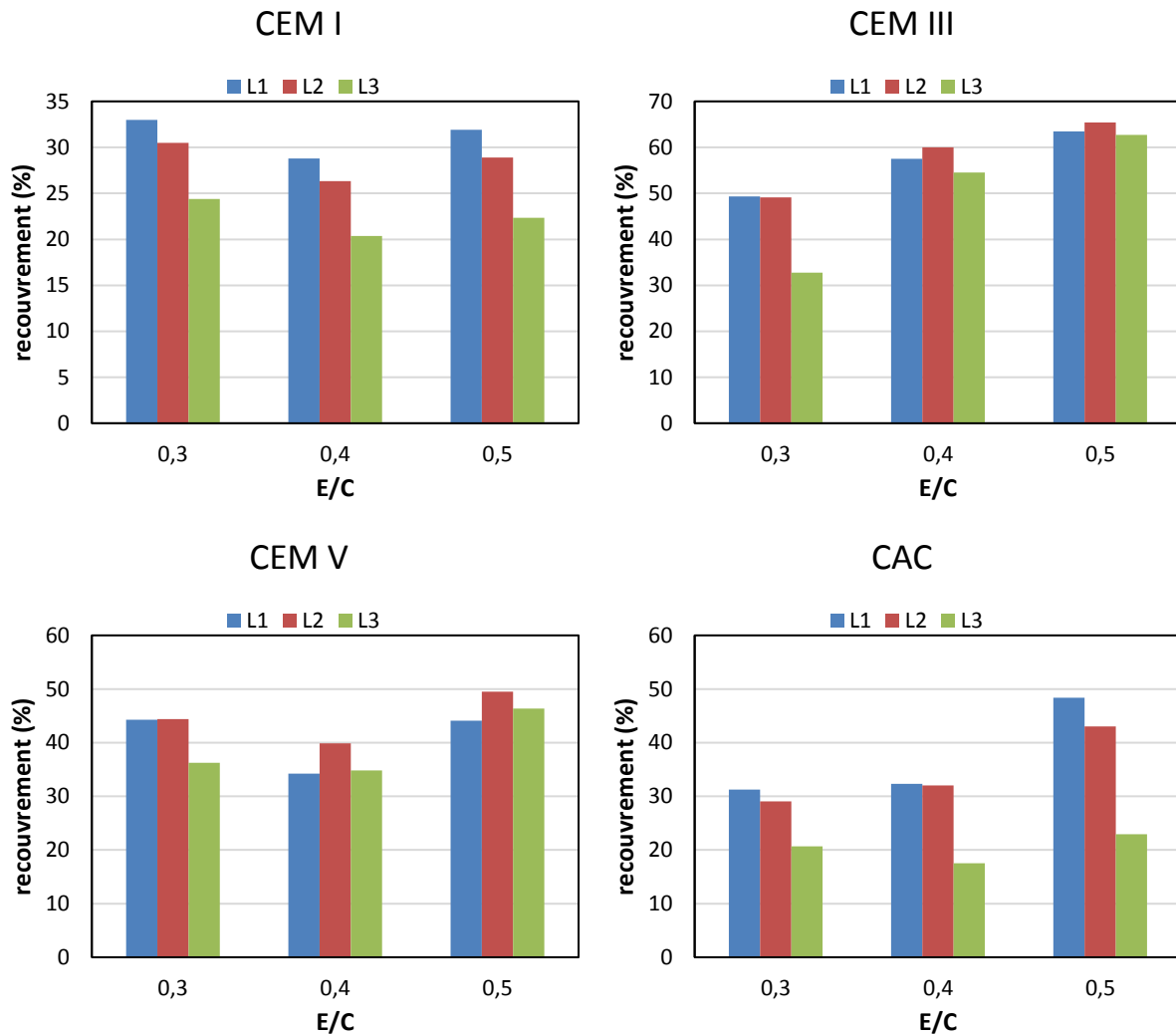


Figure III.29 : moyennes des taux de recouvrement par ligne et sur le temps de chacune des douze formulations (essai2). Les écarts types (très grands, car les moyennes sont faites sur plusieurs temps) ne sont pas présentés sur cette figure pour ne se focaliser que sur la tendance.

Afin de pouvoir étudier l'influence de la position verticale pour toutes les formulations en s'affranchissant de l'influence des formulations elles-mêmes, un taux de recouvrement relatif RR_i a été défini par ligne et par formulation :

$$RR_i = \frac{R_i}{R_1} \quad (III.2)$$

où R_i est le taux de recouvrement moyen d'une formulation donnée sur la ligne L_i ($i = 1, 2, 3$). Le taux de recouvrement relatif RR_1 de la première ligne L1 est donc par définition égal à 1 pour toutes les formulations. Les différents taux relatifs calculés sont reportés ci-dessous (Tableau III.1). Les taux relatifs pour une même ligne diffèrent donc d'une formulation à l'autre ce qui traduit les constats précédents (Figure III.29).

D'après l'étude bibliographique (Chapitre I), l'influence des conditions hydrodynamiques est liée à la rugosité du matériau : cette influence est plus importante quand le matériau est plus

rugueux. Les taux relatifs des trois lignes sont donc représentés ci-dessous en fonction de la rugosité moyenne arithmétique S_a (Figure III.30).

Tableau III.1 : taux de recouvrements relatifs des différentes formulations aux trois lignes.

	I-3	I-4	I-5	III-3	III-4	III-5	V-3	V-4	V-5	A-3	A-4	A-5
RR_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
RR_2	0,92	0,91	0,9	1	1,04	1,03	1	1,16	1,12	0,93	0,99	0,89
RR_3	0,74	0,71	0,7	0,66	0,95	0,99	0,82	1,02	1,05	0,66	0,54	0,47

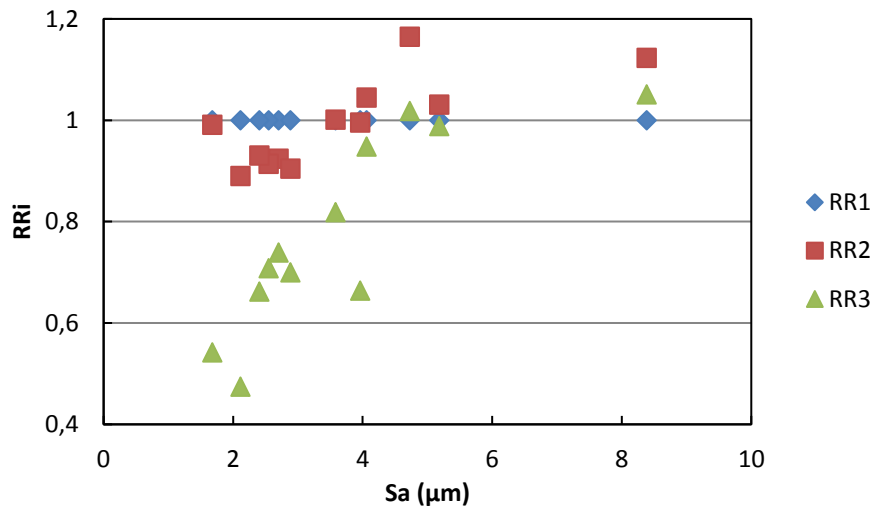


Figure III.30 : taux de recouvrement relatifs RR_i des différentes lignes ($i = 1, 2, 3$) en fonction de la rugosité moyenne S_a de chaque formulation.

Le taux relatif de recouvrement augmente avec le paramètre de rugosité S_a , ce qui est notamment visible pour la ligne L3 (RR_3) (Figure III.30). Ceci justifie le choix de S_a comme paramètre discriminant.

Afin de prendre en compte l'influence de l'éclairement, des conditions hydrodynamiques et de la rugosité, plusieurs expressions empiriques du taux de recouvrement ont été évaluées. Ces expressions ont été construites de façon à traduire les relations suivantes :

- L'augmentation de la colonisation avec la luminosité.
- L'augmentation de la colonisation avec la vitesse d'écoulement.
- L'amplification de l'influence de la vitesse d'écoulement par l'augmentation de la rugosité.

Parmi les expressions testées, la suivante (la plus satisfaisante) a été retenue :

$$R_i = L_i \cdot V_i^{\ln S_a} \quad (\text{III.3})$$

où L_i est un paramètre décrivant l'éclairement de la ligne L_i , et V_i un paramètre qui décrit la vitesse de l'écoulement sur la surface des échantillons au niveau de la même ligne L_i . S_a étant la rugosité moyenne arithmétique de la formulation en question.

La combinaison des équations I.3 et III.3 permet d'exprimer comme suit les taux relatifs de recouvrement :

$$RR_i = LR_i \cdot VR_i^{\ln S_a} \quad (III.4)$$

où $LR_i = L_i/L_1$ décrit la luminosité relative de la ligne L_i par rapport à la ligne L_1 et $VR_i = V_i/V_1$ décrit la vitesse d'écoulement au niveau de la ligne L_i par rapport à la ligne L_1 . Par définition : $LR_1 = VR_1 = RR_1 = 1$.

L'équation III.4 a été ajustée aux données expérimentales pour les lignes L2 et L3, ce qui permet de tracer les taux de recouvrement relatifs théoriques en fonction de la rugosité moyenne arithmétique (Figure III.31). Les paramètres relatifs de luminosité et de vitesse d'écoulement obtenus par cet ajustement, ainsi que les coefficients de détermination, sont reportés ci-dessous (Tableau III.2).

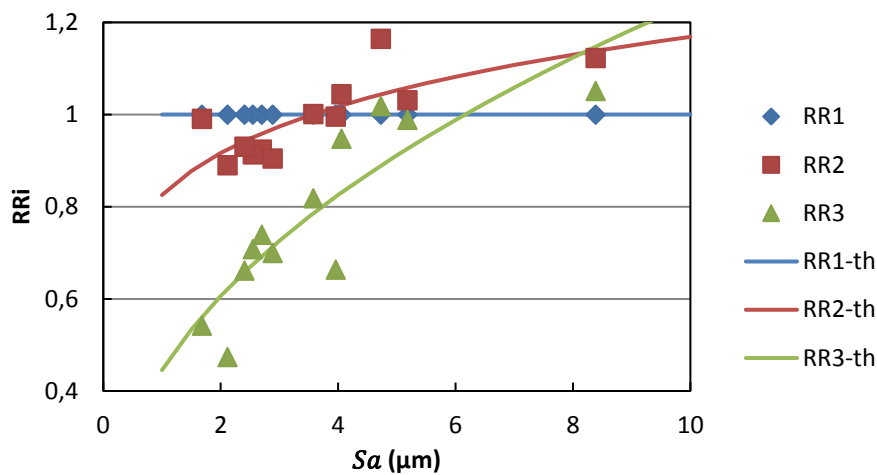


Figure III.31 : ajustement de l'équation empirique aux données expérimentales de RR_i en fonction de S_a .

Tableau III.2 : paramètres relatifs ajustés de luminosité (LR_i) et de vitesse d'écoulement (VR_i) des trois lignes d'échantillons.

i (ligne)	LR_i	VR_i	R^2
1	1	1	1
2	0,83	1,16	0,59
3	0,45	1,56	0,76

Malgré des coefficients de détermination (R^2) faibles (Tableau III.2), notamment pour la deuxième ligne (0,59), les expressions empiriquement ajustées décrivent globalement très bien l'évolution des taux de recouvrement relatifs des deux lignes avec la rugosité.

Pour les faibles rugosités, la ligne L1 est la plus colonisée et la ligne L3 est la moins colonisée. Ce résultat a été observé pour les échantillons à base de ciments CEM I et CAC dont les rugosités S_a sont en effet les plus faibles. Au-delà d'un seuil $S_{a1} \approx 3,5 \mu m$, la deuxième ligne devient plus colonisée que la première et la ligne L3 reste la moins colonisée. Ce résultat a été observé avec les formulations à base de ciments CEM III et, en partie, de CEM V. Les rugosités

de ces formulations sont en effet supérieures au seuil évoqué. Passé un deuxième seuil de rugosité $S_{a_2} \approx 6,2 \mu m$, la troisième ligne dépasse à son tour la première en termes de colonisation mais la ligne L2 reste la plus colonisée. C'est notamment le cas de la formulation V-5 dont la rugosité dépasse en effet ce seuil S_{a_2} . Enfin, le modèle empirique prévoit une quatrième plage de rugosité au-delà d'un troisième seuil $S_{a_3} \approx 8,2 \mu m$ qui devrait voir la troisième ligne présenter le maximum de colonisation et la première ligne moins colonisée que la deuxième. Cependant, les formulations étudiées dans ces travaux ne présentent pas des rugosités si élevées, et l'existence de cette zone ne peut pas être confirmée ici.

Les paramètres relatifs de luminosité et de vitesse d'écoulement obtenus par ajustement (Tableau III.2) sont par ailleurs cohérents avec le sens physique qui leur est attribué et les conditions dans le bioréacteur :

- Le paramètre lié à la luminosité décroît avec la profondeur. Ceci est en accord avec les mesures d'éclairement réalisées à vide (sans milieu liquide). La décroissance du paramètre ajusté est même plus importante et ceci peut s'expliquer par l'absorption de la lumière en présence du milieu liquide.
- Le paramètre décrivant la vitesse d'écoulement est maximal au niveau de la ligne L3 et décroît en s'y éloignant. Ceci est en accord avec le positionnement de la pompe de brassage qui est à l'origine de l'écoulement. Celle-ci est en effet placée au niveau de la ligne L3 (Figure II.18), ce qui explique un écoulement plus important à ce niveau, mais de plus en plus atténué en s'y éloignant.

Pour conclure, la position verticale des échantillons dans le bioréacteur a bien une influence sur leur taux de colonisation. Cette influence a été expliquée par les différences de luminosité et de conditions hydrodynamiques.

3.2 Position horizontale

La position horizontale des échantillons sur les plaques est définie par les colonnes (de 1 à 12) (Figure II.18). Cependant, la comparaison des moyennes de recouvrement des colonnes ne peut permettre d'étudier l'influence de cette position. En effet, les colonnes adjacentes étant de formulations différentes, ce paramètre intervient, rendant la comparaison biaisée. Afin de s'affranchir de l'influence de la formulation, il a été choisi de raisonner sur des blocs (de trois colonnes successives) (Figure II.18), ce qui permet de distinguer quatre positions horizontales distinctes (B1 à B4) et représenter des entités comparables, incluant toutes une colonne (trois échantillons) de chaque formulation.

Les moyennes²⁶ des quatre blocs calculées pour les différentes plaques et les deux essais sont reportées ci-dessous (Figures III.32 et III.33) respectivement pour les essais 1 et 2. Pour le premier essai, une colonisation plus importante est observée sur les extrémités par rapport

²⁶ Comme pour les lignes, il s'agit de moyennes dans l'espace (tous les échantillons d'un bloc) et dans le temps (toutes échéances de mesures confondues).

au centre des plaques (Figure III.32). Cette observation ne peut pas s'expliquer par les conditions d'éclairage. En effet, les mesures d'éclairement réalisées à vide avaient montré un éclairement minimal aux extrémités des plaques. Ces extrémités devraient donc présenter le minimum de colonisation, ce qui va à l'encontre de l'observation. Le constat pourrait plutôt s'expliquer par les conditions hydrodynamiques, plus agitées sur les extrémités des plaques, résultant des vitesses d'écoulement plus élevées qui favoriseraient la colonisation. Cela est dû à la proximité de la pompe de brassage d'un côté et pourrait s'expliquer par les remous sur le côté opposé. Ces conditions hydrodynamiques prédomineraient ainsi sur l'influence de l'éclairage.

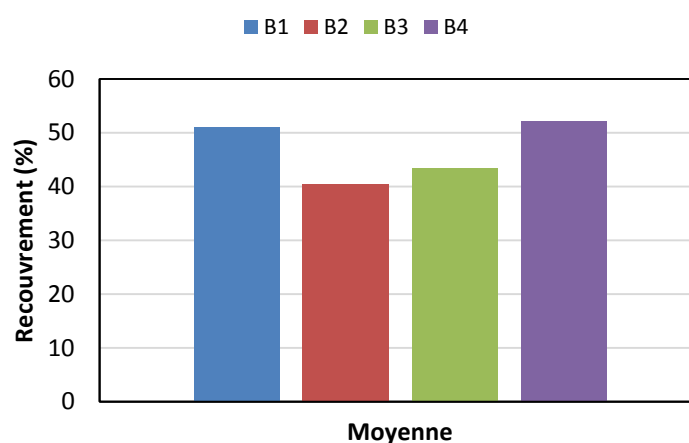


Figure III.32 : moyennes des taux de recouvrement par bloc et sur le temps de la plaque P1 (essai1). Les écarts types (très grands, car les moyennes sont faites sur plusieurs temps) ne sont pas présentés sur cette figure pour ne se focaliser que sur la tendance.

Le constat est cependant différent pour le deuxième essai (Figure III.33). La quasi-symétrie observée pour le premier essai n'est plus visible. La colonisation est toujours maximale sur l'une des extrémités de la plaque et diminue en allant vers la deuxième où elle est généralement minimale. Pour comprendre cette évolution, il est primordial de déterminer avant tout le(s) critère(s) discriminant(s) entre les deux extrémités d'une même plaque d'échantillons qui donneraient une colonisation maximale sur l'une et pas sur l'autre.

Il est nécessaire de rappeler que les plaques ont fait l'objet de permutations deux par deux lors du deuxième essai. La manière dont sont réalisées ces permutations (cf. Chapitre II) vérifie les conditions suivantes :

- Chaque plaque se trouve un jour sur deux du côté le plus lumineux (côté tube Lumilux) et l'autre jour du côté le moins lumineux (côté tube Fluora).
- Chaque extrémité d'une même plaque se trouve un jour sur deux du côté de la pompe de brassage et l'autre jour du côté opposé.
- Une plaque donnée a toujours la même configuration (position des extrémités par rapport à la pompe de brassage) quand elle se trouve dans un état d'éclairement donné (côté plus ou moins lumineux). La position d'une extrémité donnée d'une

plaque par rapport à la pompe de brassage est liée à la position de la plaque par rapport à l'éclairage.

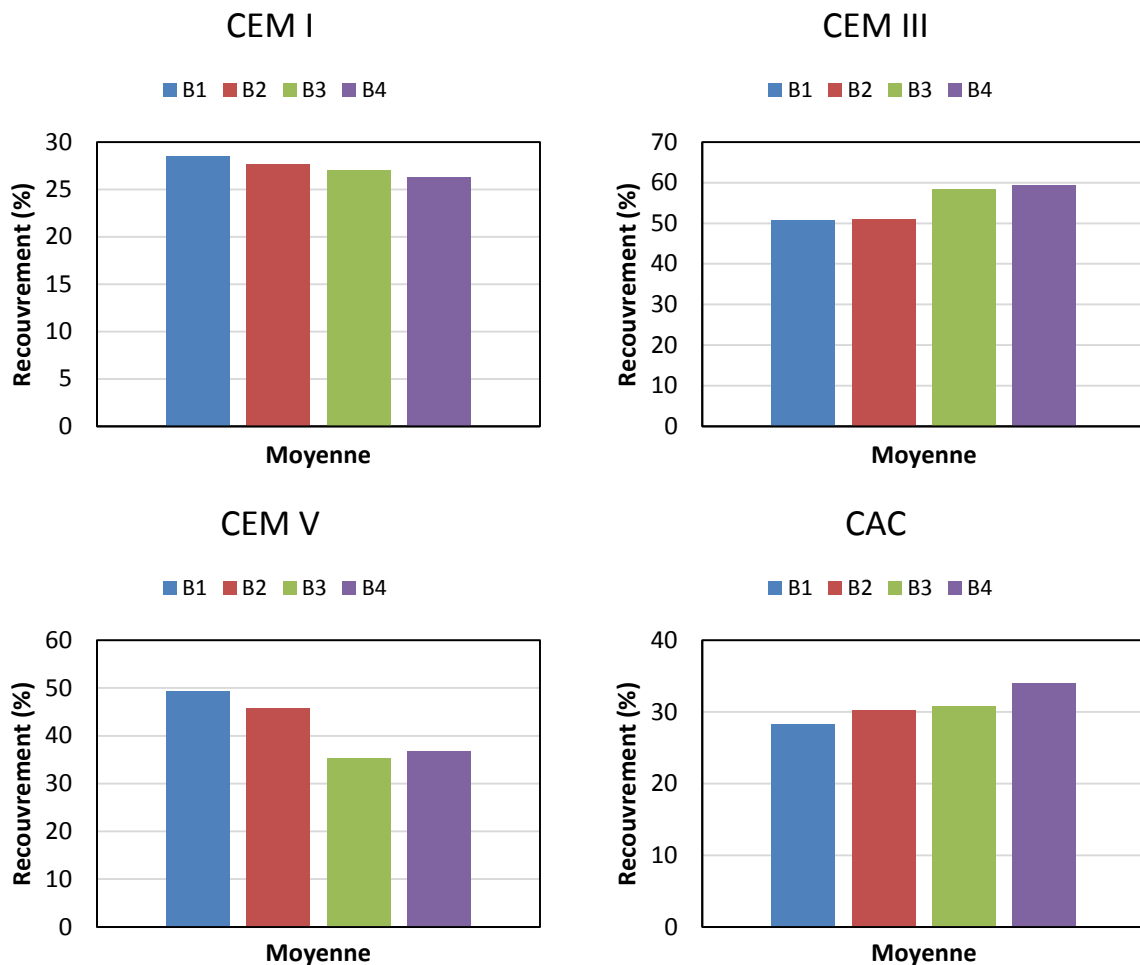


Figure III.33 : moyennes des taux de recouvrement par ligne et sur le temps des différentes plaques (différents ciments) (essai2). Les écarts types (très grands, car les moyennes sont faites sur plusieurs temps) ne sont pas présentés sur cette figure pour ne se focaliser que sur la tendance.

Cette dernière condition permet de discriminer entre elles les deux extrémités d'une même plaque : celle qui se trouve du côté de la pompe de brassage quand la plaque est du côté le plus lumineux est désignée « première extrémité ». La « deuxième extrémité » désigne celle qui se trouve du côté de la pompe de brassage quand la plaque est du côté le moins lumineux.

Comme le bloc le plus colonisé correspond toujours à la « première extrémité » (B1 pour les plaques de ciments CEM I et CEM V, B4 pour les ciments CEM III et CAC), ce critère discriminant semble être pertinent pour la colonisation.

La luminosité accrue et la vitesse d'écoulement élevée sont des facteurs qui favorisent chacun la biocolonisation des surfaces :

- Une luminosité accrue favorise la photosynthèse et donc la croissance des colonies photosynthétiques présentes sur la surface [28].

- Une vitesse d'écoulement élevée peut d'une part favoriser l'accrochage des microorganismes [17]. D'autre part, elle peut aussi amplifier la croissance des colonies en amplifiant l'activité métabolique [17] et en affinant la couche limite [135] ce qui résulte en une meilleure assimilation des nutriments par les microorganismes adhérant sur la surface.

Sur une journée d'essai, la vitesse d'écoulement impose une colonisation maximale de l'extrémité située à côté de la pompe (la colonisation est plus faible vers l'extrémité opposée), en prédominant sur les différences latérales de luminosité et leur influence, ce qui tend à minimiser la colonisation des extrémités puisque moins éclairées (Figure III.2(b)). Ainsi, pour une plaque donnée, un sens de décroissance de la colonisation, et le sens inverse sont chacun imposés un jour sur deux. Sur l'ensemble, une compétition a lieu entre les deux sens d'évolution. Or, la colonisation est globalement plus importante les jours où la plaque est plus éclairée. Ceci favorise donc la « première extrémité » (du côté de la pompe ces jours-ci) pour une colonisation maximale et décroissante en allant vers la « deuxième extrémité », ce qui est en accord avec les observations (Figure III.33).

4 Évolution de la colonisation dans le temps

4.1 Observations générales

Les taux de recouvrement moyens, calculés pour les différentes formulations étudiées, sont présentés en fonction du temps d'incubation dans le bioréacteur (Figure III.34). Le taux de recouvrement augmente avec le temps. Cette augmentation se présente sous forme de courbes en S^{27} pour les différentes formulations avec des allures globalement comparables (Figure III.34). Ces allures sont en accord avec les résultats de plusieurs études dont celles de Ruot et Barberousse [136], Dalod [45], et Tran *et al.* [71] et qui ont proposé un modèle cinétique auquel les résultats expérimentaux sont confrontés dans la partie suivante.

L'évolution du recouvrement des échantillons à base de ciment CEM I présente néanmoins une particularité du fait de l'observation d'un palier entre 20 et 47 jours d'incubation : l'augmentation du taux de recouvrement est très faible sur cette période de 27 jours, notamment à $E/C = 0,3$ et $0,4$.

L'observation et la comparaison des images brutes numérisées des échantillons à base de ciment CEM I aux deux échéances montrent que plusieurs points recouverts à la première échéance (20 jours) ne le sont plus à la deuxième (47 jours) (Figure III.35). Ce constat visuel est confirmé par les images résultant du double seuillage/segmentation (Figure III.35). Ceci peut conduire à une baisse du taux de recouvrement (de 9,8 à 3,4% par exemple dans le cas de l'échantillon à $E/C = 0,4$), mais cette baisse n'est pas systématique. La colonisation d'autres

²⁷ Une courbe en S est un terme utilisé pour décrire une courbe qui a à peu près la forme de la lettre S, et qui se rapproche donc de la fonction sigmoïde : $x \rightarrow \frac{1}{1 + e^{-\lambda x}}$.

zones de la surface peut en effet compenser cette baisse et donner suite à l'augmentation du recouvrement (par exemple : échantillon à E/C = 0,5).

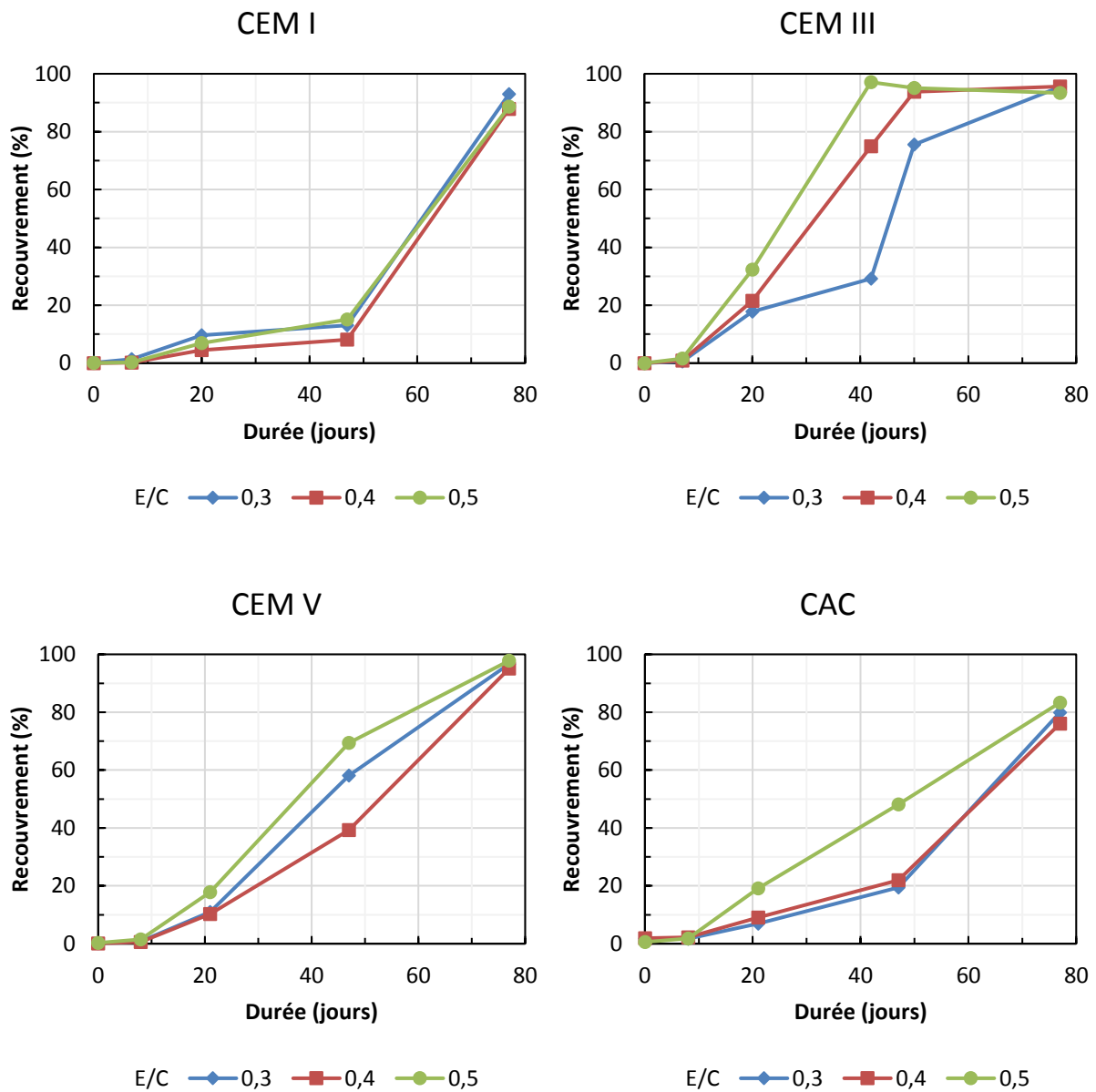


Figure III.34 : évolution du recouvrement au cours du temps pour les différentes formulations.

Ce phénomène de « décolonisation » partielle de la surface pourrait s'expliquer par une perturbation due à la procédure de numérisation des échantillons. En effet, la sortie des échantillons du bioréacteur et leur maintien en dehors de la cuve pendant quelques heures pour le séchage de leurs surfaces pourraient avoir causé un stress de dessiccation à certains microorganismes [137]. Cela aurait probablement provoqué leur mort ou l'affaiblissement de leur adhésion sur la surface, menant à un détachement une fois les échantillons resoumis aux flux d'eau. L'ensemble de ces considérations pourrait expliquer le ralentissement observé de la colonisation [137].

Ce phénomène de « décolonisation » a également été vérifié, dans une moindre mesure, sur certains échantillons des nuances cimentaires autres que le CEM I. Le nombre d'échantillons présentant une baisse du taux de recouvrement entre la 2^{ème} et la 3^{ème} échéance (Tableau III.3) donne une idée de l'ampleur relative du phénomène pour les différentes formulations étudiées. Parmi les 36 échantillons de CEM I étudiés, 12 présentent une baisse du taux de recouvrement contre 3 pour le ciment CEM III (à E/C = 0,3) et 1 pour le ciment CEM V (Tableau III.3).

La décolonisation semble ainsi plus importante pour les échantillons à base de ciment CEM I, ce qui expliquerait l'allure particulière de leurs courbes de recouvrement en fonction du temps avec le palier entre la deuxième et la troisième échéance. La décolonisation des échantillons à base de ciment CEM III à E/C = 0,3 étant par ailleurs significative, avec une baisse du taux de recouvrement de 3 échantillons sur 12 (Tableau III.3), ceci pourrait également expliquer l'allure distincte de la courbe de cette formulation (baisse de la vitesse de colonisation (pente), suivie d'une reprise) (Figure III.34).

Tableau III.3 : le nombre d'échantillons par formulation présentant une baisse du taux de recouvrement entre la 2^{ème} et la 3^{ème} échéance.

Ciments E/C	CEM I	CEM III	CEM V	CAC
0,3	6	3	0	0
0,4	5	0	1	0
0,5	1	0	0	0

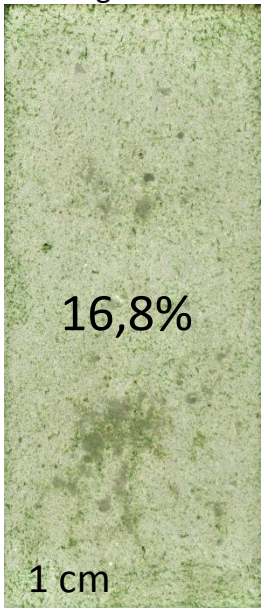

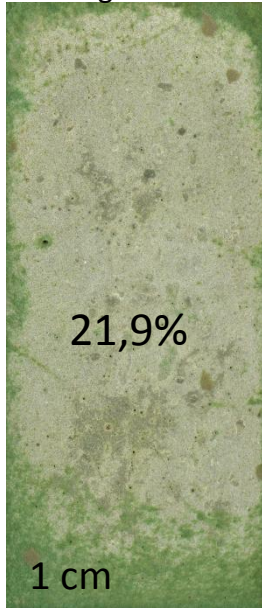

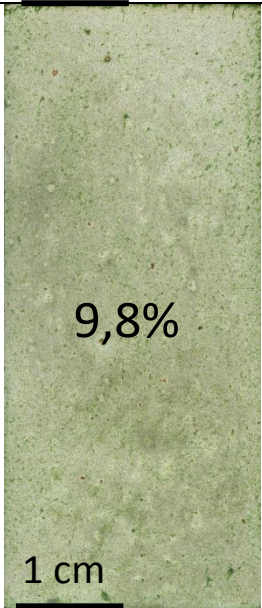
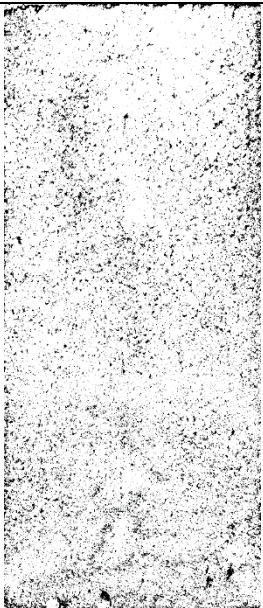
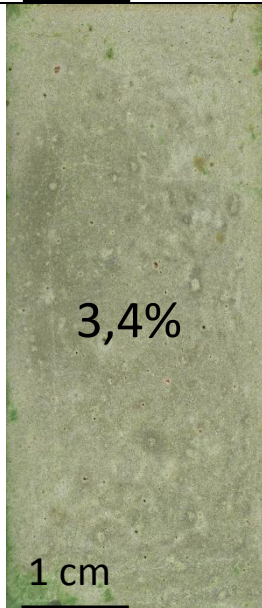

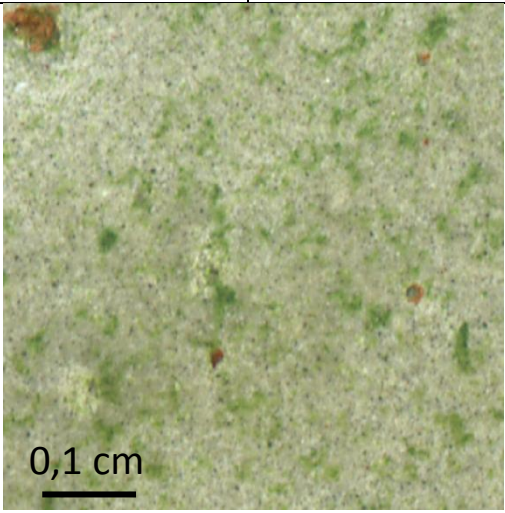
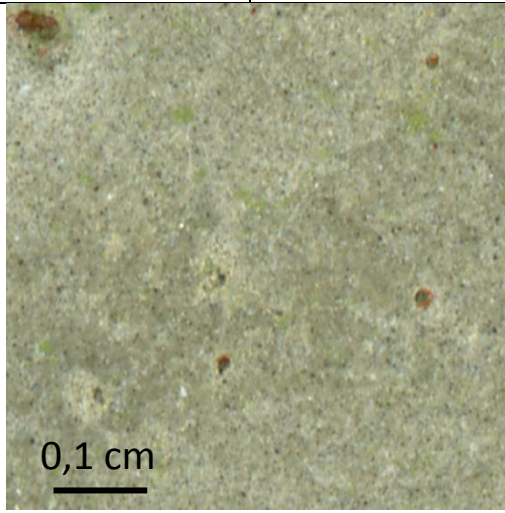
	20 jours		47 jours	
	Image brute	Seuillage SxH	Image brute	Seuillage SxH
CEM I (E/C = 0,5)	 <p>16,8%</p> <p>1 cm</p>		 <p>21,9%</p> <p>1 cm</p>	
CEM I (E/C = 0,4)	 <p>9,8%</p> <p>1 cm</p>		 <p>3,4%</p> <p>1 cm</p>	
CEM I (E/C = 0,4) (zoom)	 <p>0,1 cm</p>		 <p>0,1 cm</p>	

Figure III.35 : évolution du recouvrement entre 20 et 47 jours pour deux exemples d'échantillons de CEM I.

4.2 Application du modèle cinétique (Avrami-Tran)

L'objet de cette partie est d'étudier l'évolution du taux de recouvrement de la surface au cours du temps à travers le modèle cinétique de type Avrami proposé par Tran *et al.* [71] et présenté dans le chapitre I (équation I.21, p 50). Un ajustement de ce modèle aux données expérimentales du recouvrement en fonction du temps (Figure III.34) a été réalisé. Le paramètre n a été fixé à 4 ($q = 1$) comme pour l'étude de Tran *et al.* [71]. Cela correspond à une vitesse d'accrochage des microorganismes qui augmente linéairement avec le temps (équation I.19, p 49) et qui traduit une augmentation de la concentration des microorganismes dans le milieu. Les deux paramètres à ajuster sont donc le temps de latence t_l et la constante de vitesse de colonisation K .

La majorité des temps de latence obtenus sont nuls ($\cong 10^{-14}$ jours) à l'exception de ceux calculés pour les formulations à base de ciment CEM I ainsi que la formulation III-3 (Figure III.36). Ces temps de latence importants (environ 20 jours) pour les quatre formulations ne semblent cependant pas justifiés. Des taux de recouvrement non négligeables (de 4,5 à 20%) sont en effet enregistrés pour ces formulations à la deuxième échéance correspondant à 20 jours.

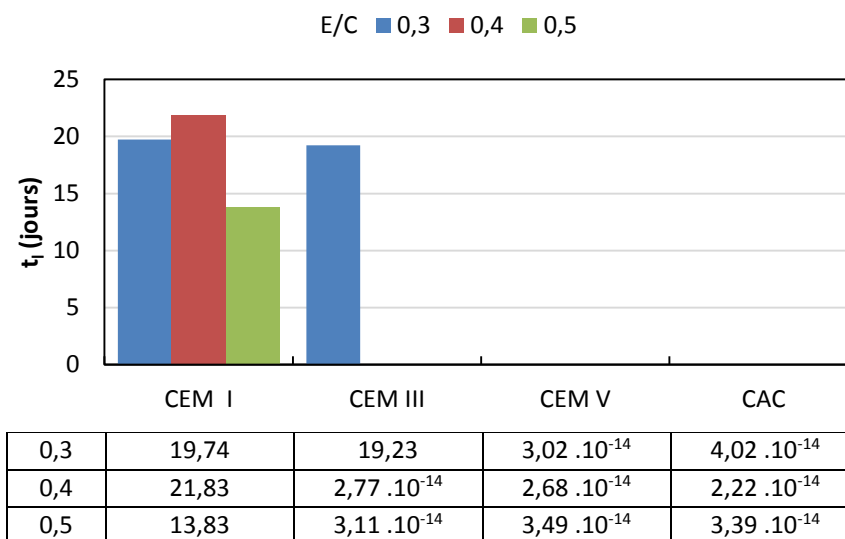


Figure III.36 : temps de latence calculés à partir du modèle de type Avrami proposé par Tran *et al.* pour $n = 4$.

Par ailleurs, les quatre formulations concernées sont celles où une baisse du taux de recouvrement a été observée sur plusieurs échantillons entre la deuxième et la troisième échéance (Tableau III.3). Les temps de latence calculés pourraient ainsi s'expliquer par les allures particulières des courbes de ces formulations, ce qui a précédemment été expliqué par la perturbation subie lors de la sortie du bioréacteur pour la numérisation des échantillons. L'anomalie dans l'allure de ces courbes réside notamment dans la décélération traduite par des valeurs de recouvrement à la troisième échéance plus faibles qu'attendues pour une courbe en S (sigmoïde). Le fait d'écarter ces valeurs ou de leur accorder un poids relatif faible lors de l'ajustement fourni en effet des temps de latence nuls comme pour les huit autres formulations.

Le temps de latence a donc été fixé à zéro pour toutes les formulations, ce qui laisse la constante K comme seul paramètre d'ajustement du modèle. L'écart entre ce temps de latence (nul) et un temps d'environ 25 jours mesuré par Tran *et al.* [71] sur des échantillons non carbonatés, pourrait s'expliquer par les différences des conditions expérimentales entre les essais accélérés. En effet, l'essai faisant l'objet de cette étude expose en continu (24h/24) les échantillons au milieu contenant les microorganismes et les nutriments contre uniquement 3h d'exposition par jour lors de l'essai de ruissellement de Tran *et al.* L'exposition continue pourrait accélérer la colonisation et expliquerait ainsi l'annulation du temps de latence.

Les courbes du modèle ajusté aux données expérimentales sont présentées ci-dessous (Figure III.37) et les constantes K obtenues par ajustement ainsi que les coefficients de détermination sont reportés par la suite (Tableau III.4).

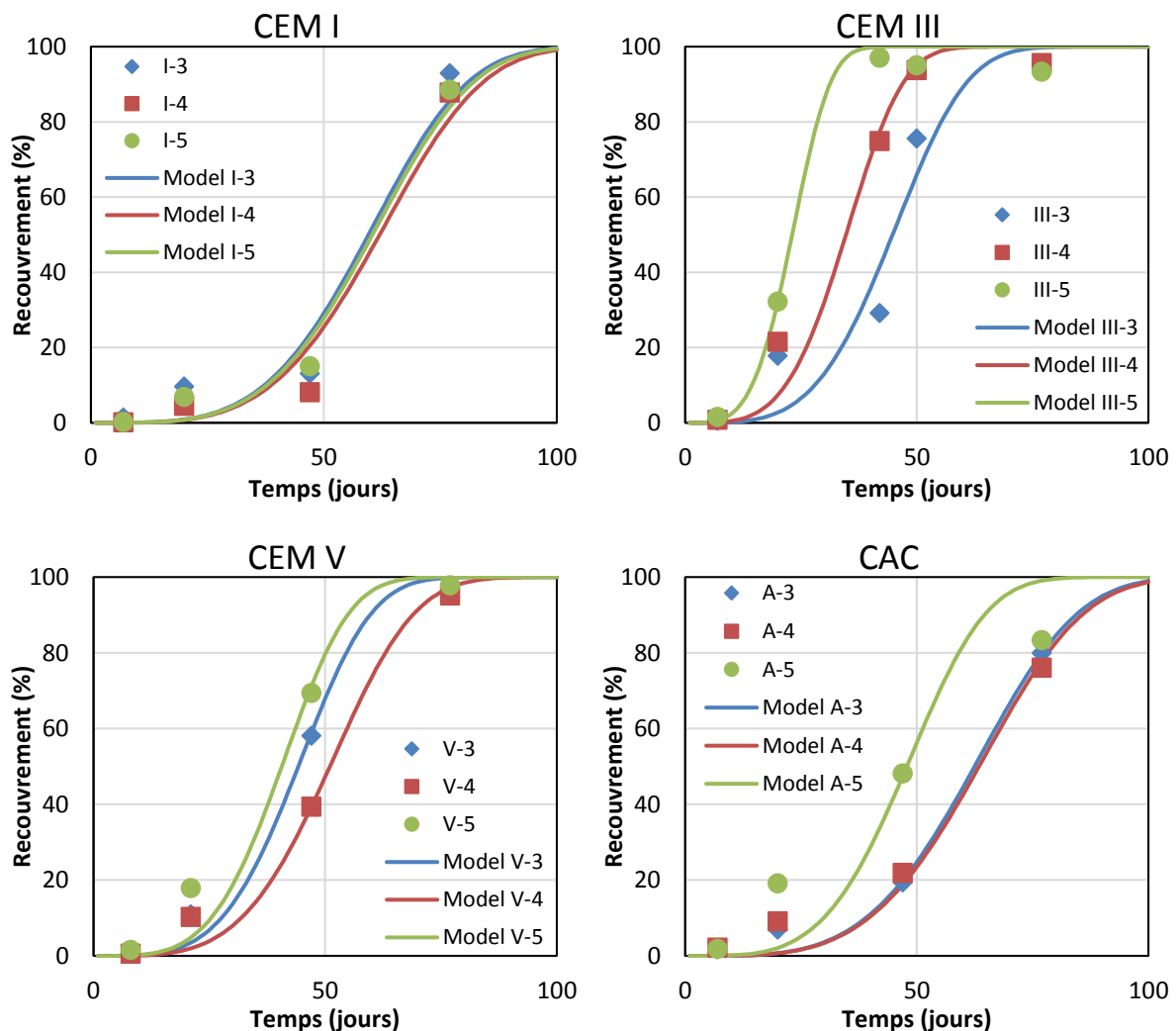


Figure III.37 : ajustement du modèle cinétique de colonisation (Avrami-Tran) aux données expérimentales ($n = 4$, $t_l = 0$).

Les coefficients de détermination obtenus (Tableau III.4) montrent des ajustements globalement satisfaisants. Dix des douze coefficients sont en effet supérieurs à 0,96 et un seul est inférieur à 0,9 ($R^2 = 0,86$ pour la formulation A-5).

Tableau III.4 : constante de vitesse de colonisation K et coefficient de détermination R^2 des ajustements.

	CEM I			CEM III			CEM V			CAC		
	I-3	I-4	I-5	III-3	III-4	III-5	V-3	V-4	V-5	A-3	A-4	A-5
$K (10^{-9} \cdot \text{jour}^{-4})$	55	47	52	172	478	2433	182	102	254	46	43	132
R^2	0,96	0,96	0,98	0,92	0,97	0,99	0,99	0,99	0,97	0,99	0,97	0,86

Les modèles ajustés présentent quasi-systématiquement une sous-estimation de la colonisation sur la première période de l'essai (2^{ème} échéance). Celle-ci pourrait s'expliquer par la décélération de la colonisation notamment marquée à la troisième échéance et déjà commentée. Ces mêmes constats sont par ailleurs également vérifiés sur plusieurs courbes ajustées dans les travaux de Tran *et al.* [71].

5 Influence de la formulation sur la colonisation

5.1 Nuance cimentaire

Les valeurs moyennes des taux de recouvrement ont été calculées pour chaque nuance cimentaire, tout E/C confondus. Elles sont présentées ci-dessous en fonction du temps d'incubation (Figure III.38). Les échantillons à base de ciment CEM III sont les plus colonisés, c'est-à-dire les plus bioréceptifs vis-à-vis des microorganismes photosynthétiques. Le ciment CEM V arrive en deuxième position en termes de bioréceptivité, suivi par le ciment d'aluminates de calcium (CAC) en troisième position. Le ciment CEM I présente la colonisation la plus faible, sauf à longue durée d'incubation (dernière échéance : 77 jours), où il est plus colonisé que le ciment CAC. Ce résultat à longue durée est par ailleurs conforme aux résultats de Dalod *et al.* [138] comparant la colonisation de mortiers de ciments CEM I et CAC par des algues lors d'un essai de ruissellement. La littérature manque par contre de données sur l'encrassement de matériaux à base de ciments CEM III et CEM V.

Cette même tendance moyenne est globalement vérifiée en raisonnant à E/C constant (Figure III.38), à l'exception du ciment CEM III à E/C = 0,3 qui se trouve moins colonisé que le ciment CEM V à la troisième échéance. Cette exception pourrait d'ailleurs s'expliquer par le ralentissement de la colonisation observé pour cette formulation à cette échéance et précédemment évoqué (Tableau III.3).

5.2 Rapport E/C

Les courbes expérimentales présentées auparavant (Figure III.34) montrent que pour une nuance cimentaire donnée, la formulation à E/C = 0,5 est généralement la plus colonisée. Seules quelques exceptions se présentent pour le ciment CEM I avec des taux de recouvrement très proches de ceux de la formulation à E/C = 0,3. Cette dernière formulation

(E/C = 0,3) est par ailleurs clairement la plus colonisée lors du premier essai sur des échantillons à base de CEM I (Figure III.39).

Les formulations à E/C = 0,4 sont plus colonisées que celles à E/C = 0,3 pour les ciments CEM III et CAC (très légèrement pour ce dernier) alors que la tendance est inverse pour les ciments CEM V et CEM I (premier et deuxième essai).

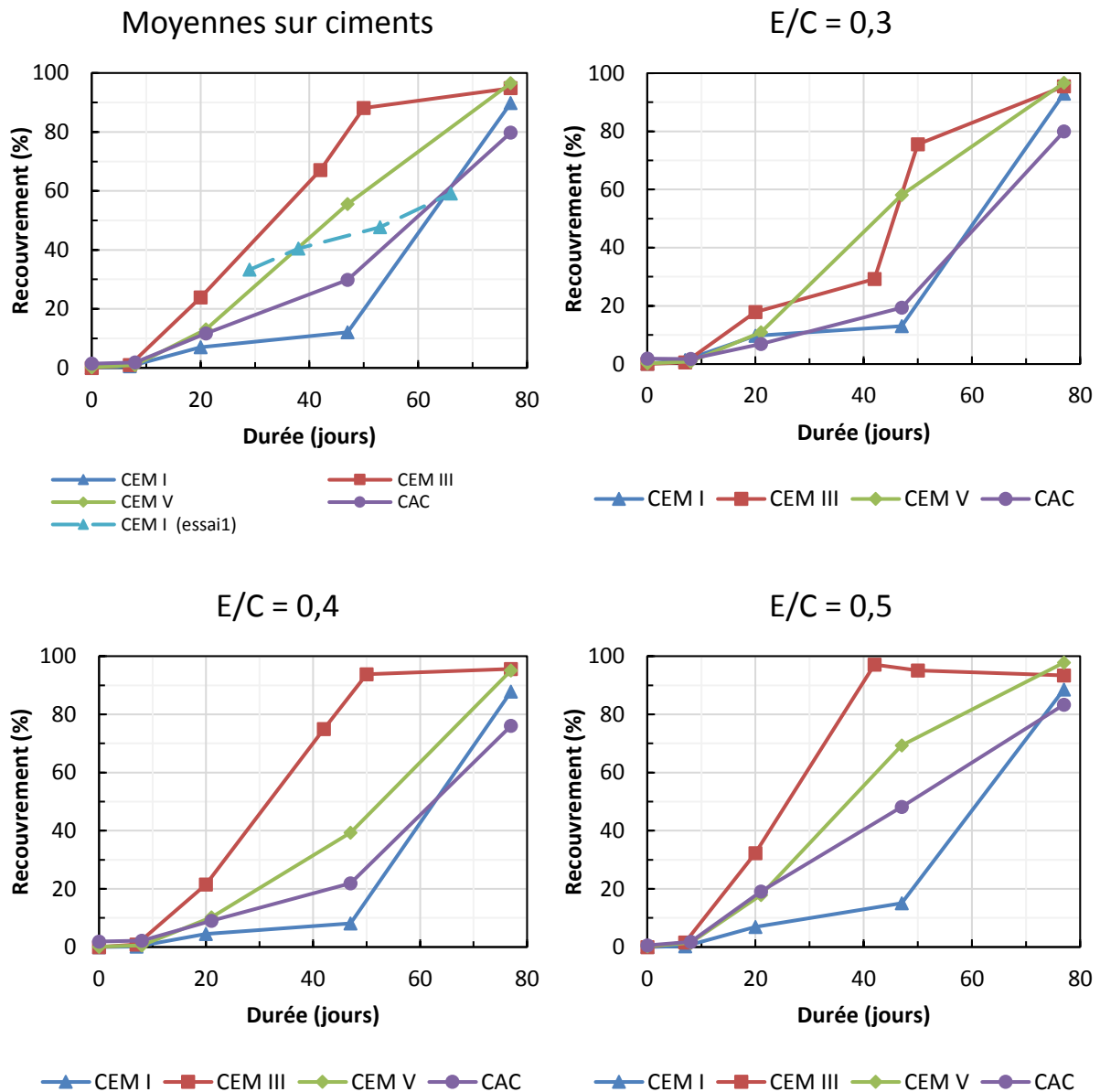


Figure III.38 : comparaison du recouvrement au cours du temps entre les différentes nuances cimentaires.

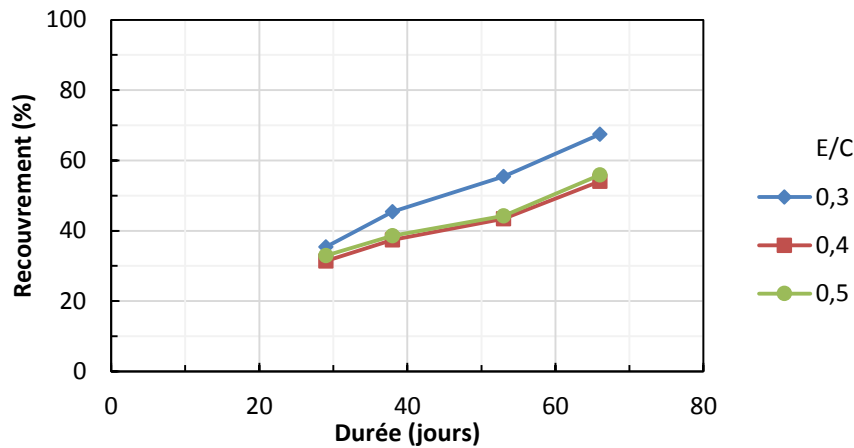


Figure III.39 : évolution du recouvrement au cours du temps pour le 1^{er} essai (CEM I).

6 Conclusions intermédiaires

- Le suivi du milieu de culture dans le bioréacteur a permis de vérifier le bon développement des microorganismes phototrophes durant l'essai. Le renouvellement du milieu à 35 jours a notamment permis d'éviter l'épuisement en macronutriments (phosphates et nitrates).
- Le suivi des pH du milieu et des échantillons a montré que ceux-ci évoluent et ont tendance à s'équilibrer au cours de l'essai sous l'effet de la lixiviation des pâtes cimentaires par le milieu, ce qui se traduit par une hausse du pH du milieu et une baisse des pH des échantillons.
- Une nouvelle méthode de calcul de recouvrement a été mise au point : un double seuillage sur les composantes saturation (S) et teinte (H) des images numérisées des pâtes de ciment a été adopté pour leur segmentation afin de déterminer le taux de recouvrement des surfaces par les biofilms phototrophes.
- Les observations par microscopie électronique d'échantillons colonisés montrent la présence de microorganismes principalement de même morphologie (bacille) sur la surface des pâtes de ciment. Cette morphologie observée s'apparente à celle de diatomées pennales, avec des longueurs variant globalement entre 20 et 30 μm .
- Ces microorganismes occupent principalement les espaces (creux) entre les aspérités de la surface, tout en étant souvent au contact d'une aspérité, ce qui est en accord avec le rôle favorable de ces aspérités dans l'ancrage des microorganismes.
- Pour s'affranchir de l'influence de la position des échantillons dans le bioréacteur, il est nécessaire de raisonner sur des moyennes calculées sur tous les échantillons d'une même formulation, bien répartis sur une plaque. Cela justifie donc la répartition alternée des échantillons sur les plaques (Figure II.18, page 87) ainsi que le non recours à des méthodes destructives sur les échantillons.
- Le taux de recouvrement des pâtes de ciment augmente avec le temps suivant une allure de courbe en S. Cette évolution est en accord avec la littérature et est bien décrite par le modèle cinétique d'Avrami-Tran.

- En termes de formulation, les pâtes de ciment CEM III semblent être les plus bioréceptives dans les conditions de l'essai, suivies par celles de CEM V et les pâtes de CEM I semblent être les moins réceptives sur les 50 premiers jours de l'essai. Pour les différentes nuances, ce sont les formulations à $E/C = 0,5$ qui sont les plus colonisées. La formulation est un paramètre indirect agissant sur les paramètres dictant la bioréceptivité, à savoir ceux du matériau durci (rugosité, porosité, pH...). L'étude de l'influence de ces paramètres fait l'objet du prochain chapitre.

Chapitre IV.

Influence des paramètres de surface sur la colonisation

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'influence des différents paramètres mesurés des pâtes de ciment sur leur colonisation. La première partie se focalise sur l'influence des différents paramètres de rugosité comme la densité en pics S_{as} de la surface. L'influence de ce dernier paramètre est approfondie dans la deuxième partie en confrontant aux données expérimentales un modèle théorique proposé. La troisième partie est dédiée à l'étude de l'influence de la porosité à travers la mesure de la porosité totale et du coefficient de capillarité, alors que la quatrième traite de l'influence du pH des surfaces.

1 Influence de la rugosité

1.1 Etude préalable de la rugosité des formulations testées

La rugosité des différentes formulations étudiées dans cette thèse a été mesurée par des essais de microscopie confocale. Ces mesures ont eu lieu avant la soumission des échantillons à l'essai de biocolonisation accélérée. Les paramètres de rugosité évalués sont définis au premier chapitre et en Annexe 2. Les valeurs de ces paramètres présentées dans la suite représentent les moyennes obtenues sur neuf mesures différentes (surface de 1 mm²) (trois échantillons et trois mesures par échantillon) pour chaque formulation.

1.1.1 Paramètres d'amplitude

Les rugosités arithmétiques et quadratiques moyennes S_a et S_q qui mesurent l'amplitude de la rugosité sont reportées ci-dessous (Figure IV.1).

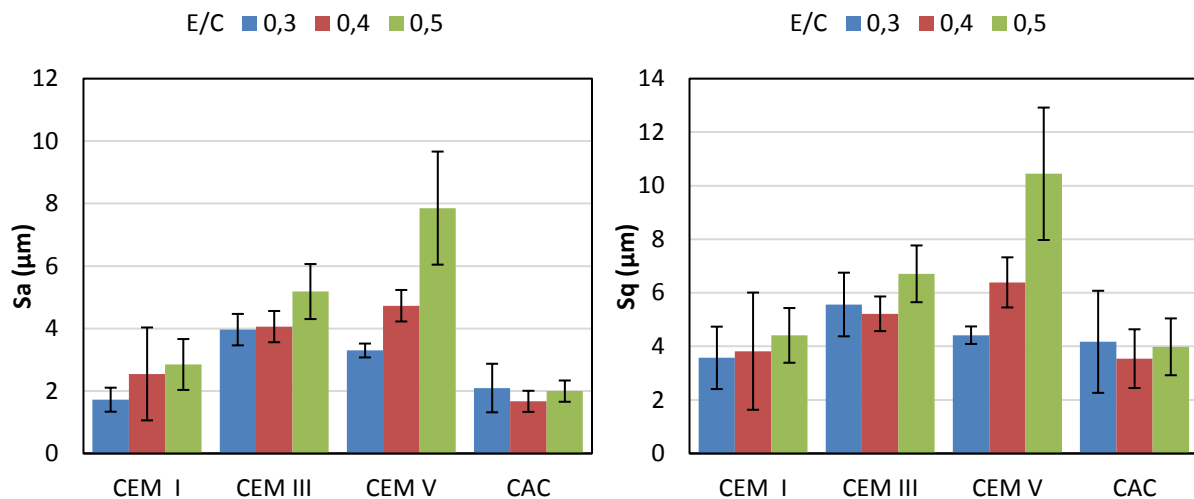


Figure IV.1 : paramètres de rugosité S_a et S_q des formulations étudiées avant soumission à l'essai de biocolonisation.

Pour un ciment donné, en dehors du CAC, l'amplitude a tendance à augmenter avec le rapport E/C. Cette augmentation est la plus nette pour les pâtes de ciment CEM V. Cette augmentation de l'amplitude avec le rapport E/C est conforme aux résultats obtenus par Ficker *et al.* [8] sur des surfaces de rupture de pâtes de ciment CEM I avec différents rapports E/C (allant de 0,3 à 0,8).

Il convient ici de souligner que si l'évolution de la rugosité avec le rapport E/C est comparée aux résultats de la littérature [8] et y est conforme, les valeurs précises ne peuvent être comparées pour plusieurs raisons :

- Les différences de nuances cimentaires et des conditions de cure,
- Les différences des modes d'obtention des surfaces rugueuses : polissage pour cette thèse contre rupture par flexion trois points pour les surfaces étudiées par Ficker *et al.* [8],

- Les différences des aires des surfaces évaluées (1 mm² ici contre 1,28 mm² pour les surfaces fracturées) et des pas d'échantillonnage des mesures (2 μm ici contre 1,25 μm pour Ficker *et al.* [8]).

Ce dernier aspect revêt une importance particulière puisque les paramètres de rugosité évalués sur une même surface diffèrent selon le pas d'échantillonnage (échelle d'observation) utilisé comme le montrent plusieurs études sur les surfaces de rupture [12], [13], [139]. Ces études montrent que l'amplitude de rugosité augmente avec l'augmentation du pas d'échantillonnage et cela est bien confirmé dans cette étude comme le montre l'exemple illustratif pour un échantillon de formulation I-3 (Figure IV.2). Ce travail se limite à une étude comparative basée sur des paramètres calculés sur des surfaces de même taille (1x1mm²) avec le même pas d'échantillonnage (2 μm). L'analyse fractale n'étant pas l'objectif, elle n'a pas été abordée dans ce cadre.

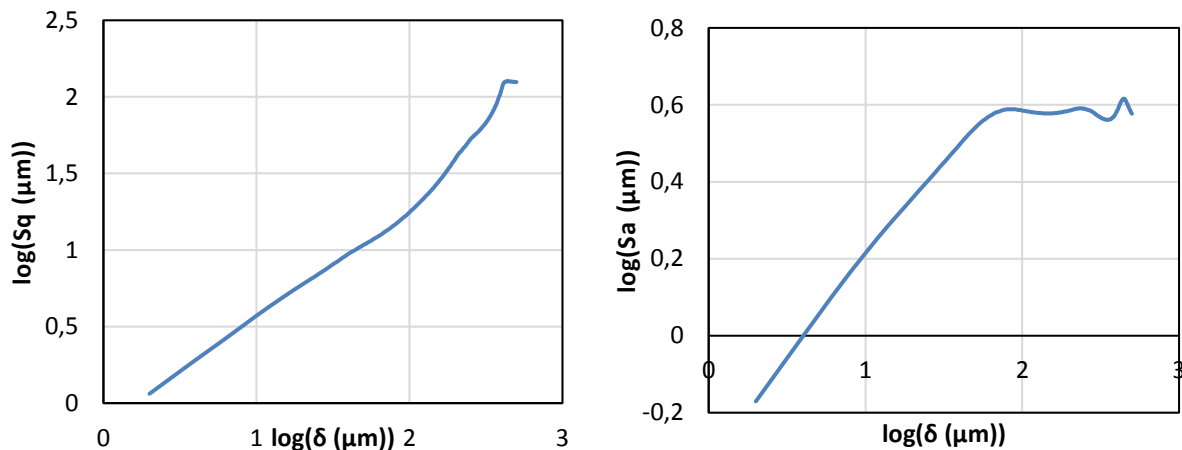


Figure IV.2 : évolution des rugosités arithmétique et géométrique moyennes S_a et S_q avec le pas d'échantillonnage δ pour une même surface de 1 mm² d'une pâte de CEM I à E/C = 0,3 (échelles logarithmiques).

Malgré la tendance à l'augmentation, l'évolution de l'amplitude de rugosité avec le rapport E/C n'est pas toujours monotone (CAC, CEM III pour S_q , Figure IV.1). Ce constat est également vérifié sur les résultats de Ficker *et al.* [8]. Dans ces travaux [8], l'augmentation des paramètres d'amplitude mesurant les extrémités des surfaces (S_p : pics, S_v : vallées et S_z : amplitude maximale) est moins bien vérifiée que pour les paramètres moyens (S_a et S_q). Cela est également le cas pour les pâtes cimentaires étudiées dans cette thèse (résultats présentés en Annexe 6). Cela pourrait s'expliquer par la plus grande sensibilité aux valeurs extrêmes de ces paramètres les rendant plus dispersés et moins significatifs.

La comparaison entre les pâtes de différentes nuances cimentaires montre une amplitude de rugosité plus élevée pour les pâtes à base de ciments CEM III et CEM V par rapport à celles à base de ciments CEM I et CAC, quel que soit le rapport E/C.

Les paramètres S_{ku} et S_{sk} sont des paramètres de forme (distribution des hauteurs) et mesurent donc des aspects différents de la rugosité par rapport à S_a et S_q qui sont des

paramètres d'échelle mesurant l'amplitude de la rugosité (dispersion des altitudes). Les moyennes de ces paramètres sont reportées ci-dessous (Figure IV.3).

Toutes les formulations présentent des facteurs d'aplatissement (S_{ku}) supérieurs à 3, ce qui traduit une distribution des altitudes plus resserrée autour la moyenne qu'une distribution gaussienne. Cette distribution est par ailleurs beaucoup plus « resserrée » pour les pâtes de ciment CAC ainsi que la formulation I-3. Ces formulations se distinguent en effet par des valeurs bien plus élevées de S_{ku} (Figure IV.3). Dans une moindre mesure, les deux autres formulations de CEM I (I-4 et I-5) présentent également des valeurs relativement plus élevées que les celles des pâtes de CEM III et CEM V.

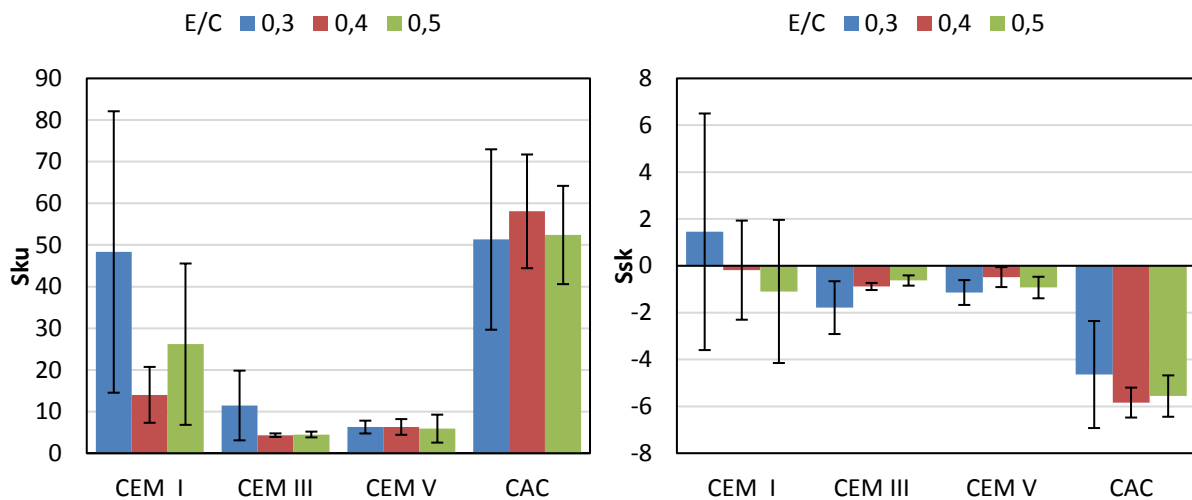


Figure IV.3 : facteurs d'aplatissement S_{ku} et d'asymétrie S_{sk} des formulations étudiées avant soumission à l'essai de biocolonisation.

Le facteur d'asymétrie S_{sk} présente des moyennes négatives pour toutes les formulations, à l'exception de I-3. La rugosité des surfaces des pâtes cimentaires est donc plus dominée par les creux que par les pics (ou aspérités). Ce résultat est cohérent avec la nature poreuse de ces matériaux, puisque les porosités ouvertes sur la surface présentent des creux. Même si des aspérités sont présentes, probablement en raison de la microstructure des hydrates sur la surface, les profondeurs des porosités peuvent dominer les hauteurs de ces aspérités, qui sont par ailleurs limitées en raison du polissage appliqué aux échantillons. Pour les formulations à base de ciment CEM I, les faibles valeurs absolues de S_{sk} combinées à des écart-types très élevés semblent montrer qu'il n'y a pas d'asymétrie particulière qui se dégage. La distribution des altitudes est donc plutôt symétrique pour les pâtes de ce ciment (CEM I). La moyenne positive enregistrée pour la formulation I-3 ne présenterait donc pas une singularité significative.

Par contre, les pâtes de ciment CAC présentent bien une singularité significative avec des valeurs de S_{sk} nettement plus négatives. Cela pourrait traduire une porosité plus importante sur la surface que ce soit en termes de profondeur ou de surface couverte par cette porosité.

1.1.2 Paramètres d'espacement

Les valeurs des densités de sommets moyennes mesurées sur les différentes formulations étudiées sont présentées ci-dessous (Figure IV.4). Pour toutes les nuances cimentaires, ces densités diminuent quand le rapport E/C augmente. Les densités de sommets S_{ds} des pâtes de ciments CEM III et CEM V sont du même ordre de grandeur et présentent les valeurs les plus faibles (environ 5700 pic/mm² au minimum (III-5)) tandis que les pâtes de ciment CAC présentent les plus grandes densités (environ 15800 pic/mm² au maximum (A-3)).

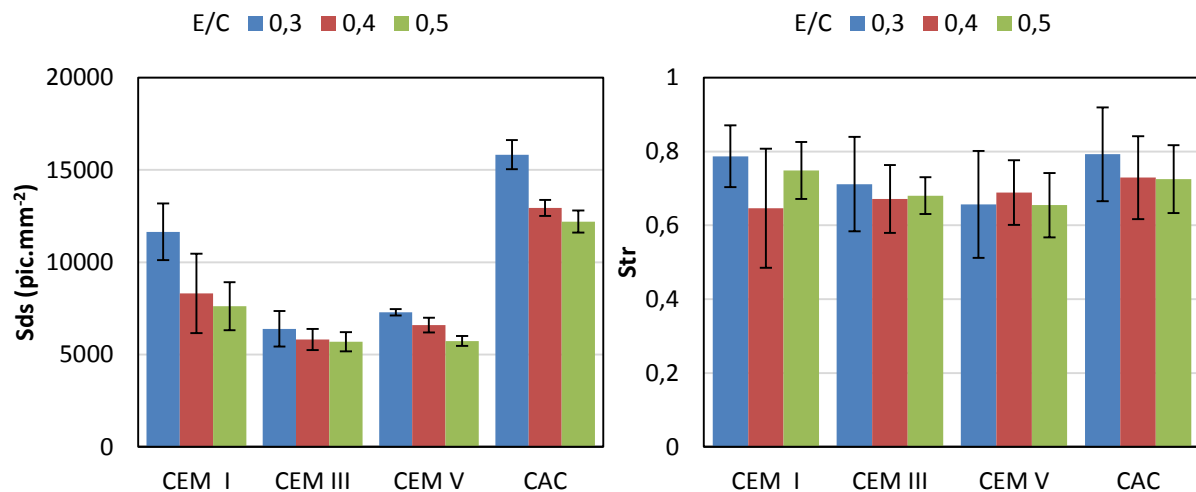


Figure IV.4 : densités de sommets S_{ds} et rapports d'aspect S_{tr} des formulations étudiées avant soumission à l'essai de biocolonisation.

L'étude des surfaces à travers leurs fonctions d'autocorrélation permet de calculer le rapport d'aspect S_{tr} qui reflète le caractère plus ou moins isotrope de la surface. Les moyennes de ce paramètre pour les différentes formulations sont reportées ci-dessus (Figure IV.4).

La moyenne de S_{tr} est supérieure à 0,6 pour toutes les formulations, avec une moyenne globale d'environ 0,7. Ces résultats montrent que les surfaces des différents échantillons sont isotropes. A l'échelle de mesure utilisée, rien n'indique donc que la confection et le polissage des échantillons auraient introduit une anisotropie particulière des échantillons.

Cette isotropie est par ailleurs confirmée par la comparaison des longueurs développées²⁸ selon les deux directions x et y de la surface. La Figure IV.5 montre en effet sur un exemple que ces longueurs sont bien superposables ce qui traduit une rugosité équivalente selon les deux directions perpendiculaires et confirme ainsi l'isotropie.

²⁸ Le pas d'échantillonnage, désigné par δ (Figures IV.2 et IV.5) est la distance en x, respectivement y, entre deux points successifs qui définissent un segment de droite. Cette ligne brisée est ensuite aplatie pour calculer sa longueur développée. Plus δ est petit et plus on « voit » de détails donc de mètres linéaires.

L'isotropie des surfaces implique par ailleurs que le paramètre S_{td} , donnant la direction principale de la texture, n'a pas de sens dans le cadre de cette étude. C'est pour cette raison qu'il ne sera plus pris en compte dans la suite.

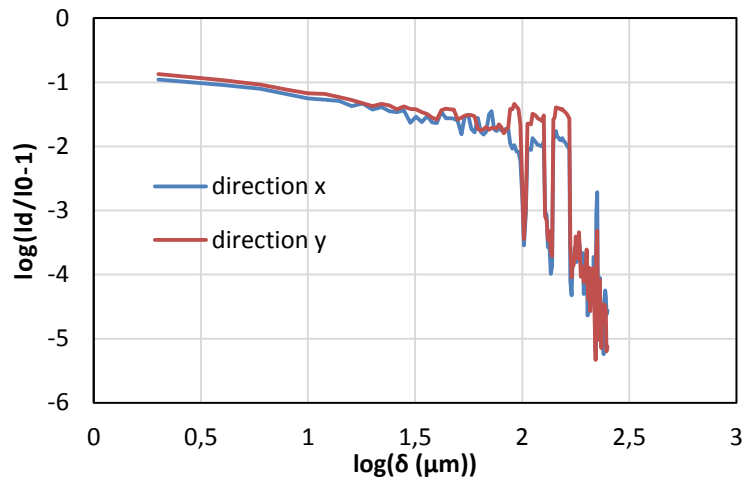


Figure IV.5 : comparaison des longueurs développées l_d rapportées aux longueurs de base l_0 calculées sur les deux directions x et y de la surface (1 mm^2) d'une pâte de CEM I à $E/C = 0,3$ (échelles logarithmiques). δ désigne le pas de 1 mm^2 .

1.1.3 Paramètres hybrides

Les surfaces développées mesurées sur l'ensemble des formulations de pâtes de ciment sont reportées ci-dessous (Figure IV.6). Pour les pâtes à base de ciments CEM I, CEM III et CEM V, l'évolution de ce paramètre (S_{dr}) avec le rapport E/C est comparable à celle du paramètre d'amplitude S_a . Ce résultat s'explique par l'augmentation de la surface développée avec l'amplitude de la rugosité. Par contre, contrairement à S_a pour lequel les valeurs associées aux ciments CEM III et CEM V sont toujours supérieures à celles du ciment CEM I, les valeurs de S_{dr} sont comparables entre les ciments CEM I et CEM III pour tous les rapports E/C. La surface développée des pâtes de CEM V est aussi comparable à $E/C = 0,3$ mais supérieure au-delà.

En effet, S_{dr} est un paramètre hybride : s'il augmente avec l'amplitude de la rugosité, il est également affecté par les paramètres d'espacement. Des motifs plus espacés de la surface engendrent une surface développée moins importante, ce qui est le cas des surfaces des pâtes de ciments CEM III et CEM V dont les motifs sont plus espacés que ceux du ciment CEM I (densités de sommets plus faibles, Figure IV.4). Les effets de l'amplitude et de l'espacement de la rugosité se compensent donc en donnant des surfaces développées comparables.

La pente quadratique moyenne S_{dq} évolue avec les différentes formulations d'une manière très similaire à la surface développée et cela s'explique par la très bonne corrélation linéaire entre ces deux paramètres, tous ciments confondus (Figure IV.6).

Enfin, les dimensions fractales S_{fd} moyennes, calculées par la méthode MM [12] pour les différentes formulations sont présentées ci-dessous (Figure IV.7). Les formulations à base de

ciment CAC se distinguent par des dimensions fractales²⁹ plus faibles : elles sont en moyenne de 2,23 contre une moyenne de 2,39 pour les autres formulations.

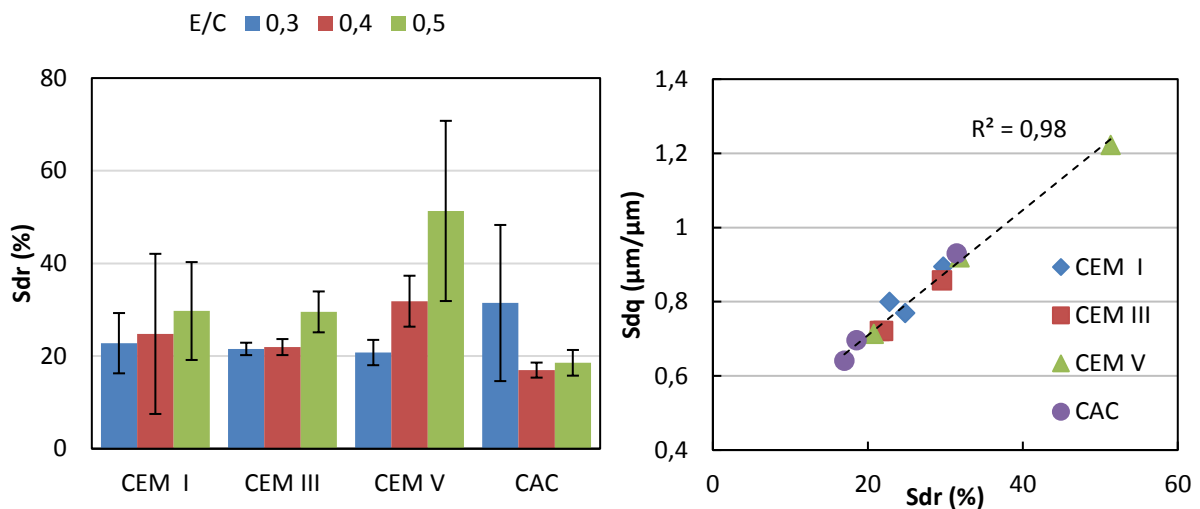


Figure IV.6 : surfaces développées S_{dr} des formulations étudiées avant soumission à l'essai de biocolonisation (gauche) et corrélation avec la pente quadratique moyenne S_{dq} (droite).

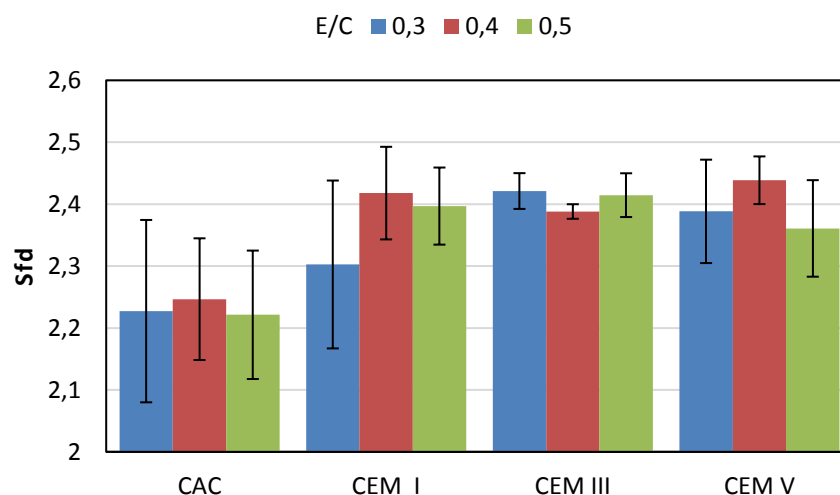


Figure IV.7 : dimensions fractales des formulations étudiées avant soumission à l'essai de biocolonisation.

1.1.4 Analyse en composantes principales (ACP)

L'analyse en composantes principales a été utilisée afin d'avoir une vue d'ensemble plus synthétique de la rugosité des pâtes cimentaires, et ainsi détecter et expliquer les différences significatives entre les différentes formulations en termes de rugosité.

Les contributions des neuf premières (sur 19) composantes principales à l'inertie totale des points mesurés sont représentées ci-dessous (Figure IV.8). Les deux premières composantes permettent d'expliquer ensemble 61,7% de la variance totale (34,9% pour la première et

²⁹ La dimension fractale, définie dans le premier chapitre (page 25) est un paramètre sans unité qui varie entre 2 et 3 pour une surface.

26,8% pour la deuxième). Cette inertie n'étant pas très élevée, la troisième composante (13,62%) a également été prise en compte pour cette étude, ce qui permet d'atteindre une inertie cumulée satisfaisante de 75,3%.

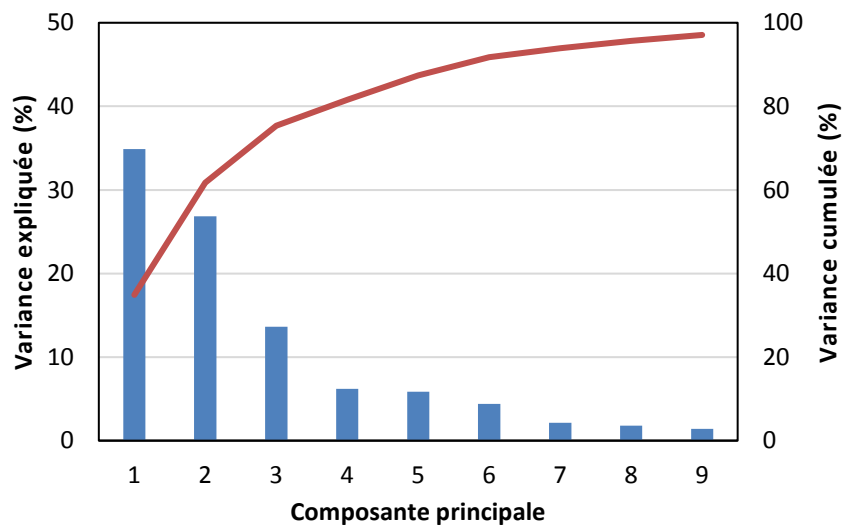


Figure IV.8 : variabilité expliquée par les neuf premières composantes principales.

La projection des paramètres de rugosité étudiés sur les trois premiers plans factoriels, formés par un couple parmi les trois composantes principales (Figure IV.9) montre que les paramètres qui contribuent le plus au premier facteur (axe ou composante principale) sont les paramètres hybrides S_{dr} et S_{dq} . Ils y sont positivement bien corrélés. La grande majorité des paramètres de rugosité sont par ailleurs placés du côté positif de l'axe correspondant à ce premier facteur, ce qui indique qu'ils y contribuent tous dans le même sens (positif). De plus, les seuls paramètres placés du côté négatif (S_{ds} , S_{ku} , S_{fd} et S_{vi}) ne sont pas bien corrélés au premier facteur.

Dans une moindre mesure que S_{dr} et S_{dq} , les paramètres mesurant l'amplitude de la rugosité (S_a , S_q , S_z et S_{z10}) sont également bien corrélés positivement au premier facteur. Leur projection sur les plans factoriels (Figure IV.9) montre qu'il est possible de les distinguer en deux couples : le premier étant formé par les paramètres S_z et S_{z10} , très proches entre eux, alors que S_a et S_q , moins proches, forment le deuxième. Cette distinction pourrait s'expliquer par les natures différentes de ces paramètres : le premier couple repose sur des mesures des valeurs extrêmes alors que le deuxième représente des moyennes. Les différentes projections montrent par ailleurs que le paramètre $SHTp$ est très bien corrélé à la rugosité moyenne S_a .

La projection de l'ensemble des points mesurés sur ces plans factoriels est présentée ci-dessous (Figure IV.10). Les moyennes calculées sur chacune des douze formulations y sont également reportées.

Ces projections montrent que la formulation V-5 est bien discriminée par le premier facteur. Ce résultat est en accord avec les valeurs particulièrement élevées déjà observées sur cette formulation pour les paramètres bien corrélés avec le premier facteur (S_{dr} , S_{dq} , S_a , S_q).

Le deuxième facteur permet de discriminer clairement les formulations à base de ciment CAC, présentant des valeurs bien plus élevées (Figure IV.10). La formulation I-3 présente une moyenne intermédiaire mais plus rapprochée de celles des formulations à base de CAC. Les paramètres de rugosité qui décrivent le mieux ce facteur sont S_{ku} et S_{ds} avec une corrélation positive ainsi que S_{ci} et S_{fd} avec une corrélation négative (Figure IV.9).

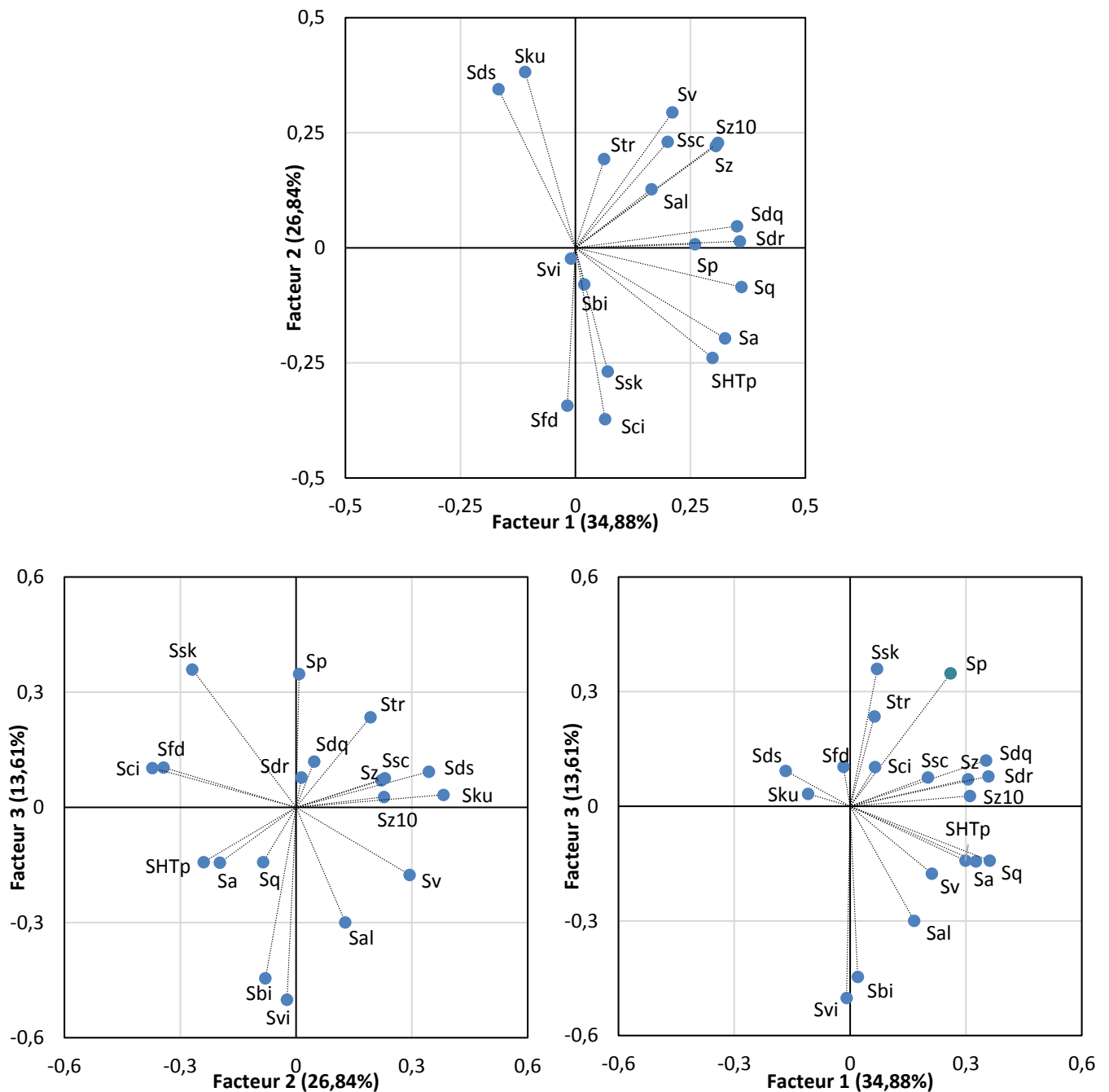


Figure IV.9 : projection des paramètres de rugosité étudiés sur les trois plans factoriels et projection du paramètre porosité en tant que variable supplémentaire.

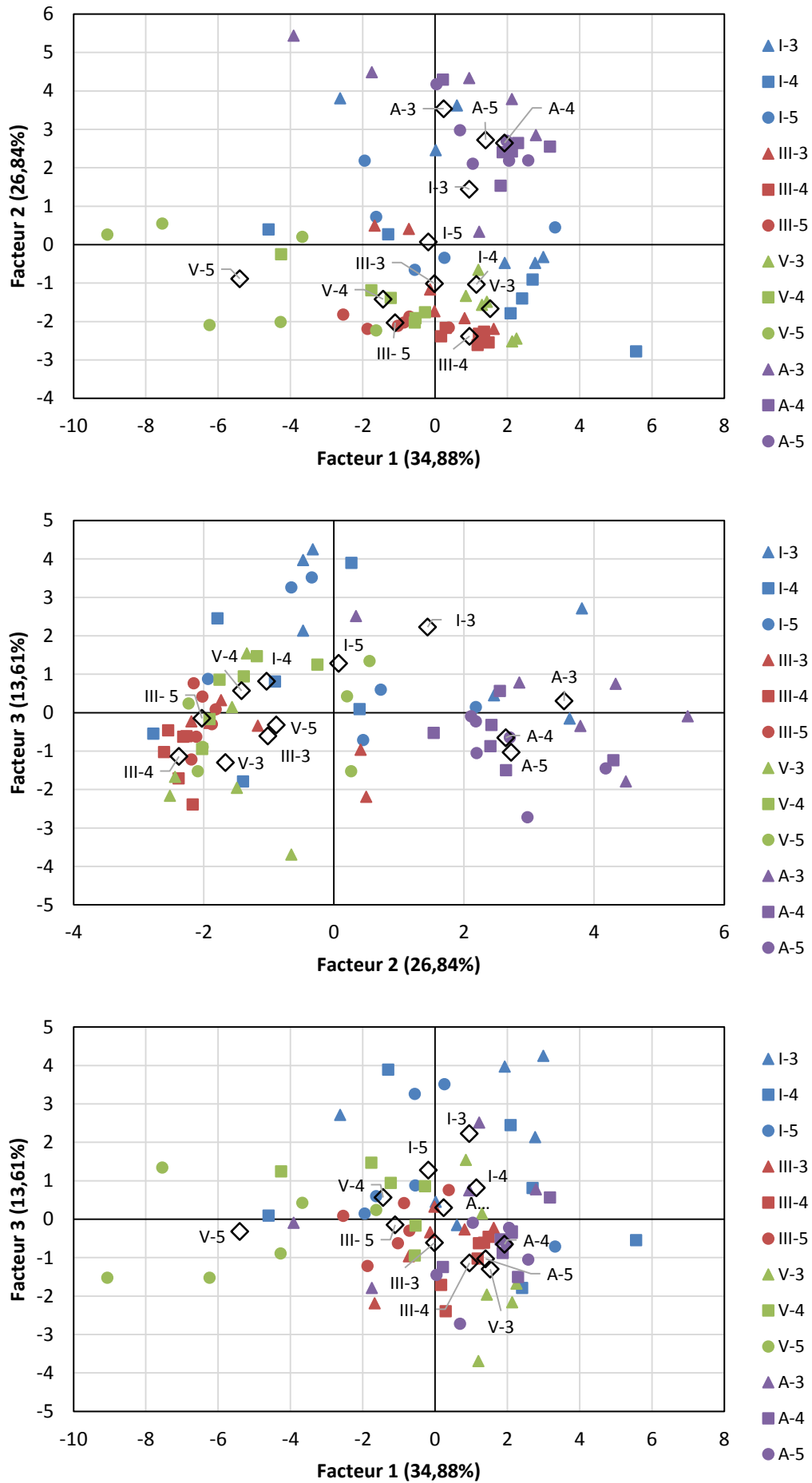


Figure IV.10 : projection des points mesurés et des moyennes des douze formulations sur les trois plans factoriels.

Une discrimination des pâtes de CAC a déjà été observée avec les paramètres S_{ds} (Figure IV.4) et S_{fa} (Figure IV.7) qui permettent également de distinguer la formulation I-3.

Les paramètres de rugosité les mieux corrélés avec le troisième facteur sont S_{vi} et S_{bi} (corrélation négative) (Figure IV.9). Seule la formulation I-3 se distingue légèrement vis-à-vis de ce facteur, ce qui peut en effet être vérifié sur les paramètres S_{vi} et S_{bi} .

Le partitionnement (*clustering*), en utilisant la méthode des k-moyennes des différents points mesurés à partir de leurs coordonnées (ensemble des 19 coordonnées) dans la base des composantes principales, donne des résultats qui confirment les discriminations observées sur les trois premiers plans factoriels. Le partitionnement en deux groupes sépare les pâtes de CAC et la formulation I-3 des autres formulations alors qu'un partitionnement en trois groupes sépare en plus la formulation V-5.

1.2 Etude d'ensemble sur l'influence des paramètres

L'évolution du taux de recouvrement des surfaces cimentaires par les biofilms phototrophes avec les différents paramètres de rugosité (Tableau IV.1) a été examinée séparément pour chaque nuance cimentaire aux trois premières échéances de mesure de la colonisation (7, 21 et 47 jours). L'approche utilisée pour l'étude est illustrée par un exemple (Figure IV.11, pour le paramètre S_{ds} soit la densité de pics) :

- Le caractère monotone de l'évolution (pour les trois formulations (E/C) de la même nuance) avec le paramètre en question a été inspecté : sur l'exemple, les ciments CEM III et CAC présentent des évolutions monotones tandis que les évolutions des ciments CEM I et CEM V ne le sont pas.
- Le « sens global de l'évolution » est déterminé par le signe de la pente d'une régression linéaire. L'évolution est dite « globalement croissante » pour une pente positive et « globalement décroissante » pour une pente négative. Sur l'exemple de la Figure IV.11, l'évolution de la colonisation avec S_{ds} est globalement croissante pour le ciment CEM I et globalement décroissante pour les trois autres nuances. Ces terminologies seront fréquemment utilisées dans la suite de l'étude.

Le Tableau IV.1 rapporte ces informations (monotonie et sens global) pour toutes les nuances et l'ensemble des paramètres étudiés aux trois premières échéances de mesure ainsi que les coefficients de détermination R^2 des régressions linéaires sur chaque évolution.

**Tableau IV.1 : tableau récapitulatif sur l'évolution des taux de colonisation avec les différents paramètres de rugosité.
(Sur deux pages)**

Ciment	Sens et monotonie de l'évolution ³⁰												Coefficient de détermination (régression linéaire)												Sens majoritaire d'évolution ³¹		Nb. Exceptions ³²			
	CEM I			CEM III			CEM V			CAC			CEM I			CEM III			CEM V			CAC			↗	↘				
Echéance	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	↗	↘	
Paramètres d'amplitude																														
Sa	↘	↘	↗	↗	↗	↗	↗	↗	↗	↗	↗	↗	↗	↗	↗	0,9	0,5	0	1	1	0,6	0,7	0,9	0,3	0	0	0	↗		2
Sq	↘	↘	↗	↗	↗	↗	↗	↗	↗	↗	↗	↗	↗	↗	↗	0,5	0,1	0,3	0,8	0,8	0,3	0,7	0,8	0,3	0	0	0	↗		2
Sz	↗	↗	↗	↗	↗	↘	↗	↗	↗	↘	↘	↘	0,3	0,8	0,9	0	0	0,1	0,5	0,6	0,1	0,1	0	0	0	↗		4		
Sz10	↗	↗	↗	↗	↗	↘	↗	↗	↗	↘	↘	↗	0,3	0,7	0,9	0	0,1	0,1	0,5	0,6	0,1	0	0	0	0	↗		3		
Sp	↗	↗	↗	↗	↗	↘	↗	↗	↘	↘	↘	↘	0,6	0,9	0,7	0,1	0,1	0	0,2	0,3	0	1	1	1	1	↗		5		
Sv	↗	↗	↗	↘	↘	↘	↗	↗	↗	↗	↗	↗	0	0,2	0,9	0,1	0	0,5	0,7	0,9	0,3	0	0	0	0	↗		3		
Ssk	↗	↗	↘	↗	↗	↗	↘	↘	↘	↘	↘	↘	0,8	0,4	0	0,7	0,7	1	0,2	0,1	0,6	0,2	0,2	0,1			↘	5		
Sku	↗	↗	↗	↘	↘	↘	↘	↘	↘	↘	↘	↘	0,9	1	0,3	0,5	0,5	0,9	1	1	0,7	0	0,1	0,1			↘	3		
SHTp	↘	↘	↘	↗	↗	↗	↗	↗	↗	↗	↗	↗	0,9	0,6	0	1	1	0,7	0,7	0,9	0,3	0,1	0,1	0,2		↗		3		

³⁰ La couleur de la cellule donne l'information sur le caractère monotone de l'évolution du taux de recouvrement avec le paramètre de rugosité (vert : évolution monotone – rouge : non monotone). Le contenu de la cellule indique le sens global de l'évolution (monotone ou non) déterminé par le signe de la pente d'une régression linéaire dont le coefficient de détermination R² est également reporté dans le tableau : ↗ correspond à une évolution globalement croissante et ↘ à une globalement décroissante.

³¹ Sens majoritaire d'évolution : correspond au sens d'évolution représentant une majorité parmi les douze évolutions observées (une par ciment et par échéance de mesure) pour un paramètre de rugosité. ↗ représente une évolution croissante et ↘ une évolution décroissante.

³² Nombre d'exceptions : pour un paramètre de rugosité donné, cela correspond au nombre d'évolutions allant dans le sens opposé du sens majoritaire d'évolution.

Suite du Tableau IV.1.

Ciment	Evolution monotone												Coefficient de détermination (régression linéaire)												Sens majoritaire d'évolution		Nb. Exceptions
	CEM I			CEM III			CEM V			CAC			CEM I			CEM III			CEM V			CAC					
Echéance	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	↗	↘	
Paramètres spatiaux																											
Sds	↗	↗	↗	↘	↘	↘	↘	↘	↘	↘	↘	↘	1	0,6	0	0,7	0,7	1	0,6	0,7	0,2	0,6	0,6	0,5		↘	3
Str	↗	↗	↗	↘	↘	↘	↘	↘	↘	↘	↘	↘	0,6	0,9	0,7	0,3	0,3	0,8	0,5	0,4	0,9	0,5	0,4	0,4		↘	3
Sal	↗	↗	↗	↘	↘	↘	↗	↗	↗	↗	↗	↗	0,9	1	0,3	0,1	0	0,5	1	1	0,7	0,3	0,2	0,2	↗		3
Paramètres hybrides																											
Sfd	↘	↘	↘	↗	↗	↘	↘	↘	↘	↘	↘	↘	1	0,9	0,1	0	0	0,2	0,8	0,7	1	0,3	0,3	0,4		↘	2
Sdq	↘	↗	↗	↗	↗	↗	↗	↗	↗	↘	↘	↘	0,1	0	0,8	0,9	0,9	0,5	0,7	0,8	0,2	0,3	0,2	0,2	↗		4
Ssc	↘	↘	↗	↗	↗	↗	↗	↗	↗	↘	↘	↘	0,4	0,1	0,3	0,7	0,7	0,2	0,8	0,9	0,3	0,5	0,4	0,4	↗		5
Sdr	↘	↘	↗	↗	↗	↗	↗	↗	↗	↘	↘	↘	0,5	0,1	0,3	0,9	1	0,5	0,7	0,8	0,3	0,3	0,3	0,2	↗		5
Paramètres fonctionnels																											
Sbi	↘	↘	↘	↘	↘	↗	↘	↘	↗	↗	↗	↗	0,5	0,9	0,7	0	0	0,2	0	0	0,1	0,3	0,3	0,4		↘	5
Sci	↘	↘	↘	↗	↗	↗	↗	↗	↘	↘	↘	↘	1	0,9	0,2	0,6	0,6	1	0	0,1	0,1	0,7	0,7	0,8		↘	5
Svi	↘	↘	↘	↘	↘	↘	↘	↘	↗	↗	↗	↗	1	0,9	0,2	0,8	0,7	1	0,2	0,3	0	0,3	0,3	0,2		↘	4

Tableau IV.2 : récapitulatif des nombres d'exceptions par ciment et par échéance.

Echéance \ Ciment	1	2	3	Ensemble
CEM I	10	9	4	23
CEM III	5	5	8	18
CEM V	1	1	3	5
CAC	8	8	7	23

Ensemble	24	23	22
----------	----	----	----

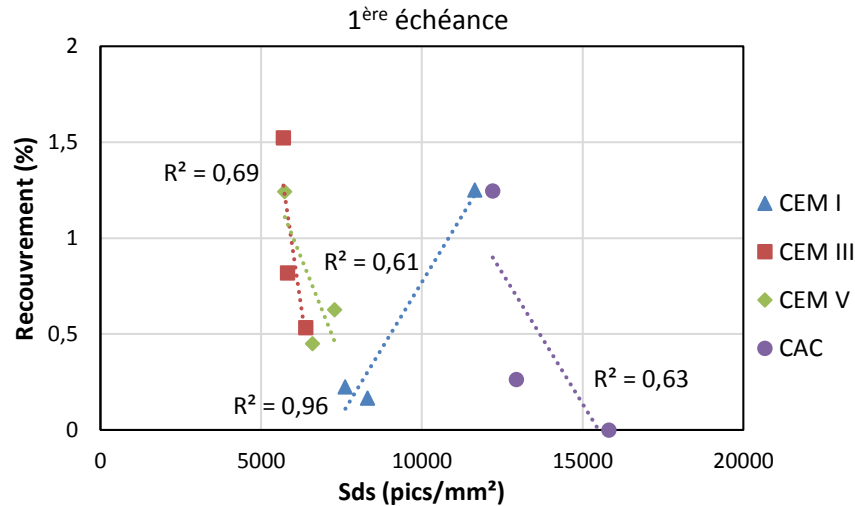


Figure IV.11 : évolution du taux de recouvrement de la surface avec le paramètre de rugosité S_{ds} (densité de pics) à la première échéance de mesure.

Le « sens majoritaire d'évolution » également présenté (Tableau IV.1) est défini comme étant le sens représentant une majorité parmi les douze évolutions observées (une par ciment et par échéance de mesure) pour un paramètre de rugosité donné. Pour le paramètre S_{ds} par exemple, le sens majoritaire correspond à une décroissance (9 évolutions sur 12, Tableau IV.1). Les évolutions n'allant pas dans ce sens sont appelées « exceptions » et leur nombre est également reporté (Tableau IV.1) pour chaque paramètre de rugosité étudié. Trois exceptions sont par exemple enregistrées pour le paramètre S_{ds} . Il s'agit des trois évolutions relatives au ciment CEM I (pour les trois échéances). Un récapitulatif du nombre de ces exceptions par ciment et par échéance est présenté dans le Tableau IV.2, tous paramètres de rugosité confondus.

En explorant en détail les différents sens d'évolution, il s'avère que ceux déterminés aux deux premières échéances sont les mêmes à une seule exception près (sur 76, pour le paramètre S_{dq} avec le ciment CEM I). Les sens d'évolution à la troisième échéance présentent par contre plusieurs différences (15 par rapport à la deuxième). Cela explique les nombres d'exceptions similaires aux deux premières échéances mais très différents pour la troisième (Tableau IV.2). Ces différences pourraient probablement s'expliquer par des artefacts comme ceux évoqués au chapitre III observés entre la deuxième et la troisième échéance et probablement liés au séchage avant numérisation. Les résultats de la troisième échéance pourraient ainsi être biaisés et ont donc été écartés. L'étude est ici limitée à la deuxième échéance dont les résultats sont considérés comme significatifs puisque vérifiés sur deux échéances. La deuxième échéance est par ailleurs préférée à la première puisque les taux de recouvrement observés sur cette dernière sont très faibles, ce qui pourrait amplifier le poids des erreurs commises dans le calcul de ces taux.

Pour la deuxième échéance, aucun paramètre étudié ne présente le même sens d'évolution pour tous les ciments. Pour la majorité de ces paramètres (15 sur 19), trois ciments présentent

le même sens et un seul se distingue par un sens opposé. Un sens majoritaire se dégage ainsi et il est le même que le sens majoritaire déterminé sur l'ensemble des échéances (Tableau IV.1). Les ciments représentant l'exception sont reportés ci-dessous (Tableau IV.3). Pour les quatre autres paramètres (S_{sk} , S_{dr} , S_{sc} et S_{ci}), deux ciments présentent les deux sens. Aucun sens majoritaire ne se dégage donc pour ces paramètres sur la deuxième échéance et celui représenté (Tableau IV.1) est uniquement vérifié sur l'ensemble des échéances (cellules oranges). Aucun ciment n'est considéré comme exception dans ce cas mais les exceptions au sens des trois échéances sont reportées ci-dessous (Tableau IV.3, cellules oranges) pour mettre en évidence les couples de ciments évoluant dans le même sens.

Tableau IV.3 : synthèse sur l'évolution de la colonisation avec les paramètres de rugosité à la deuxième échéance de mesure.

	Exceptions				Nb. Évolutions monotones en sens majoritaire	R ² moyen	R ² global
	CEM I	CEM III	CEM V	CAC			
Sa	X				1	0,46	0,29
Sq	X				0	0,41	0,24
Sz				X	1	0,35	0,01
Sz10				X	1	0,35	0,00
Sp				X	1	0,34	0,00
Sv		X			1	0,27	0,01
Ssk	X	X			1	0,07	0,01
Sku	X				1	0,38	0,19
SHTp	X				1	0,50	0,32
Sds	X				2	0,50	0,26
Str	X				2	0,28	0,12
Sal		X			2	0,56	0,14
Sfd		X			2	0,47	0,06
Sdq				X	1	0,44	0,00
Ssc	X			X	0	0,40	0,11
Sdr	X			X	1	0,44	0,01
Sbi				X	2	0,24	0,20
Sci		X	X		1	0,41	0,21
Svi				X	2	0,49	0,03

Les ciments CEM I et CAC présentent le plus d'exceptions vis-à-vis de l'évolution de la colonisation avec les paramètres de rugosité (six exceptions chacun) (Tableau IV.3). Le ciment CEM III présente moins d'exceptions (trois) et le ciment CEM V n'en présente aucune. Pour les paramètres ne présentant pas de sens majoritaire, à l'exception de S_{sk} , les ciments CEM III et CEM V présentent le même sens, comme pour les ciments CEM I et CAC. Dans l'ensemble, les ciments CEM III et CEM V présentent le même sens d'évolution pour la majorité des paramètres (15 sur 19) et l'un des deux ciments CEM I ou CAC (ou parfois les deux) se distingue de ce sens.

L'observation du caractère monotone des différentes évolutions (Tableau IV.1) montre par ailleurs qu'elles sont majoritairement non monotones (environ 61% pour l'ensemble et le même pourcentage, en se limitant à la deuxième échéance). Cette absence de monotonie concerne les exceptions (70%) mais également les évolutions dans les sens majoritaires (57%). En effet, pour tous les paramètres, au moins un des ciments évoluant dans le sens majoritaire présente une évolution non monotone. Le nombre de ciments évoluant dans le sens majoritaire d'une manière monotone est reporté ci-dessus (Tableau IV.3) pour chaque paramètre. Il est donc au maximum égal à 2 et cela est vérifié pour six paramètres (S_{ds} , S_{tr} , S_{al} et S_{fd} , S_{bi} et S_{vi}).

Afin d'évaluer de manière synthétique la qualité de la corrélation linéaire de la colonisation à un paramètre de rugosité donné, un coefficient de détermination R^2 moyen a été calculé (Tableau IV.3) en considérant nuls les coefficients de détermination relatifs aux exceptions, afin d'évaluer la qualité de corrélation dans le sens majoritaire.

Le meilleur coefficient de détermination moyen ($R^2 = 0,55$) est obtenu pour une augmentation de la colonisation avec la longueur d'autocorrélation S_{al} . Un autre paramètre d'espacement, la densité de pics S_{ds} , se trouve en deuxième position ($R^2 = 0,5$) avec une corrélation négative. L'autre paramètre d'espacement qui représente l'isotropie S_{tr} présente par contre l'un des coefficients les plus faibles ($R^2 = 0,28$), malgré deux évolutions monotones au sens majoritaire (décroissance).

Parmi les paramètres d'amplitude, qui en dehors de S_{sk} et S_{ku} présentent tous des sens majoritaires d'augmentation de la colonisation, SHT_p est le paramètre d'amplitude présentant la meilleure corrélation ($R^2 = 0,5$ comme pour S_{ds}), suivi par la rugosité moyenne arithmétique S_a ($R^2 = 0,46$). La rugosité quadratique moyenne S_q présente un coefficient intermédiaire ($R^2 = 0,41$: médiane) malgré l'absence d'évolutions monotones et les autres paramètres d'amplitude ont les coefficients les plus faibles (entre 0,07 et 0,38).

Les paramètres hybrides viennent derrière les premiers paramètres d'espacement et d'amplitude. Le premier est la dimension fractale S_{fd} avec un coefficient $R^2 = 0,47$ et une évolution décroissante. Il est suivi par la surface développée S_{dr} avec une évolution croissante et un coefficient $R^2 = 0,44$.

Un coefficient de détermination global, calculé pour une corrélation linéaire sur l'ensemble des formulations sans distinction entre les ciments (échéance 2), est également présenté (Tableau IV.3). Les meilleurs corrélations globales sont obtenues pour les paramètres SHT_p , S_a et S_{ds} .

Finalement, la multitude d'exceptions et d'évolutions non monotones montre qu'il est difficile de lier par une relation simple (monotone) la bioréceptivité des pâtes cimentaires à un seul paramètre de rugosité. Cette étude d'ensemble permet néanmoins de ressortir l'importance des paramètres d'espacement dans la biocolonisation. Cette importance est bien conforme

aux conclusions de l'étude bibliographique présentée au premier chapitre de ce manuscrit. Si les paramètres d'espacement ne sont pas abordés dans les études de l'encrassement des matériaux cimentaires et roches, plusieurs études la soulignent en effet dans d'autres contextes (encrassement en milieu marin, biomatériaux...) [49], [54], [59], [65], [67].

Des paramètres ont également été sélectionnés à la lumière de cette étude pour faire dans la suite l'objet d'une étude individuelle plus détaillée. Il s'agit des paramètres qui ont présenté les meilleures régularités au sens linéaire soit S_{ds} , S_a et SHT_p ainsi que S_{dr} et S_{fd} comme meilleurs paramètres hybrides.

Du point de vue des nuances cimentaires, les ciments CEM I et CAC présentent le plus d'exceptions vis-à-vis de l'évolution de la colonisation avec les paramètres de rugosité. Le comportement particulier de ces deux ciments sera analysé dans la suite.

1.3 Etude de l'influence de paramètres sélectionnés sur la biocolonisation

L'étude de l'évolution de la colonisation avec des paramètres abordés dans la littérature (S_a , S_{dr} , S_{fd}) et/ou ayant montré une importance particulière lors de la présente étude (S_{ds} , SHT_p) est présentée dans cette partie.

1.3.1 Paramètres d'amplitude

Les paramètres d'amplitude sont les plus étudiés dans la littérature en relation avec la biocolonisation des matériaux [15], [37], [41], [45], [71]. Il s'agit le plus souvent de paramètres mesurés sur un profil comme la rugosité arithmétique moyenne R_a qui est le paramètre le plus répandu. Les résultats de la littérature seront ici comparés à ceux obtenus avec des paramètres surfaciques équivalents calculés dans le cadre de ces travaux.

Les taux de recouvrement correspondant aux différentes formulations aux trois premières échéances sont tracés en fonction de la rugosité arithmétique moyenne S_a et de la hauteur de taux de portance (20 – 80%) SHT_p (Figure IV.12).

- Les évolutions de la colonisation avec les paramètres S_a et SHT_p sont similaires, pour les quatre ciments et les trois échéances.
- Pour les pâtes cimentaires à base de ciment CEM III, le taux de recouvrement augmente avec les deux paramètres aux trois échéances (une excellente corrélation linéaire est établie pour les deux premières). Le sens global d'évolution de la colonisation avec l'amplitude de rugosité correspond à une augmentation pour les pâtes de ciment CEM V malgré un aspect non monotone notamment marqué aux première et troisième échéances.
- Pour le ciment CEM I, une décroissance est observée aux deux premières échéances, tandis qu'aucune tendance ne se dégage à la troisième. Les évolutions ne sont pas monotones.
- Pour les pâtes de ciment CAC, aucune tendance ne se dégage. L'évolution est globalement non monotone pour toutes les échéances.

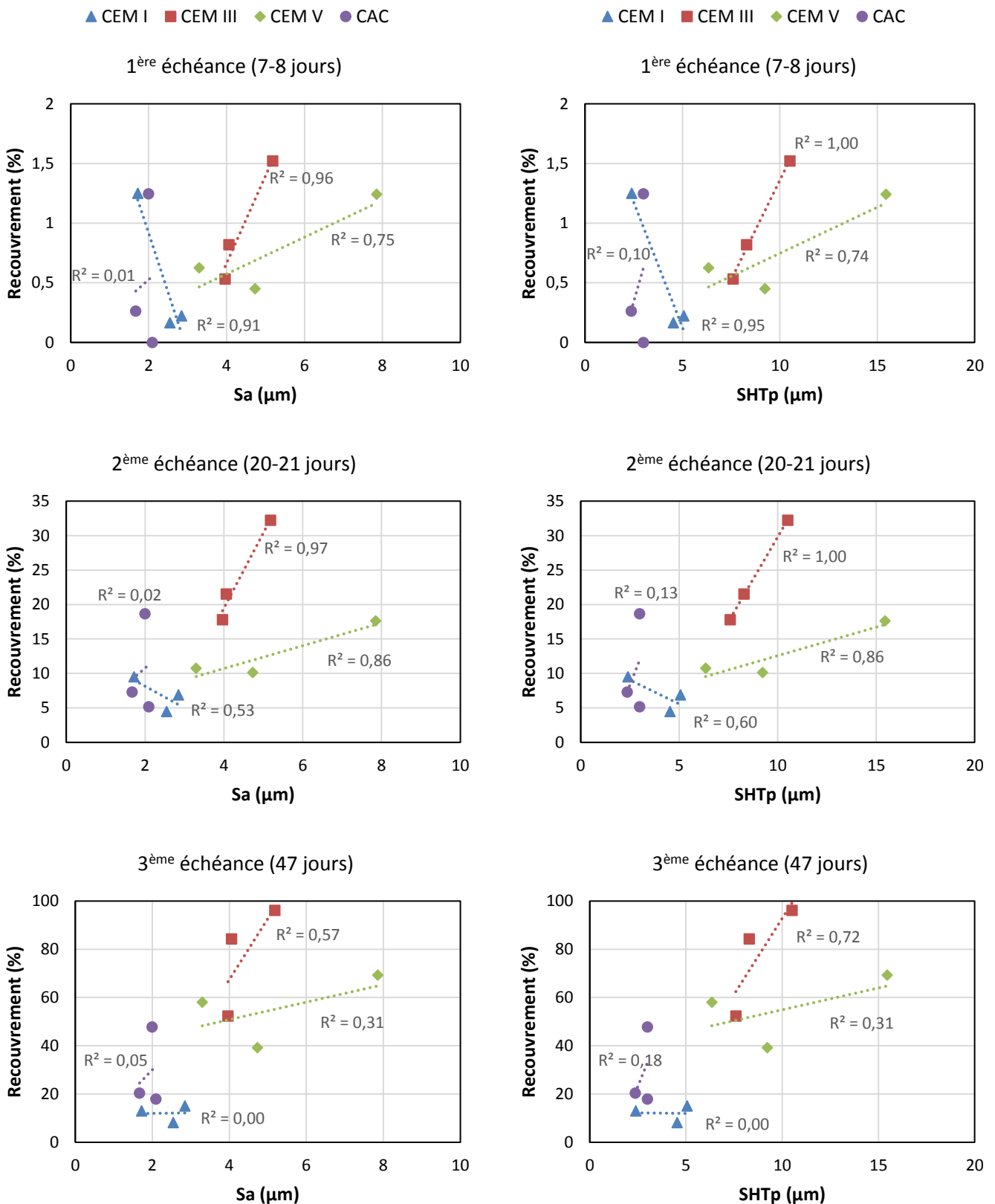


Figure IV.12 : taux de recouvrement en fonction de la rugosité arithmétique moyenne S_a et de la hauteur de taux de portance SHT_p .

L'augmentation de la colonisation avec la rugosité arithmétique moyenne S_a observée pour les ciments CEM III et CEM V est conforme aux résultats de la littérature pour des matériaux cimentaires [15], [37], [71] ou encore des roches [41], [52], où le paramètre de profil équivalent R_a est étudié. Cette relation n'est cependant pas vérifiée pour les ciments CEM I et CAC. De tels comportements différents selon les nuances cimentaires vis-à-vis de la rugosité arithmétique moyenne ont également été reportés dans la littérature. Manso *et al.* [15] ont observé une influence positive de la rugosité R_a sur la colonisation de mortiers de ciment Portland contre une absence d'influence pour des mortiers de ciment phosphomagnésien (MPC) dans les mêmes conditions. Dalod [45] a observé une influence plus limitée sur des mortiers de CEM I et de CAC gris comparativement à des mortiers de CEM I blanc. L'auteur a également relevé des inversions de tendance comme dans le cas de cette étude.

Par ailleurs, l'augmentation de la colonisation avec la rugosité arithmétique moyenne S_a observée pour les ciments CEM III et CEM V présente deux tendances distinctes selon le ciment : la colonisation augmente beaucoup plus avec le S_a pour les pâtes de ciment CEM III que pour celles à base de CEM V (Figure IV.12). A S_a équivalents, les pâtes de ciment CEM III se trouvent ainsi plus colonisées. Ce résultat est cohérent avec les observations de Manso *et al.* [15] (roches différentes) et de Dalod [45] sur une influence variable de la rugosité avec les ciments.

Aucune corrélation générale (linéaire ou non) tous ciments confondus n'est donc possible entre la colonisation et la rugosité moyenne S_a (Figure IV.12). Par ailleurs, la formulation présentant l'amplitude de rugosité la plus élevée (V-5 : $S_a = 7,9 \mu\text{m}$) n'est pas la plus colonisée (III-5 : $S_a = 5,2 \mu\text{m}$).

L'ensemble de ces résultats montre que l'amplitude de rugosité exprimée en termes de S_a ou SHT_p ne peut à elle seule expliquer les différences de colonisation entre formulations. Ce type de paramètres n'est pas le seul influant et il n'est pas dominant sur les autres paramètres pouvant intervenir dans la bioréceptivité des pâtes cimentaires.

Les différents comportements entre ciments vis-à-vis de l'amplitude de rugosité montrent une influence de la nature chimique des nuances cimentaires sur la colonisation. Cette influence peut être directe ou indirecte³³. L'influence directe des éléments chimiques composant le matériau en tant qu'éléments nutritifs (ou biocides) pour les microorganismes n'est pas bien mise en évidence dans la littérature. Ribas Silva [47] rapporte néanmoins par exemple que la silice peut constituer un nutriment pour les diatomées, ce qui favoriserait leur colonisation de la surface du matériau. Si une telle influence devait exister, elle pourrait probablement expliquer des différences de colonisation entre les pâtes de deux ciments différents par leurs teneurs en cet élément nutritif. Cependant, cette influence semble à priori incapable

³³ Les sens associés aux terminologies « influence directe » et « influence indirecte » sont présentés au premier chapitre. L'influence indirecte traduit une influence à travers un impact sur un paramètre tiers (pH, porosité, rugosité...).

d'expliquer les évolutions en sens inverses ici observées (Figure IV.12) avec l'amplitude de rugosité (décroissance pour le ciment CEM I).

L'influence de la composition chimique devrait donc être indirecte et avoir lieu à travers d'autres paramètres du matériau durci. Cette influence pourrait avoir lieu à travers la rugosité et la discrimination des pâtes de ciments CEM I et CAC par leurs rugosités, mise en évidence par ACP, conforte cette hypothèse qui sera vérifiée par la suite en considérant les résultats de l'étude des autres paramètres.

Les résultats des autres paramètres d'amplitude étudiés ne sont pas ici présentés. Ceux obtenus pour la rugosité quadratique moyenne S_q sont globalement similaires avec de moins bonnes corrélations tandis que les autres paramètres ne présentent aucun intérêt particulier. Aucune tendance ne se dégage en effet pour ces paramètres et la qualité des corrélations est globalement médiocre. Ce constat concerne notamment le paramètre S_z . Le paramètre de profil équivalent R_z a pourtant déjà présenté une bonne corrélation avec la colonisation selon Miller *et al.* [41] et leurs travaux sur des roches calcaires. Cette absence d'intérêt pour ces paramètres est bien justifiée par leur grande sensibilité aux valeurs extrêmes les rendant ainsi peu significatifs.

Dans la majorité des études traitant de l'influence de la rugosité sur la colonisation, les paramètres de rugosité sont évalués sur des échelles plus grandes que dans cette thèse (1 mm²). Les mesures sont généralement réalisées sur plusieurs profils de longueurs variables (7 cm pour Tran *et al.* [51], 4 cm pour Manso *et al.* [15] ou 5 cm pour Miller *et al.* [41]) et avec des pas de mesure élevés par rapport à celui employé ici (2 µm) (20 µm pour Tran *et al.* [51] ou 0,5 cm Barberousse *et al.* [37]). Les amplitudes de rugosité mesurées sont également parfois très élevées comme pour Barberousse *et al.* [37] ($R_a > 100$ µm) ou Tran *et al.* [51] ($30 < R_a$ (µm) < 150) qui utilisent des finitions grossières pour faire varier la rugosité de leurs mortiers. Les mortiers présentent des rugosités plus grossières étant donné la présence de granulats. L'échelle de la rugosité est déterminante dans son influence sur la colonisation et la majorité des études ne semble pas prendre en compte des échelles comparables à la taille des microorganismes [37], [51]. Cette importance de l'échelle est donc abordée avec plus de détails dans la suite.

1.3.2 Paramètres hybrides

L'influence du ratio de la surface développée S_{dr} sur la bioréceptivité a été étudiée à partir des taux de recouvrement en fonction de ce paramètre de rugosité (Figure IV.13). Aux trois premières échéances, le taux de recouvrement varie avec S_{dr} d'une manière équivalente à son évolution avec les paramètres d'amplitude auparavant présentés (S_a et SHT_p , Figure IV.12). Les tendances sont les mêmes pour les différentes nuances cimentaires.

Même si elle n'est que faiblement vérifiée, la tendance globale à la diminution de la colonisation avec la surface développée, observée sur les pâtes de ciments CEM I et CAC est conforme avec les résultats d'une étude [53] sur l'adhésion et la colonisation par des

ostéoblastes humains de surfaces métalliques. Elle est cependant contredite par la croissance observée pour les ciments CEM III et CEM V.

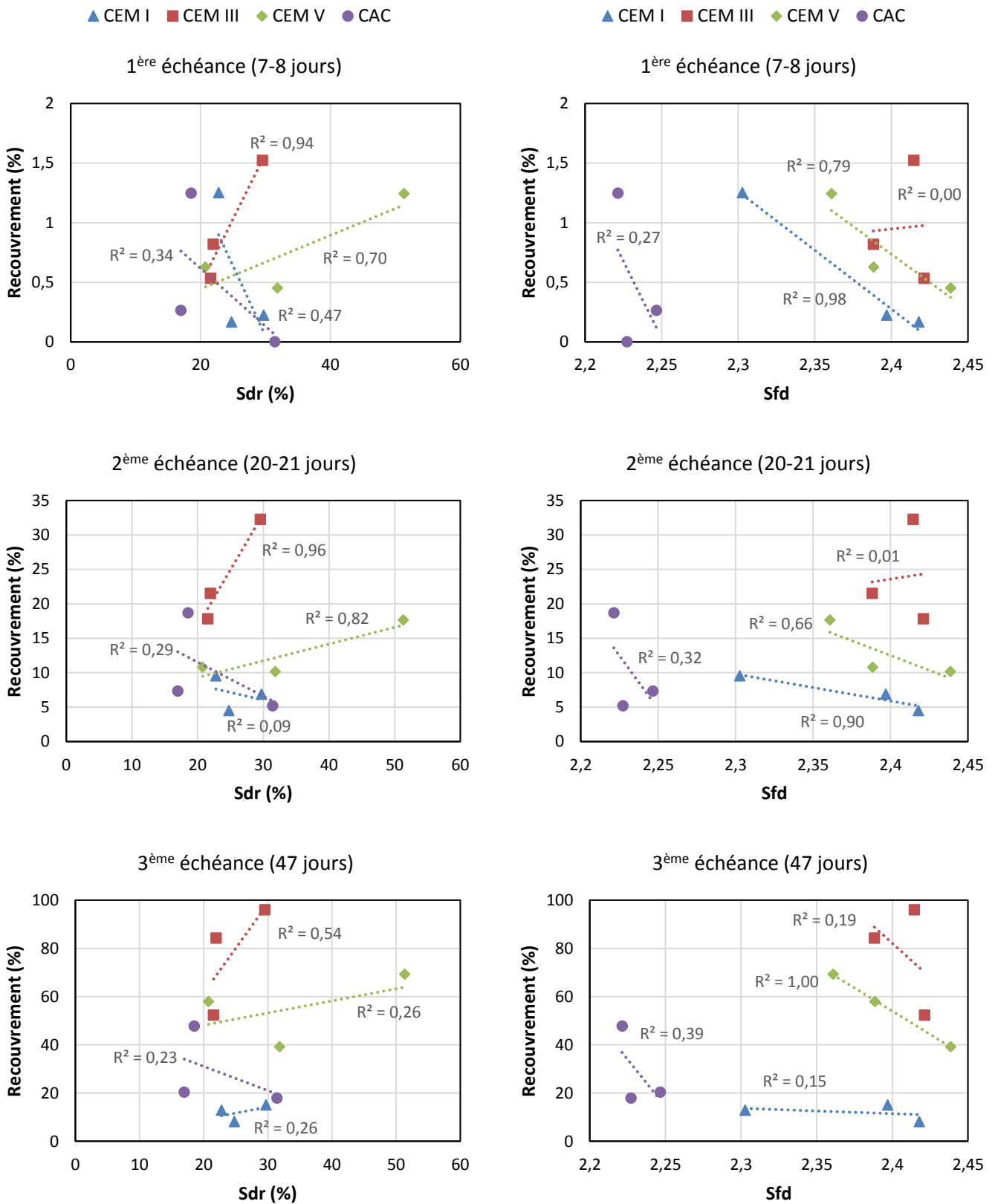


Figure IV.13 : taux de recouvrement en fonction du ratio de la surface développée S_{dr} et de la dimension fractale S_{fd} .

Anselme *et al.* [53] expliquent leur observation par une diminution de l'aire de contact entre les cellules et la surface quand le ratio de surface développée S_{dr} augmente. Ceci est illustré ci-dessous (Figure IV.14) où la surface est représentée de manière simplifiée en dents de scie. Dans cette configuration, et à fréquence spatiale constante, l'augmentation de la surface développée S_{dr} est équivalente à une augmentation de l'amplitude de rugosité et donc de S_a .

A petite échelle latérale de rugosité (haute fréquence spatiale), à savoir une échelle inférieure à la taille caractéristique des cellules, l'augmentation de la surface développée conduit à une diminution de l'aire de contact entre la cellule et la surface du matériau. En effet, à faible amplitude de rugosité, les irrégularités de la surface sont aplaties et la cellule se déforme³⁴ en épousant leurs formes en assurant ainsi une surface de contact plus ou moins importante (Figure IV.14(b)). Quand l'amplitude augmente (et donc S_{dr} aussi), les irrégularités sont plus abruptes et la cellule ne peut plus épouser leurs formes donnant suite à une faible aire de contact (Figure IV.14(c)), ce qui peut expliquer une baisse de colonisation.

A une échelle de rugosité plus grande que celle des cellules (faible fréquence spatiale), l'aire de contact n'est pas affectée par l'amplitude de la rugosité. L'augmentation de la surface développée fournit par contre plus d'emplacements probables pour les organismes colonisateurs (par unité de surface projetée) (Figure IV.14(e-f)), ce qui favorise donc la colonisation. Cet effet pourrait expliquer l'augmentation du taux de recouvrement avec S_{dr} mais aussi avec S_a pour les pâtes de ciments CEM III et CEM V qui présentent en effet des fréquences spatiales plus faibles que celles des ciments CEM I et CAC en termes de densité de pics S_{ds} .

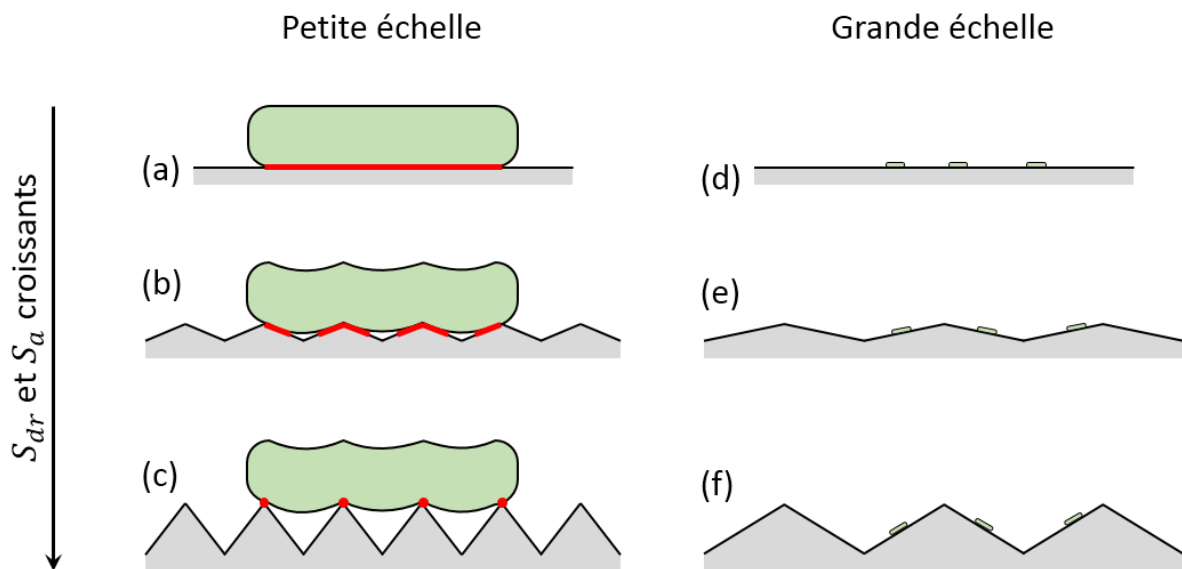


Figure IV.14 : illustration de l'influence de la surface développée S_{dr} et de l'amplitude de rugosité S_a en fonction de l'échelle latérale de rugosité.

³⁴ L'élasticité des cellules intervient et elle est prise en compte par Anselme *et al.* [53] pour l'estimation de la surface de contact.

La pente quadratique moyenne S_{dq} étant très bien corrélée à S_{dr} ($R^2 = 0,98$), l'évolution du taux de recouvrement avec ce paramètre est très similaire à celle observée avec S_{dr} . Le paramètre S_{sc} mesurant la courbure moyenne arithmétique aux sommets présente des sens d'évolution similaires à ceux observés avec S_{dr} et S_{dq} (pour les différents ciments). C'est normal en raison des bonnes corrélations linéaires, ciment par ciment, entre ces paramètres.

En ce qui concerne la dimension fractale S_{fd} , la colonisation est globalement décroissante avec celle-ci pour tous les ciments en dehors de CEM III (Figure IV.13). Ce sens d'évolution est notamment vérifié de manière monotone pour les ciments CEM I et CEM V, mais la qualité de corrélation linéaire varie entre les ciments et les échéances de mesure.

Cette diminution de la colonisation avec la dimension fractale est également en accord avec les résultats d'Anselme *et al.* [53] qui expliquent aussi cette tendance par une diminution de l'aire de contact quand la dimension fractale augmente.

Enfin, aucun paramètre hybride ici étudié ne présente de tendance globale vérifiée sur plusieurs ciments. Comme dans le cas des paramètres d'amplitude, les paramètres hybrides ne sont donc pas des paramètres dominant sur la bioréceptivité des pâtes de ciment. Les interprétations données ci-dessus (Figure IV.14) laissent penser que leur influence pourrait être dominée par celle des paramètres d'espacement.

1.3.3 Paramètres d'espacement

En raisonnant sur les différentes nuances cimentaires séparément, le taux de recouvrement en fonction de la densité de pics S_{ds} (Figure IV.15) met en évidence que :

- Pour les pâtes de ciments CEM III et CAC, la colonisation diminue de manière monotone avec l'augmentation de la densité de pics, aux trois échéances. La qualité de corrélation linéaire n'est cependant pas très bonne, notamment pour le ciment CAC.
- Pour le ciment CEM V, la colonisation diminue globalement avec l'augmentation de la densité de pics aux trois échéances, mais le caractère monotone de l'évolution n'est pas vérifié.
- Pour le ciment CEM I, l'évolution de la colonisation n'est pas monotone. Pour toutes les échéances, celle-ci diminue légèrement en passant de la densité de pics la plus faible (I-5 : $S_{ds} \approx 7600$ pics/mm²) à la densité intermédiaire (I-4 : $S_{ds} \approx 8300$ pics/mm²). La colonisation augmente à nouveau par la suite pour la densité la plus élevée (I-3 : $S_{ds} \approx 11600$ pics/mm²). Le sens global d'évolution correspond à une croissance de la colonisation avec la densité de pics, contrairement aux trois autres nuances cimentaires.

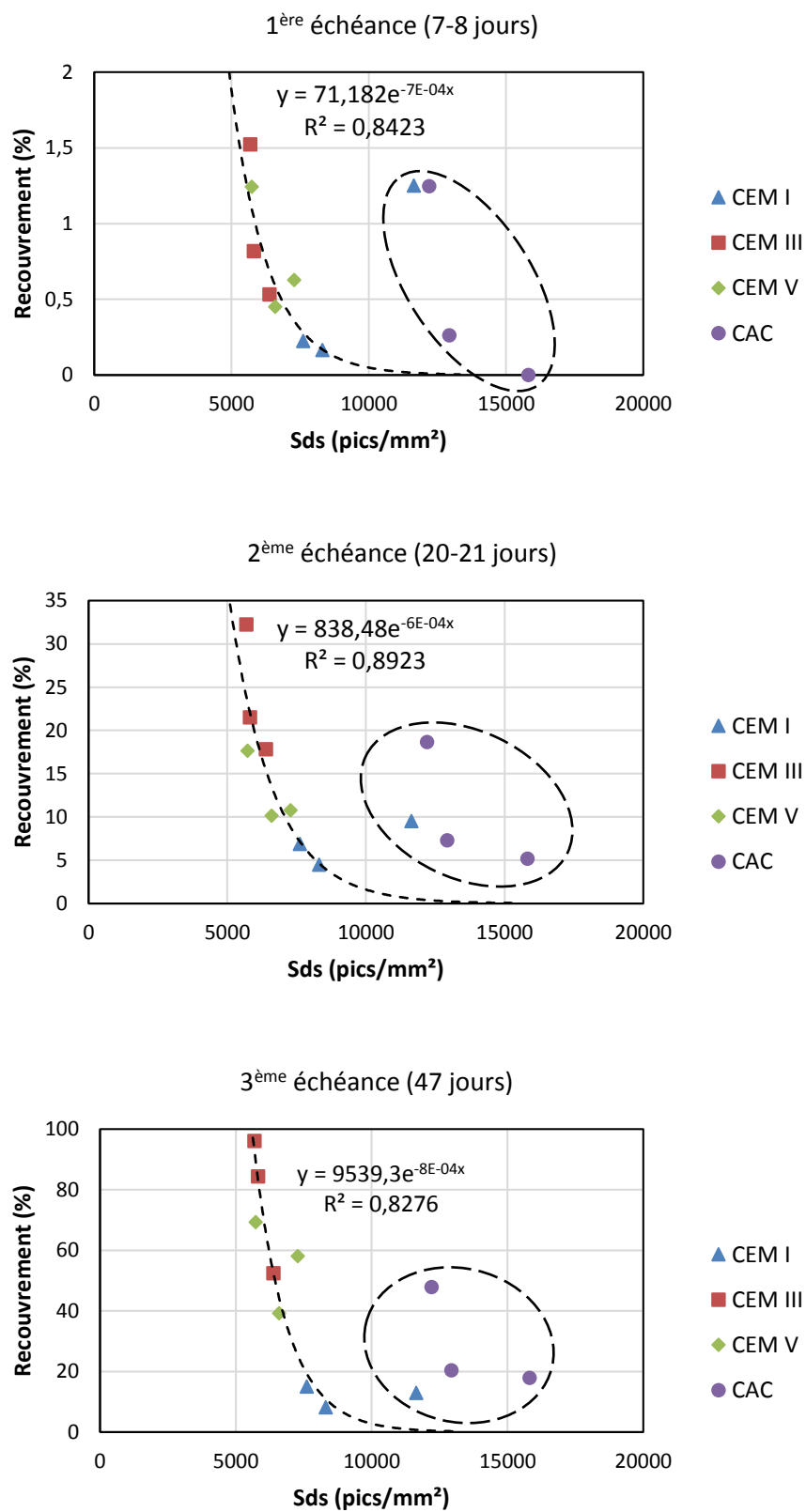


Figure IV.15 : taux de recouvrement en fonction de la densité de pics *Sds*.

Au-delà du constat fait sur les nuances cimentaires séparées, le plus important dans l'étude du paramètre « densité de pics » est l'apparition d'une tendance globale vérifiée pour huit des douze formulations étudiées : celles à base de ciments CEM III et CEM V ainsi que deux formulations à base de ciment CEM I (I-4 et I-5). Pour ces huit formulations, une baisse de la colonisation avec la densité de pics est observée (Figure IV.15). En écartant les quatre autres formulations (CAC et I-3), une corrélation exponentielle est vérifiée. Les courbes de tendances exponentielles obtenues sur les points expérimentaux des huit formulations retenues sont représentées sur les graphiques des trois échéances (Figure IV.15) avec une extrapolation aux valeurs plus élevées de S_{ds} .

La densité de pics S_{ds} est le seul paramètre pour lequel une tendance générale commune est vérifiée pour plusieurs ciments. Pour la bioréceptivité des pâtes cimentaires dans le cadre de ces travaux, ce paramètre semble donc dominant et le plus déterminant parmi l'ensemble des paramètres étudiés.

La tendance commune décelée, qui se traduit par une décroissance de la colonisation avec la densité en pics de la surface, semble pourtant être contre intuitive en première approche. En effet, la présence de pics sur la surface représenterait des aspérités auxquelles les microorganismes peuvent s'accrocher, favorisant ainsi leur adhésion. La colonisation de la surface devrait donc à première vue augmenter avec sa densité en pics. La modélisation proposée dans la partie suivante (§ IV.2) permettra de lever cette ambiguïté et d'expliquer la tendance de décroissance observée.

Les quatre formulations écartées (CAC et I-3) présentent des taux de recouvrement mesurés bien plus élevés que ce que donne l'extrapolation (Figure IV.15). Les valeurs extrapolées sont en effet très faibles et proches de zéro sur tout le domaine de densité de pics où se situent les quatre formulations ($S_{ds} \geq 11000$ pics/mm²). Des explications de cet écart observé sont également proposées en fin de la partie qui suit (§ IV.2.4).

2 Modélisation de l'influence de la densité de pics

Cette partie vise à établir un modèle théorique permettant d'expliquer l'influence observée expérimentalement de la densité en pics d'une surface sur sa colonisation par les microorganismes phototrophes cultivés dans le cadre de l'essai accéléré. Un modèle de la surface est décrit dans un premier temps. Un modèle simplifié est ensuite présenté afin de relier directement la colonisation à la densité en points d'accrochage (notion définie dans le cadre de ce modèle). Enfin, un modèle généralisé prenant en compte la répartition en taille des microorganismes dans le milieu est présenté et les données expérimentales sont confrontées aux deux modèles.

2.1 Modélisation de la surface

L'objectif de cette modélisation étant d'expliquer l'influence de la densité en pics d'une surface sur sa colonisation, la surface de la pâte cimentaire est modélisée par une surface lisse sur laquelle sont dispersés des pics (Figure IV.16).

En raison de la complexité du travail en trois dimensions, la modélisation de la surface est uniquement réalisée en 2D, ce qui revient à un profil (Figure IV.16). La longueur totale du profil étudié est notée L . Un nombre total n de pics est dispersé sur toute la longueur du profil. Les pics sont notés p_i avec i allant de 1 à n et sont supposés avoir la même hauteur h .

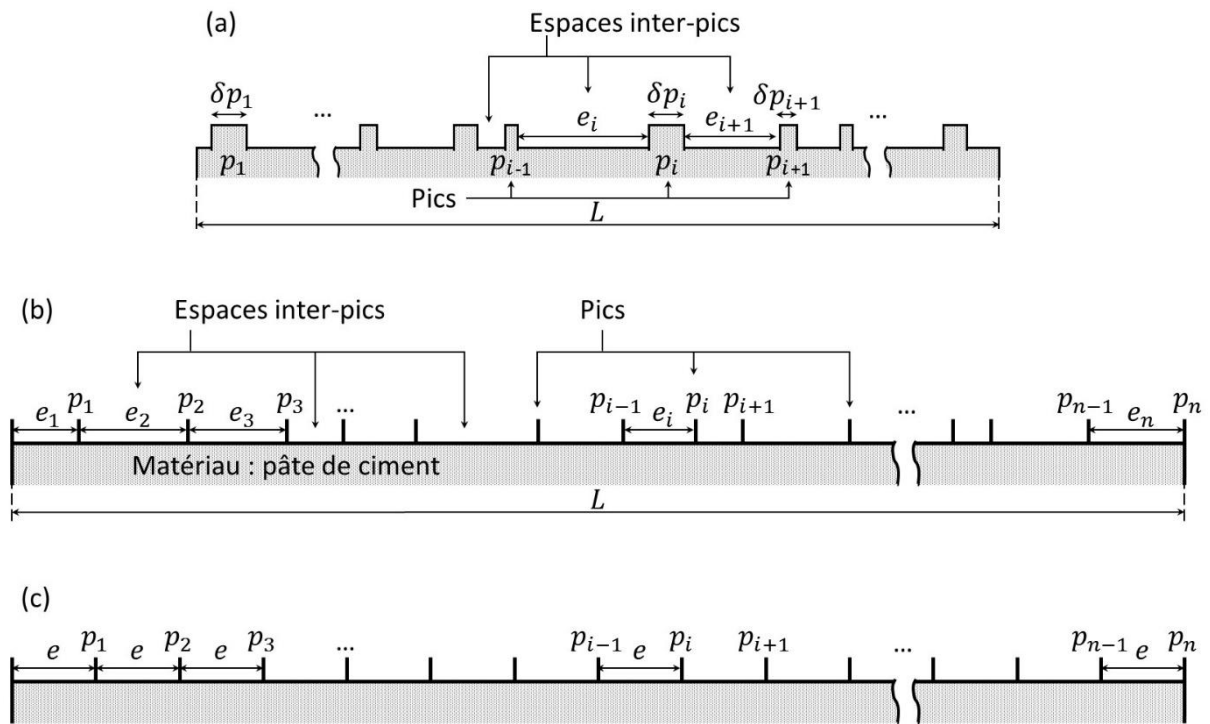


Figure IV.16 : modélisation de la surface en 2D (profil) par une surface lisse avec des pics.

Par analogie avec le paramètre surfacique S_{ds} mesurant le nombre de pics par unité de surface (pics/mm²), un paramètre de profil équivalent noté R_{ds} est ici défini comme étant le nombre de pics par unité de longueur (pics/mm). Dans le cas du modèle ici décrit, ce paramètre est donné par l'expression :

$$R_{ds} = \frac{n}{L} \quad (IV.1)$$

Les données expérimentales étant disponibles sous forme du paramètre surfacique S_{ds} , le paramètre de profil R_{ds} est estimé à partir de ce dernier comme étant sa racine carrée :

$$R_{ds} = \sqrt{S_{ds}} \quad (IV.2)$$

La largeur de l'espace ou la distance séparant les deux pics successifs p_i et p_{i-1} est désignée par e_i (Figure IV.16). Comme les pics, les espaces sont ainsi au nombre de n . La largeur d'un pic p_i est notée δp_i (Figure IV.16(a)). Avec ces notations, la longueur totale est :

$$L = \sum_{i=1}^n e_i + \sum_{i=1}^n \delta p_i \quad (IV.3)$$

La somme des largeurs des pics est supposée négligeable devant la longueur totale du profil L ($\sum_{i=1}^n \delta p_i \ll L$). Les pics sont ainsi considérés sans largeur et la longueur du profil est la somme des e_i (Figure IV.16(b)) :

$$L = \sum_{i=1}^n e_i \quad (IV.4)$$

La largeur moyenne, notée e_{moy} , des espaces entre les pics est ainsi donnée par le rapport entre la longueur du profil et le nombre d'espaces (c'est l'inverse de la densité en pics R_{ds}) :

$$e_{moy} = \frac{L}{n} = \frac{1}{R_{ds}} \quad (IV.5)$$

L'information apportée par le paramètre R_{ds} se limite en effet à cette largeur moyenne. Aucune information n'en découle sur la dispersion des différentes largeurs entre pics e_i sur l'ensemble du profil étudié. Sans cette information cruciale pour la suite de l'étude, deux cas de figure sont ici présentés et font l'objet de l'analyse qui s'en suit.

➤ *Largeurs uniformes*

Le premier cas correspond à des pics uniformément répartis sur le profil, ce qui se traduit par une même largeur d'espace entre les différents pics, qui n'est autre que la largeur moyenne donnée par R_{ds} (Figure IV.16(c)) :

$$e_1 = e_2 = \dots = e_n = e_{moy} = \frac{1}{R_{ds}} \quad (IV.6)$$

➤ *Répartition normale des largeurs*

Dans ce deuxième cas étudié, les largeurs entre pics e_i sont assimilées à une variable aléatoire E assumée suivre une loi normale $E \sim \mathcal{N}(\mu, \sigma)$, μ étant la moyenne de la loi égale à la moyenne des largeurs $\mu = e_{moy}$ et qui est donc strictement positive ; σ est l'écart-type.

Pour recourir à une telle loi statistique, il faut que le nombre de réalisations de cette loi (le nombre de pics) soit suffisamment grand, ce qui se traduit par la condition suivante :

$$n = \frac{L}{e_{moy}} = L \cdot R_{ds} \gg 1 \quad (IV.7)$$

Pour les formulations de pâtes de ciments ici étudiées, R_{ds} varie entre 75 et 126 pics/mm. La longueur L de profil étant égale à 1 mm, le nombre de pics n peut être considéré comme suffisamment grand.

Les différentes largeurs étant par définition strictement positives, l'écart-type doit être suffisamment petit pour que la probabilité que la variable aléatoire ait une valeur négative soit presque nulle : $\mathbb{P}(E \leq 0) \approx 0$ (Figure IV.17 (a)). En termes statistiques, cette condition est ici exprimée comme suit :

$$n \cdot \mathbb{P}(E \leq 0) = \frac{1}{10} \quad (\text{IV.8})$$

Pour simplifier l'écriture des équations à suivre, l'écart-type est exprimé sous la forme suivante où c_σ est un coefficient strictement positif :

$$\sigma = \frac{\mu}{c_\sigma} = \frac{1}{c_\sigma R_{ds}} \quad (\text{IV.9})$$

La fonction de répartition Φ pour une variable aléatoire X donne la probabilité que la variable soit inférieure ou égale à une valeur donnée x . Pour une variable suivant une loi normale $\mathcal{N}(\mu, \sigma)$, cette fonction est exprimée comme suit :

$$\Phi(x) = \mathbb{P}(X \leq x) = \frac{1}{2} \left(1 + \operatorname{erf} \left(\frac{x - \mu}{\sigma\sqrt{2}} \right) \right) \quad (\text{IV.10})$$

où erf est la fonction d'erreur (fonction d'erreur de Gauss) définie par :

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt \quad (\text{IV.11})$$

Les espaces inter-pics étant supposés suivre une loi normale, l'équation IV.8 et l'expression de n (équation IV.7) permettent d'exprimer le coefficient c_σ en fonction de R_{ds} (pics/mm)³⁵ :

$$c_\sigma(R_{ds}) = \sqrt{2} \cdot \operatorname{erfc}^{-1} \left(\frac{1}{5R_{ds}} \right) \quad (\text{IV.12})$$

La répartition des espaces inter-pics selon le modèle adopté pour les densités de pics extrêmes parmi les formulations de pâte cimentaires étudiées (126 pics/mm pour A-3 et 75 pics/mm pour III-5) est donnée ci-dessous (Figure IV.17).

Ce type de répartition permet de mieux décrire les surfaces réelles que la première approche des largeurs uniformes qui est un cas parfait loin de la réalité notamment pour des surfaces très hétérogènes telles que les surfaces cimentaires. La répartition normale est ainsi adoptée pour la suite de l'étude, ce choix étant davantage justifié.

³⁵ erfc est la fonction d'erreur complémentaire définie par $\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x)$ et erfc^{-1} est sa réciproque. Le calcul utilise la propriété d'imparité de la fonction d'erreur : $\operatorname{erf}(-x) = -\operatorname{erf}(x)$.

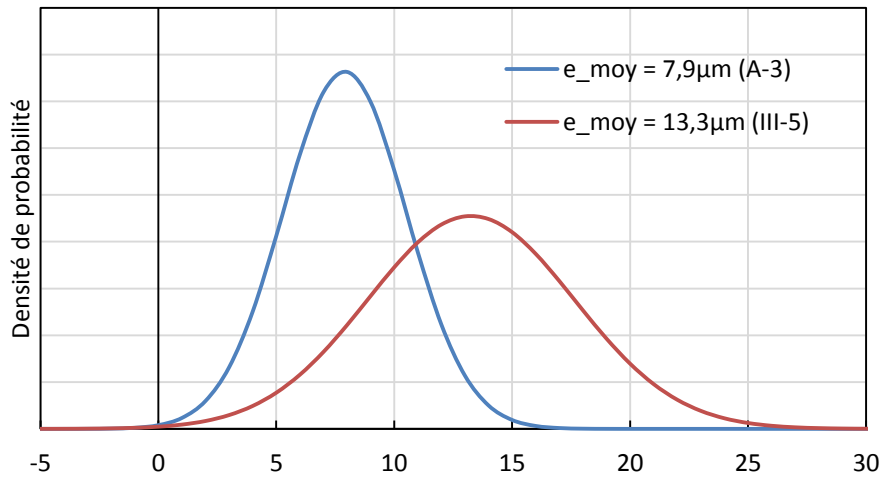


Figure IV.17 : répartition normale des largeurs inter-pics pour les formulations III-5 et A-3.

2.2 Modèle du point d'accrochage simplifié

2.2.1 Points d'accrochage de microorganismes

Le modèle ici formulé repose sur une notion de points d'accrochage. Ce sont les points de la surface (ou du profil pour le modèle 2D) où un microorganisme du milieu environnant est susceptible de s'accrocher.

Dans le cadre de ce modèle (2D), les hypothèses suivantes sont assumées pour ces points d'accrochages (Figure IV.18) :

- Chaque point d'accrochage est associé à un pic de la surface (ou du profil). C'est la présence d'un pic à un point donné de la surface qui rend possible l'accroche (l'ancrage) du microorganisme au niveau de ce point.
- Un pic p_i est considéré comme point d'accrochage si et seulement si l'espace inter-pics e_i associé (entre p_{i-1} et p_i) est supérieur ou égal à la taille caractéristique l_m du microorganisme m dont l'adhésion à la surface est étudiée : $e_i \geq l_m$. Dans un premier temps, et par soucis de simplification, tous les microorganismes présents dans le milieu sont supposés avoir la même taille caractéristique l_m .

Il convient ici de rappeler que les microorganismes considérés dans ce cadre se limitent aux phototrophes (algues et cyanobactéries) qui participent au recouvrement de la surface par un biofilm de coloration verte. La surface peut néanmoins être colonisée par d'autres types de microorganismes et notamment les bactéries qui sont généralement les premières à coloniser les surfaces mais n'ont pas d'impact sur le taux de recouvrement puisque ne présentant pas de coloration verte. La colonisation par les bactéries est ici supposée sans effet sur la rugosité de la surface et donc sur les points d'accrochage. Cette hypothèse est appuyée par des mesures de rugosité qui ont été réalisées sur des échantillons avant et après 8 jours d'immersion dans un milieu de culture similaire à celui de l'essai accéléré. Les résultats n'ont en effet montré aucune évolution significative des paramètres de rugosité dont la densité de pics S_{ds} .

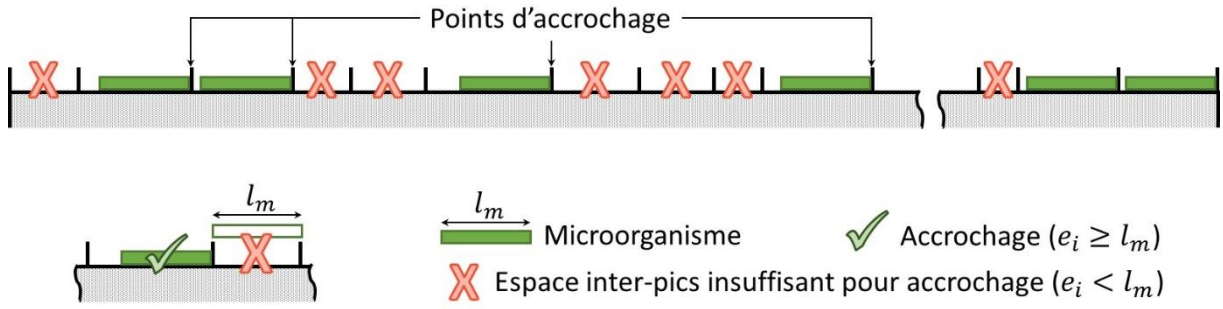


Figure IV.18 : schéma explicatif de la notion de points d'accrochage.

L'objectif est par la suite de déterminer la densité en points d'accrochage de la surface (ou du profil) afin d'essayer de la corrélérer à la colonisation et donc la bioréceptivité.

La densité en points d'accrochage d'un profil (2D) est un paramètre de rugosité introduit dans cette étude et défini comme étant le rapport entre le nombre total de points d'accrochage du profil étudié et la longueur de celui-ci. Elle est notée D_{pa} :

$$D_{pa} = \frac{nbr_{points\ d'accrochage}}{L} \quad (IV.13)$$

Le nombre de points d'accrochage sur le profil est déterminé grâce à l'expression suivante :

$$nbr_{points\ d'accrochage} = n \cdot \bar{f} \quad (IV.14)$$

où \bar{f} est la fraction de pics représentant un point d'accrochage parmi l'ensemble des n pics du profil. Elle représente alors également la fraction des espaces inter-pics e_i supérieurs à l_m et permettant donc un accrochage à leurs pics limitants. \bar{f} est donc fonction de la taille l_m du microorganisme en question, ce qui est donc également le cas pour D_{pa} .

La répartition des espaces inter-pics e_i étant assumée suivre une loi normale $E \sim \mathcal{N}\left(\frac{1}{R_{ds}}, \frac{1}{c_\sigma R_{ds}}\right)$, et étant donné l'équation IV.10, la fraction \bar{f} est donnée par :

$$\bar{f}_{R_{ds}}(l_m) = \mathbb{P}(E > l_m) = 1 - \mathbb{P}(E \leq l_m) = \frac{1}{2} \left(1 - \operatorname{erf} \left(c_\sigma \frac{R_{ds} \cdot l_m - 1}{\sqrt{2}} \right) \right) \quad (IV.15)$$

Cette expression (IV.15), combinée aux équations IV.5, IV.13 et IV.14 permet enfin d'exprimer la densité en points d'accrochage comme suit :

$$D_{pa}^{l_m}(R_{ds}) = \frac{n \cdot \bar{f}_{R_{ds}}(l_m)}{L} = \frac{R_{ds}}{2} \left(1 - \operatorname{erf} \left(c_\sigma(R_{ds}) \frac{R_{ds} \cdot l_m - 1}{\sqrt{2}} \right) \right) \quad (IV.16)$$

Cette densité est donc fonction de R_{ds} et de l_m . R_{ds} est un paramètre obtenu expérimentalement dans cette thèse alors que l_m est considéré comme paramètre d'ajustement du modèle, ce qui justifie la notation $D_{pa}^{l_m}(R_{ds})$.

L'allure de l'évolution de D_{pa} en fonction de R_{ds} est représentée ci-dessous (Figure IV.19) pour une taille d'organismes $l_m = 20\mu\text{m}$ à titre d'illustration. Pour la répartition normale des largeurs qui est ici adoptée, la densité en points d'accrochage est égale à la densité en pics sur une première partie de la courbe. La densité en pics étant faible sur ce premier domaine, tous les espaces entre les pics sont assez larges pour accueillir des microorganismes et l'ensemble des pics représente donc des points d'accrochage. Quand R_{ds} s'approche de $1/l_m$, point pour lequel la moyenne des espaces est égale à la taille des microorganismes, la taille de plus en plus d'espaces devient insuffisante pour accueillir des microorganismes donnant un nombre de points d'accrochage de plus en plus inférieur au nombre de pics. Après avoir atteint un pic (situé avant $1/l_m$), la densité en point d'accrochage commence donc à décroître avec R_{ds} pour s'annuler à partir d'un seuil supérieur à $1/l_m$.

C'est cette décroissance de D_{pa} avec R_{ds} qui permettra d'expliquer par la suite l'évolution observée de la colonisation avec la densité en pics (Figure IV.15). Cette décroissance est due à la dispersion des largeurs entre pics prise en compte pour la distribution normale. En l'absence d'une telle dispersion, le cas des largeurs uniformes ne présente pas une telle phase (Figure IV.19) : D_{pa} est égal à R_{ds} tant que R_{ds} est inférieur à $1/l_m$ et chute, se stabilisant à zéro dès que R_{ds} dépasse ce seuil.

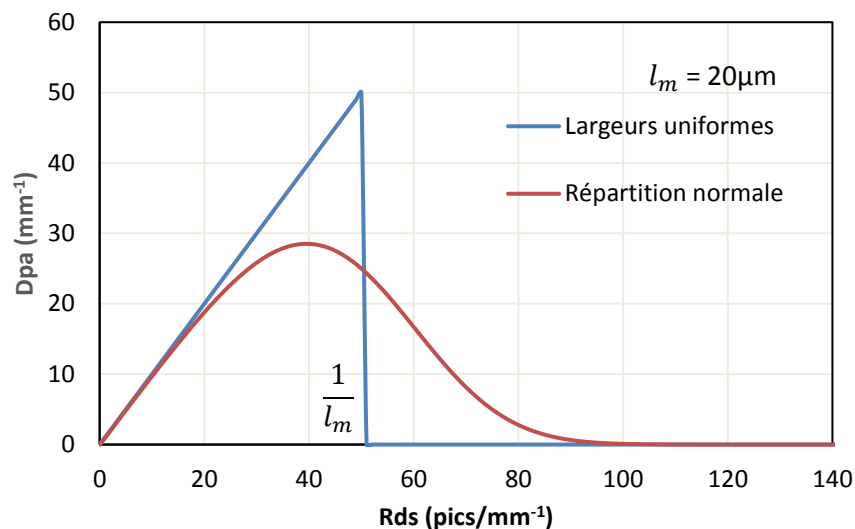


Figure IV.19 : évolution de D_{pa} en fonction de R_{ds} pour $l_m = 20\mu\text{m}$.

2.2.2 Relation entre colonisation et densité en points d'accrochage

L'objectif de cette partie est de corréliser la colonisation de la surface à sa densité en points d'accrochage. Selon la définition et les hypothèses faites sur les points d'accrochage, il semble naturel de supposer que la vitesse d'accrochage des microorganismes sur la surface est proportionnelle à sa densité en points d'accrochage. Il faut néanmoins rappeler que la colonisation est due non seulement à l'accrochage mais également à la croissance des colonies. La vitesse de croissance est ici supposée la même pour toutes les formulations. Cette hypothèse étant justifiée par :

- Le faible impact que devrait avoir la géométrie de la rugosité sur la vitesse de croissance.
- Le pH de surface, qui est un paramètre déterminant dans la croissance, et qui varie relativement peu d'une formulation à l'autre. Les pH initiaux varient en effet entre 9,3 et 10,6 (écart-type de 0,3). En écartant les formulations qui dans un premier temps ne seront pas étudiées par le modèle (I-3 et CAC), la variation est même plus faible (de 10,1 et 10,6 – écart-type de 0,16). Par ailleurs, les différents pH s'équilibrent au fil du temps avec leur milieu environnant commun et ne représentent plus un paramètre significativement distinctif entre les échantillons. L'étude de l'influence du pH sur la colonisation présentée plus loin dans ce chapitre (§ IV.4) confortera davantage l'hypothèse sur les vitesses égales de croissance.

Prenant en compte cette hypothèse, la colonisation, mesurée ici par le taux de recouvrement $R(t)$ de la surface à un temps t donné, augmente avec la vitesse d'accrochage et donc avec la densité en points d'accrochage D_{pa} de la surface. Dans cette partie, $R(t)$ est supposé proportionnel à D_{pa} ce qui suggère qu'il est proportionnel à la vitesse d'accrochage. Ceci se traduit par la relation :

$$R(t) = K_0(t) \cdot D_{pa} \quad (IV.17)$$

où K_0 est une fonction ne dépendant que du temps (homogène à une longueur, en μm). Cette relation s'écrit comme suit en remplaçant D_{pa} par son expression (équation IV.16) :

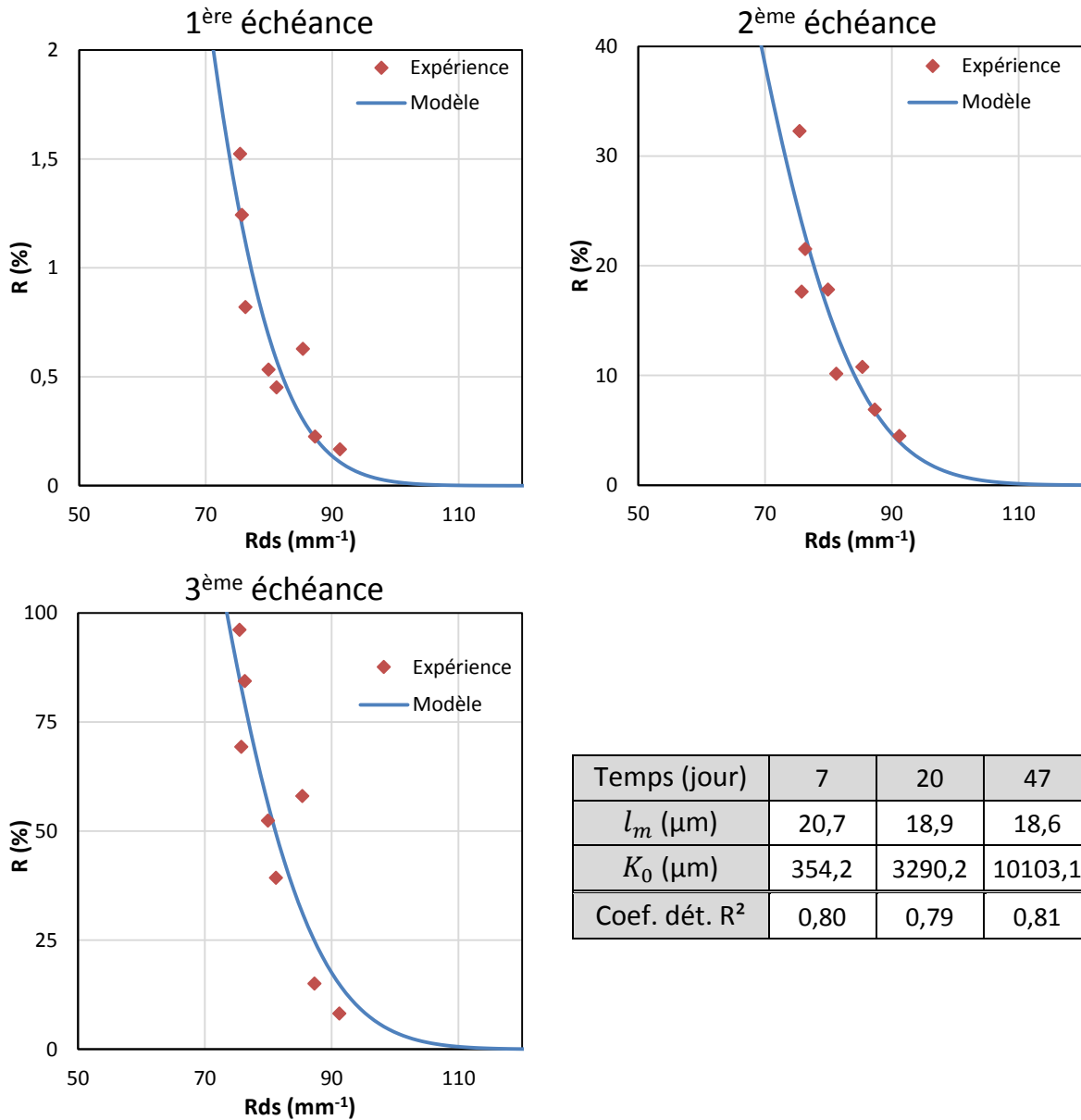
$$R^{l_m}(R_{ds}, t) = K_0(t) \frac{R_{ds}}{2} \left(1 - \operatorname{erf} \left(c_\sigma \frac{R_{ds} \cdot l_m - 1}{\sqrt{2}} \right) \right) \quad (IV.18)$$

Pour vérifier la pertinence de l'hypothèse, cette expression est ajustée aux données expérimentales de l'essai de biocolonisation accélérée aux trois premières échéances de mesure (Figure IV.15). Comme annoncé auparavant, l'étude ne prend en compte, dans un premier temps, que les huit formulations montrant une tendance commune (I-4, I-5, CEM III et CEM V). La superposition du modèle ajusté aux données expérimentales des trois échéances étudiées est présentée ci-dessous (Figure IV.20). Les paramètres d'ajustement obtenus ainsi que les coefficients de détermination sont reportés dans un tableau sur la même figure. La qualité de l'ajustement est satisfaisante et équivalente pour les trois échéances.

La taille des microorganismes obtenue par ajustement est très proche pour les différentes échéances (entre 18,6 et 20,7 μm : écart-type de 1,1 μm). La taille moyenne de 19,4 μm est satisfaisante puisqu'elle se situe dans l'ordre de grandeur des tailles des microorganismes étudiés (micro-algues). Cela correspond également à l'ordre de grandeur des microorganismes observés au MEB sur des pâtes cimentaires colonisées.

Ces résultats montrent que la proportionnalité entre taux de recouvrement et densité en points d'accrochage (équation IV.17) est une hypothèse plausible qui permet notamment de

décrire l'évolution de la colonisation avec la densité de pics de manière satisfaisante pour les points expérimentaux considérés.



Temps (jour)	7	20	47
l_m (μm)	20,7	18,9	18,6
K_0 (μm)	354,2	3290,2	10103,1
Coef. dét. R^2	0,80	0,79	0,81

Figure IV.20 : taux de recouvrement en fonction de la densité en pics. Données expérimentales et ajustement du modèle simplifié aux trois échéances de mesure. Les paramètres d'ajustement sont reportés dans le tableau.

Cependant, le modèle adopté prévoit des taux de recouvrement dépassant les 100% (Figure IV.21). Le taux maximum prédit par le modèle augmente en effet avec le temps : il est d'environ 10% à la première échéance, 100% à la deuxième et environ 310% à la troisième. Ce comportement est dû à l'hypothèse de proportionnalité : si un échantillon 1 de densité en points d'accrochage D_{pa_1} est recouvert par exemple à 60% (mesure expérimentale), l'hypothèse de proportionnalité fait que le modèle prévoit un recouvrement de 180% pour un échantillon 2, de densité $D_{pa_2} = 3 \times D_{pa_1}$. Ce modèle ne contient par construction aucune limitation au taux de recouvrement, qui ne peut par définition pas dépasser les 100%.

Une correction de ce modèle est proposée dans la partie suivante en se basant sur l'expression du modèle cinétique auparavant présenté (Tran-Avrami) [71]. Ce dernier présente l'avantage de limiter par construction le taux de recouvrement à 100% et d'introduire la vitesse d'accrochage qui est directement liée à la densité en point d'accrochage.

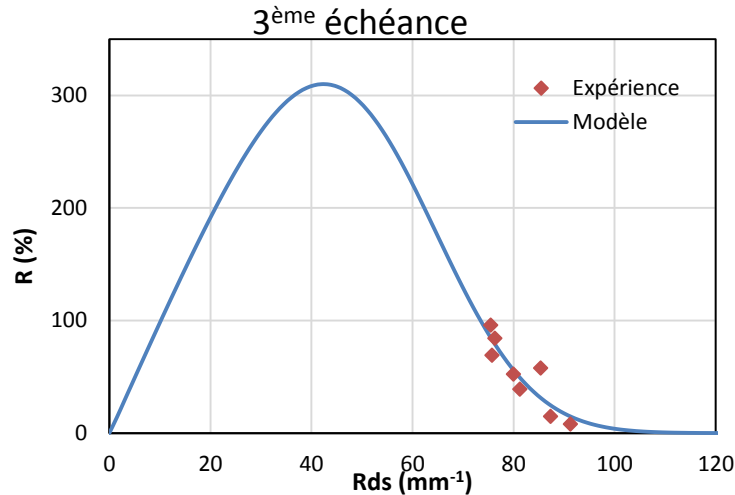


Figure IV.21 : taux de recouvrement en fonction de la densité en pics. Données expérimentales et ajustement du modèle simplifié à la troisième échéance de mesure.

2.2.3 Correction au modèle simplifié – Utilisation du modèle cinétique

L'expression du modèle cinétique (Tran-Avrami) [71] est ici rappelée (équation I.21, p 50) :

$$R(t) = 1 - e^{-K(t-t_l)^n}$$

Avec $K = Ak_g k_c^2$ (équation I.23)

Cela permet d'exprimer la constante de vitesse d'accrochage k_g comme suit :

$$k_g = \frac{-\ln(1 - R)}{Ak_c^2(t - t_l)^n} \quad (IV.19)$$

Comme énoncé auparavant (§ IV.2.2.2, page 171), cette constante (et ainsi la vitesse d'accrochage) peut être supposée proportionnelle à la densité en points d'accrochage des surfaces telles qu'elles sont définies. Cela se traduit par la relation :

$$k_g = k_1 \cdot D_{pa} \quad (IV.20)$$

où k_1 est la constante de proportionnalité. En combinant les deux dernières équations (IV.19 et IV.20), il est possible de déduire la relation reliant le taux de recouvrement à la densité en points d'accrochage :

$$\ln\left(\frac{1}{1 - R}\right) = K_1(t) \cdot D_{pa} \quad (IV.21)$$

où K_1 est une fonction du temps qui est la même pour toutes les formulations étudiées et qui est définie comme suit :

$$K_1(t) = k_1 A k_c^2 (t - t_l)^n \quad (IV.22)$$

L'équation globale décrivant le modèle simplifié corrigé s'écrit donc comme suit en remplaçant D_{pa} par son expression (équation IV.16) :

$$\ln\left(\frac{1}{1 - R^{l_m}(R_{ds}, t)}\right) = K_1(t) \frac{R_{ds}}{2} \left(1 - \operatorname{erf}\left(c_\sigma \frac{R_{ds} \cdot l_m - 1}{\sqrt{2}}\right)\right) \quad (IV.23)$$

La superposition du modèle corrigé ajusté aux données expérimentales des trois échéances étudiées est présentée ci-dessous (Figure IV.22). Les paramètres d'ajustement obtenus ainsi que les coefficients de détermination sont reportés dans un tableau sur la même figure.

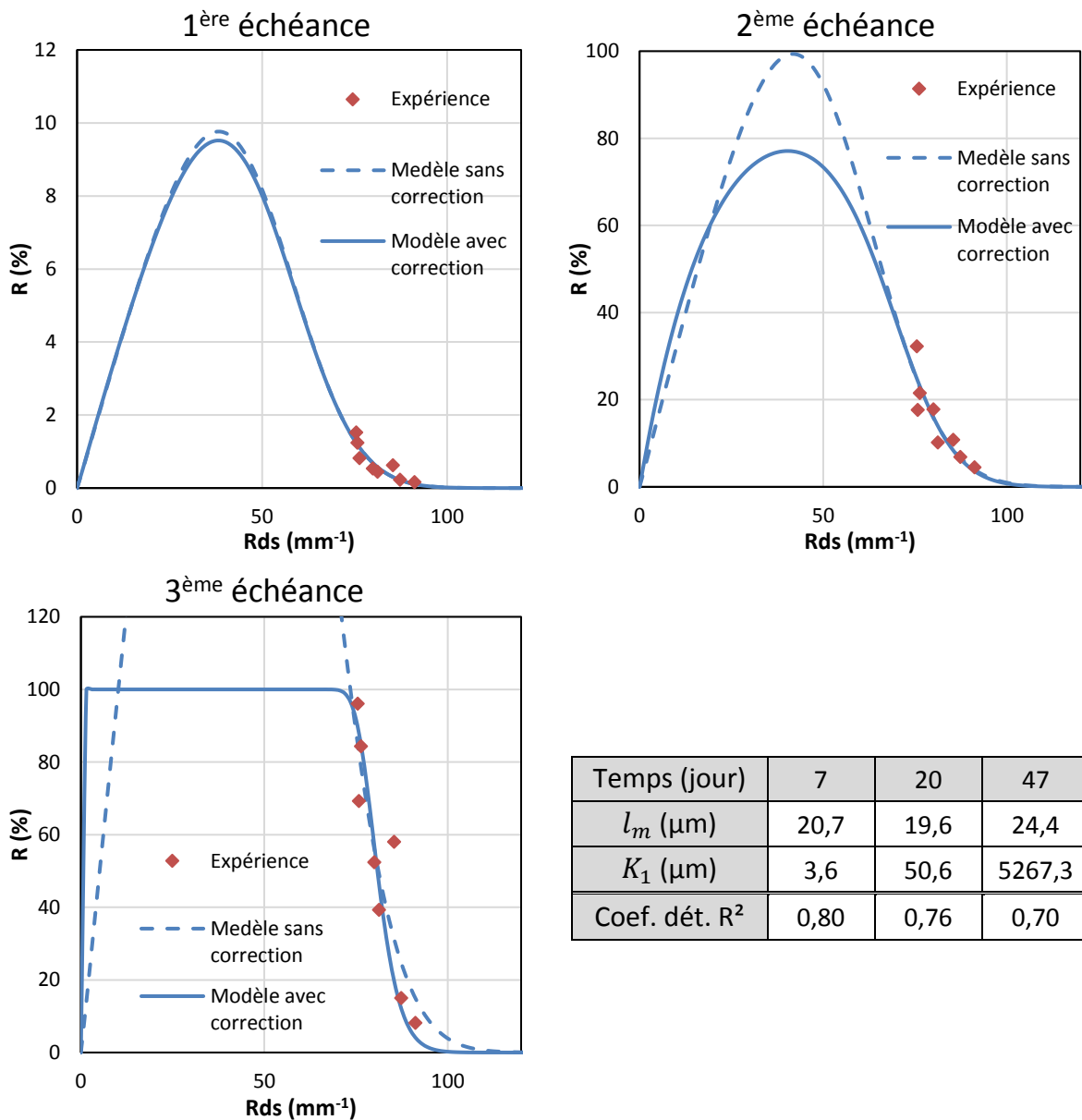


Figure IV.22 : taux de recouvrement en fonction de la densité en pics. Données expérimentales et ajustement du modèle simplifié corrigé aux trois échéances de mesure. Les paramètres d'ajustement sont reportés dans le tableau.

Le premier constat visible (Figure IV.22) est que le premier objectif de la correction est atteint : les taux de recouvrements prédits par le modèle ne dépassent plus les 100%. Pour la première échéance où les taux de recouvrement mesurés sont très faibles, l'écart du modèle corrigé par rapport au modèle sans correction est très faible et n'intervient qu'au niveau du pic de recouvrement. Pour la deuxième échéance, cet écart est plus prononcé mais n'est important qu'au niveau du pic qui s'aplatit et n'atteint pas les 100%. Sur la plage couverte par les données expérimentales, située au pied du pic, les deux modèles conduisent à des résultats quasiment identiques. Pour la troisième échéance, le pic se transforme en un palier avec un recouvrement saturé à 100% et le pied du pic est légèrement modifié. Ces observations sont en cohérence avec les coefficients de corrélation. En effet, ces coefficients ne changent pas de beaucoup aux deux premières échéances, mais la troisième échéance marque une baisse de 0,81 à 0,70 avec le modèle corrigé. Cette baisse ne traduit cependant pas une baisse considérable de la qualité de l'ajustement. La courbe de la 3^{ème} échéance (Figure IV.22) montre que le modèle corrigé décrit mieux la majorité des points expérimentaux. La baisse du coefficient de détermination est imputée en réalité à un seul point qui se trouve très à l'écart du modèle théorique et pèse beaucoup dans le calcul du coefficient.

Ces observations sur l'écart entre les deux modèles (avec et sans correction) s'expliquent bien par l'allure de la fonction $R \rightarrow \ln\left(\frac{1}{1-R}\right)$ (Figure IV.23). En effet, pour les petites valeurs de R , $\ln\left(\frac{1}{1-R}\right)$ est approximativement proportionnel à R : en s'arrêtant à 33% (0,33) qui est le recouvrement maximal première et deuxième échéance confondues, $\ln\left(\frac{1}{1-R}\right)$ est très bien approché par $1,15 \times R$ (Figure IV.23). L'hypothèse de proportionnalité du modèle corrigé (équation IV.21) est donc équivalente à celle du modèle sans correction (équation IV.17) et les deux modèles sont donc presque équivalents sur la plage des données expérimentales. La troisième échéance présentant des taux de recouvrement très élevés : $\ln\left(\frac{1}{1-R}\right)$ ne peut plus être approché par une fonction linéaire de R (Figure IV.23), ce qui explique l'écart plus prononcé entre les deux modèles qui ne sont plus équivalents pour cette échéance.

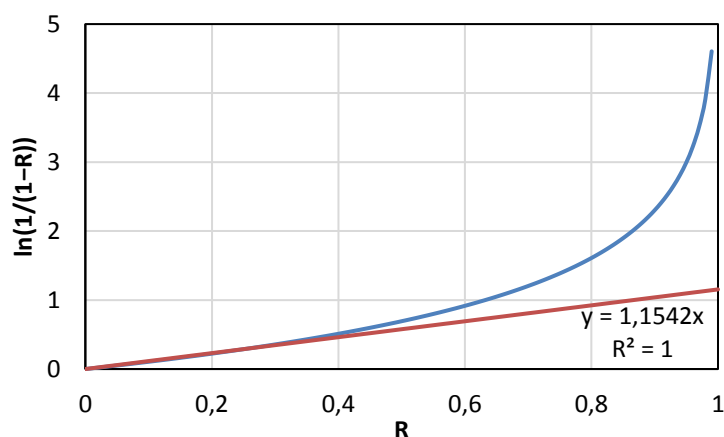


Figure IV.23 : représentation de la fonction $R \rightarrow \ln\left(\frac{1}{1-R}\right)$.

Les différences induites par la correction se répercutent aussi de la même manière sur la taille des microorganismes l_m obtenue par ajustement : aucun écart n'est enregistré à la première échéance, un faible écart apparaît à la deuxième échéance (de 18,9 à 19,6 μm) et celui-ci se manifeste plus clairement à la troisième échéance (de 18,6 à 24,4 μm). Les tailles correspondant aux deux premières échéances sont proches (20,7 à 19,6 μm) et celle déduite de la troisième est légèrement plus écartée (24,4 μm). Toutes les tailles restent néanmoins du même ordre de grandeur (21,6 μm en moyenne) qui est le même que celui du modèle sans correction (19,4 μm en moyenne).

Les constantes de proportionnalité K_0 et K_1 ne sont pas équivalentes par construction et donc pas comparables. En effet l'une décrit une proportionnalité vis-à-vis de R tandis que la deuxième décrit une proportionnalité par rapport à $\ln\left(\frac{1}{1-R}\right)$.

D'un point de vue cinétique, en utilisant les paramètres du chapitre III (§ III.4.2, page 135) ($n = 4, t_l = 0$), l'expression de K_1 (équation IV.22) s'écrit comme suit :

$$K_1(t) = \frac{k_1 \cdot k_c^2}{12} \cdot t^4 \quad (\text{IV.24})$$

K_1 devrait donc être proportionnelle à t^4 puisque k_1 et k_c sont des constantes indépendantes du temps.

Afin d'examiner si cette relation est vérifiée, K_1 est représenté en fonction de t^4 (Figure IV.24) pour les trois échéances de mesures (la figure de droite est la même, à l'échelle logarithmique pour une meilleure visibilité).

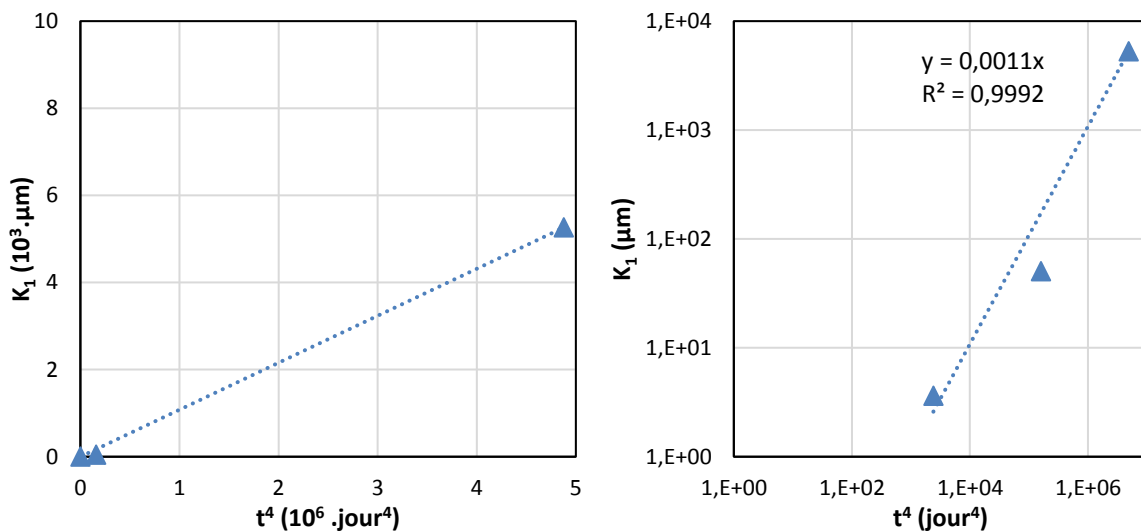


Figure IV.24 : évolution de K_1 avec le temps (échelle logarithmique à droite).

La régression linéaire entre K_1 et t^4 est satisfaisante ($R^2 = 0,99$) mais le nombre de temps de mesure (trois) est cependant très faible pour bien juger la qualité de cette régression. Il est néanmoins bien vérifié que K_1 est une fonction croissante de t .

Il convient de rappeler que dans le cadre de ce modèle simplifié, tous les microorganismes présents dans le milieu, et donc susceptibles d'adhérer à la surface, sont supposés avoir une même taille l_m . Cependant, ceci ne devrait pas être vérifié pour l'essai de biocolonisation réalisé au cours de cette thèse et encore moins dans les milieux naturels. En effet, dans ces deux cas, plusieurs espèces de tailles différentes peuvent être présentes dans le milieu et cela s'ajoute à une taille variable pour une même espèce. Les images MEB présentées au chapitre III (page 120) montrent en effet des tailles légèrement dispersées malgré la morphologie similaire des organismes.

Le recours à la taille minimale l_m^{min} des microorganismes permettrait d'évaluer correctement l'ensemble des points d'accrochage potentiels mais la construction du modèle ferait que tous les microorganismes phototrophes présents dans le milieu soient considérés de la même manière, quel que soit leur taille. Les points d'accrochage étant définis par rapport à la taille minimale l_m^{min} , l'hypothèse de proportionnalité entre leur densité et le taux de recouvrement R (ou $\ln\left(\frac{1}{1-R}\right)$ pour le modèle corrigé) suppose qu'ils représentent tous la même probabilité d'être colonisés (d'accrocher un microorganisme) indépendamment de leur espace inter-pics associé. Cela revient à dire qu'un pic p_i a la même chance d'être colonisé qu'un pic p_j dont l'espace associé est plus petit ($e_i > e_j$) du moment que e_i et e_j sont plus grands que l_m^{min} . Cela reviendrait en réalité à considérer que tous les organismes ont cette même taille l_m^{min} . Or, avec l'existence d'organismes de taille $l_m > l_m^{min}$ et tels que $e_i > l_m > e_j$, p_i devrait avoir plus de chance d'être colonisé que p_j puisqu'il y a plus de microorganismes susceptibles de s'y accrocher. Cet aspect lié à la distribution en taille des microorganismes est pris en compte dans le modèle généralisé.

2.3 Modèle généralisé

Afin de prendre en compte la distribution en taille des microorganismes, celle-ci est décrite par une fonction de distribution $\Phi^{l_m}(x) = \mathbb{P}(l_m \leq x)$. Cette distribution est supposée invariante au cours du temps. La distribution de la taille des espaces inter-pics est toujours décrite par la loi normale représentée ici par sa densité de probabilité :

$$\varphi_{R_{ds}}^e(x) = \frac{c_\sigma R_{ds}}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{c_\sigma^2}{2}(R_{ds} \cdot x - 1)^2} \quad (IV.25)$$

La fraction des pics ayant des espaces compris entre x et $x - dx$ est donnée par $\varphi_{R_{ds}}^e(x)dx$. Pour chaque pic, la probabilité qu'il soit colonisé dans un intervalle de temps $[t, t + dt]$ est proportionnelle à la probabilité qu'il rencontre un microorganisme de taille $l_m \leq x$ elle-même proportionnelle à la fraction de ces microorganismes dans le milieu environnant soit $\Phi^{l_m}(x)$.

Le nombre de pics colonisés dans l'intervalle de temps $[t, t + dt]$ par unité de longueur et avec $e_i \in [x - dx, x]$ est donc donné par :

$$Cste \cdot \frac{n}{L} \cdot \Phi^{lm}(x) \cdot \varphi^e_{R_{ds}}(x) \cdot dx \cdot dt \quad (IV.26)$$

Et le nombre total de pics colonisés dans cet intervalle de temps par unité de longueur se détermine ainsi :

$$\begin{aligned} Cste \cdot \frac{n}{L} \cdot \int_0^{+\infty} \Phi^{lm}(x) \cdot \varphi^e_{R_{ds}}(x) \cdot dx \cdot dt \\ = Cste \cdot \frac{c_{\sigma} R_{ds}^2}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{+\infty} \Phi^{lm}(x) \cdot e^{-\frac{c_{\sigma}^2}{2}(R_{ds} \cdot x - 1)^2} \cdot dx \cdot dt \end{aligned} \quad (IV.27)$$

Il s'agit du nombre de colonies apparaissant à la surface dans une unité de temps par unité de longueur défini par le modèle cinétique comme suit (équation I.19, page 49) :

$$dy = k_g(t - t_l)^q \cdot dt \quad (IV.28)$$

Cette égalité peut donc s'écrire ainsi :

$$k_g(t - t_l)^q = Cste \cdot \frac{c_{\sigma} R_{ds}^2}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{+\infty} \Phi^{lm}(x) \cdot e^{-\frac{c_{\sigma}^2}{2}(R_{ds} \cdot x - 1)^2} \cdot dx \quad (IV.29)$$

La géométrie de la surface et la distribution en taille des microorganismes étant supposées invariants dans le temps, le seul facteur dépendant du temps dans le terme de droite de l'égalité est $Cste(t)$. k_g n'étant pas non plus dépendant du temps, $Cste(t)$ peut s'exprimer comme suit :

$$Cste(t) = k_2(t - t_l)^q \quad (IV.30)$$

Ce qui permet de simplifier l'équation IV.29 :

$$k_g = k_2 \cdot \frac{c_{\sigma} R_{ds}^2}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{+\infty} \Phi^{lm}(x) \cdot e^{-\frac{c_{\sigma}^2}{2}(R_{ds} \cdot x - 1)^2} \cdot dx \quad (IV.31)$$

Le deuxième modèle est ainsi décrit par l'équation suivante obtenue grâce à la combinaison de l'équation IV.31 et de l'équation IV.19 provenant du modèle cinétique comme cela a été le cas pour le modèle simplifié corrigé :

$$\ln\left(\frac{1}{1-R}\right) = K_2(t) \cdot \frac{c_{\sigma} R_{ds}^2}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{+\infty} \Phi^{lm}(x) \cdot e^{-\frac{c_{\sigma}^2}{2}(R_{ds} \cdot x - 1)^2} \cdot dx \quad (IV.32)$$

Quelques cas particuliers de distribution de taille des microorganismes sont par la suite présentés afin d'illustrer ce deuxième modèle.

➤ *Taille unique*

Cela correspond au cas où tous les microorganismes sont de la même taille (notée l_m). La fonction de répartition Φ^{l_m} s'exprime ainsi :

$$\Phi^{l_m}(x) = \begin{cases} 0, & x < l_m \\ 1, & x \geq l_m \end{cases} \quad (\text{IV.33})$$

Le calcul montre que ce cas est équivalent au modèle simplifié corrigé avec K_2 (équation IV.32) qui est équivalent à K_1 (équation IV.21). Cela confirme que ce modèle est bien une généralisation du modèle simplifié et que ce dernier est un cas particulier correspondant à une taille unique des microorganismes en présence.

➤ *Deux tailles distinctes*

Ce cas traite la distribution entre deux tailles différentes ($l_{m1} < l_{m2}$) de l'ensemble des microorganismes. La fraction des microorganismes ayant la taille la plus petite (l_{m1}) est notée p . La fonction de répartition $\Phi^{l_{m1}, l_{m2}}$ s'exprime ainsi :

$$\Phi^{l_{m1}, l_{m2}}(x) = \begin{cases} 0, & x < l_{m1} \\ p, & l_{m1} \leq x < l_{m2} \\ 1, & x \geq l_{m2} \end{cases} \quad (\text{IV.34})$$

Ce cas s'apparente à une somme pondérée de deux cas de tailles uniques l_{m1} et l_{m2} en raison de la linéarité de l'intégrale (équation IV.32) et puisque la fonction de répartition $\Phi^{l_{m1}, l_{m2}}$ est une somme pondérée des deux fonctions de répartition correspondantes aux deux tailles uniques :

$$\Phi^{l_{m1}, l_{m2}}(x) = p \cdot \Phi^{l_{m1}}(x) + (1 - p) \cdot \Phi^{l_{m2}}(x) \quad (\text{IV.35})$$

La somme s'opère sur $\ln\left(\frac{1}{1-R}\right)$ et non sur le taux de recouvrement R (équation IV.32). Un exemple théorique est représenté ci-dessous (Figure IV.25). Il est obtenu avec une grande taille $l_{m2} = 19,6\mu\text{m}$ (résultat de l'ajustement du modèle simplifié à la deuxième échéance) et une petite taille $l_{m1} = 4\mu\text{m}$, avec une faible fraction $p = 0,05$ pour cette dernière.

Ce modèle prévoit qu'avec une telle répartition des tailles des microorganismes, il est possible d'observer une nouvelle croissance du recouvrement de la surface avec la densité de pics après une première chute qui a jusque-là été observée (entre environ 40 et 100 mm^{-1} en R_{dS} dans ce cas) (Figure IV.25). Cette croissance, donnant suite à un nouveau sommet suivie d'une décroissance, est due à la présence des microorganismes de petite taille (4 μm). Le deuxième sommet est en effet proche de la densité de pics pour laquelle la largeur moyenne des espaces est équivalente à cette taille des microorganismes ($R_{dS} = 250\text{mm}^{-1}$).

Ce type d'allure présente un intérêt particulier pour cette étude. En effet, il peut être identifié en première approche au tracé du recouvrement en fonction de la densité de pics des douze formulations de pâtes cimentaires (Figure IV.15). Les quatre formulations jusque-là écartées de l'étude présentent en effet un regain de colonisation à des densités de pics élevées après la baisse enregistrée sur les huit premières formulations.

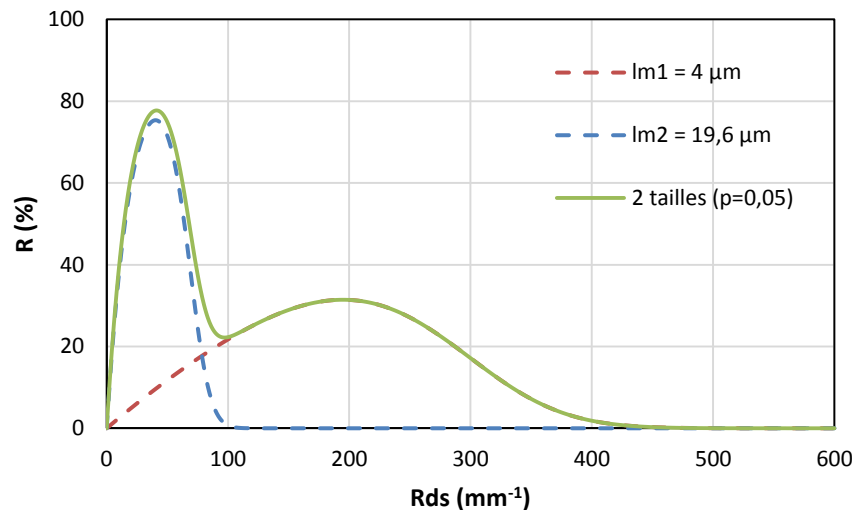


Figure IV.25 : exemple théorique du modèle à deux tailles.

En développant ce point, il s'avère cependant qu'il n'est pas possible d'expliquer avec ce modèle à deux tailles une reprise aussi importante de la colonisation entre des densités de pics aussi proches. Par exemple (Figure IV.25), le taux de recouvrement ne baisse pas en deçà de 30%, alors qu'il est d'environ 4,5% pour la formulation I-4 à la deuxième échéance. Pour que le modèle enregistre une baisse aussi importante, la taille des petits microorganismes doit être très petite avec une fraction très faible. Cela engendre en contrepartie une ré-augmentation très lente du recouvrement (avec la densité de pics) et celui-ci n'augmente significativement qu'à des densités de pics très élevées et très supérieures à celles des quatre formulations.

Par ailleurs, l'observation des microorganismes colonisateurs par MEB n'a pas montré la présence de tailles particulièrement petites par rapport à l'ensemble.

➤ *Distribution normale*

Dans ce cas, les microorganismes phototrophes présents dans le milieu sont supposés avoir des tailles dont la distribution suit une loi normale de moyenne μ_{l_m} et d'écart type σ_{l_m} . La fonction de répartition est donc donnée par l'expression suivante :

$$\Phi^{\mu_{l_m}, \sigma_{l_m}}(x) = \frac{1}{2} \left(1 + \operatorname{erf} \left(\frac{x - \mu_{l_m}}{\sigma_{l_m} \sqrt{2}} \right) \right) \quad (\text{IV.36})$$

Ce type de distribution est à priori le plus réaliste et cela semble être confirmé par les observations au MEB d'échantillons colonisés (Chapitre III). Les mesures de tailles à partir de ces observations d'un échantillon de 92 microorganismes³⁶ montrent que la distribution de ces tailles est bien décrite par une loi normale dont la moyenne et l'écart-type sont ceux mesurés sur cet échantillon ($\mu_{l_m} = 22,9 \mu\text{m}$; $\sigma_{l_m} = 2,9 \mu\text{m}$). La fonction de répartition et la

³⁶ Le nombre d'organismes présents et mesurables sur l'ensemble des images MEB.

densité de probabilité de cette loi sont superposées aux données expérimentales mesurées sur l'échantillon (Figure IV.26).

L'allure théorique correspondante à une distribution normale des tailles pour différentes valeurs de l'écart-type est comparée à celle correspondante à une taille unique (écart-type nul) (Figure IV.27). La taille moyenne utilisée pour ce tracé est $\mu_{l_m} = 19,6 \mu\text{m}$ avec $K_2 = 50,6 \mu\text{m}$ (paramètres ajustés du modèle simplifié (taille unique) à la deuxième échéance).

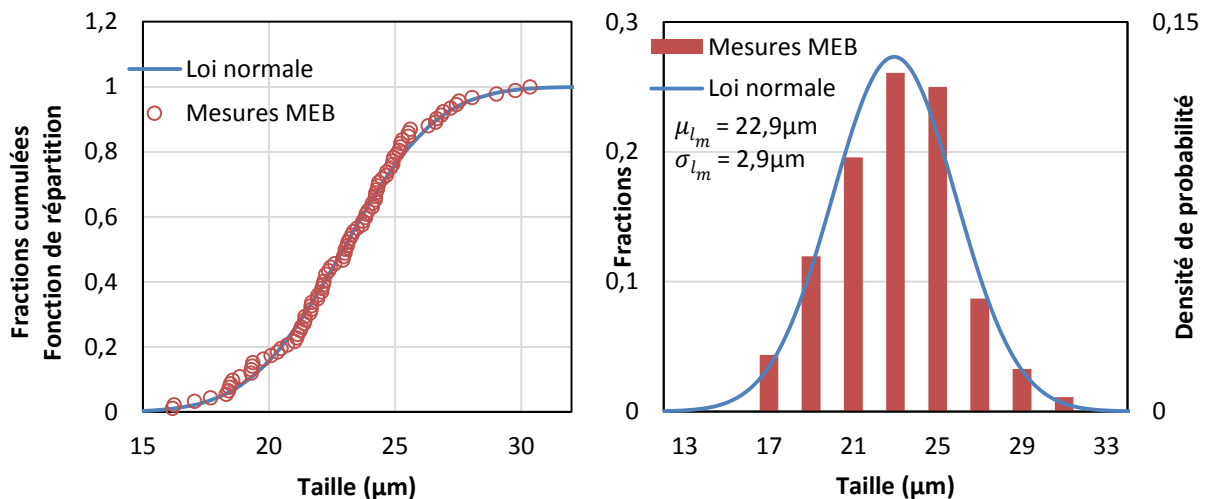


Figure IV.26 : répartition des tailles des microorganismes mesurées par microscopie électronique et superposition à une loi normale ($\mu_{l_m} = 22,9 \mu\text{m}$; $\sigma_{l_m} = 2,9 \mu\text{m}$).

La décroissance du taux de recouvrement avec la densité de pics R_{ds} est de plus en plus faible quand l'écart-type des tailles augmente (Figure IV.27). L'allure correspondant à une distribution normale reste proche de celle d'une taille unique (de même moyenne) tant que l'écart-type reste relativement faible.

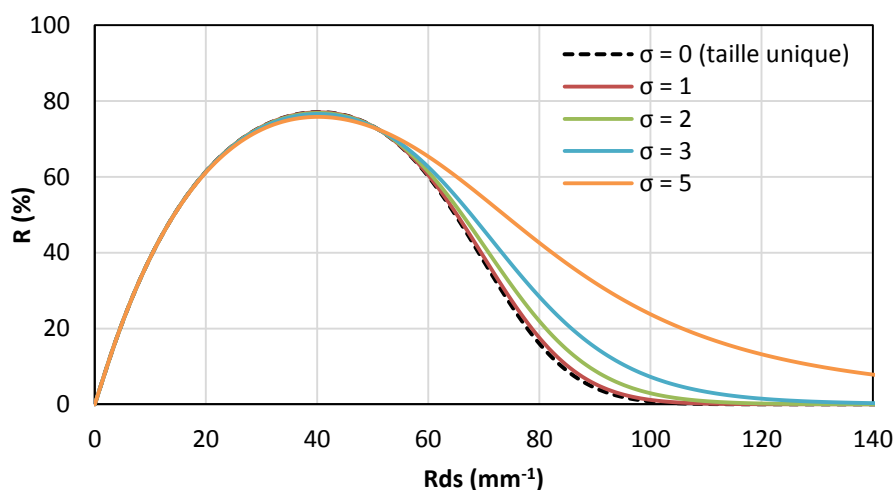


Figure IV.27 : courbes théoriques du taux de recouvrement en fonction de la densité de pics pour une distribution normale des tailles des microorganismes ($\mu_{l_m} = 23,3 \mu\text{m}$; $K_2 = 81,9 \mu\text{m}$).

Le modèle de la taille unique (premier modèle) représente donc une bonne approximation du modèle de la distribution normale quand les microorganismes en suspension dans le milieu présentent des tailles resserrées autour de leur moyenne (peu dispersées). La distribution des tailles mesurée à partir des images MEB montrant une dispersion relativement faible ($\sigma_{l_m} = 2,9 \mu\text{m}$), cela justifie donc l'utilisation de ce modèle dans le cadre de cette étude en première approximation.

Le modèle généralisé avec une distribution normale est ajusté aux données expérimentales de la deuxième échéance (Figure IV.28). Les paramètres d'ajustement sont μ_{l_m} , σ_{l_m} et K_2 et les valeurs obtenues sont reportées ci-dessous (Tableau IV.4). La taille moyenne des microorganismes obtenue ($59 \mu\text{m}$) est supérieure aux valeurs prédites par le modèle simplifié ($19,6 \mu\text{m}$) ainsi qu'aux tailles observées par MEB ($22,9 \mu\text{m}$). L'écart-type est également plus conséquent ($8,9 \mu\text{m}$). En fixant l'un des paramètres définissant la répartition en taille des microorganismes (moyenne ou écart-type) à la valeur mesurée par MEB, le modèle donne tout de même une valeur très proche de la mesure pour l'autre paramètre laissé libre (Tableau IV.4) tout en gardant une qualité de corrélation équivalente au cas où les deux paramètres sont laissés libres ($R^2 = 0,76$ contre $0,77$).

Le nombre limité de points expérimentaux et notamment leur concentration dans un domaine rétréci en termes de densité de pics est à l'origine de ce comportement. Le modèle peut ainsi décrire de la même manière le domaine où se trouvent les points expérimentaux pour des jeux de paramètres très différents et présenter donc des comportements très différents en dehors de ce domaine (Figure IV.28).

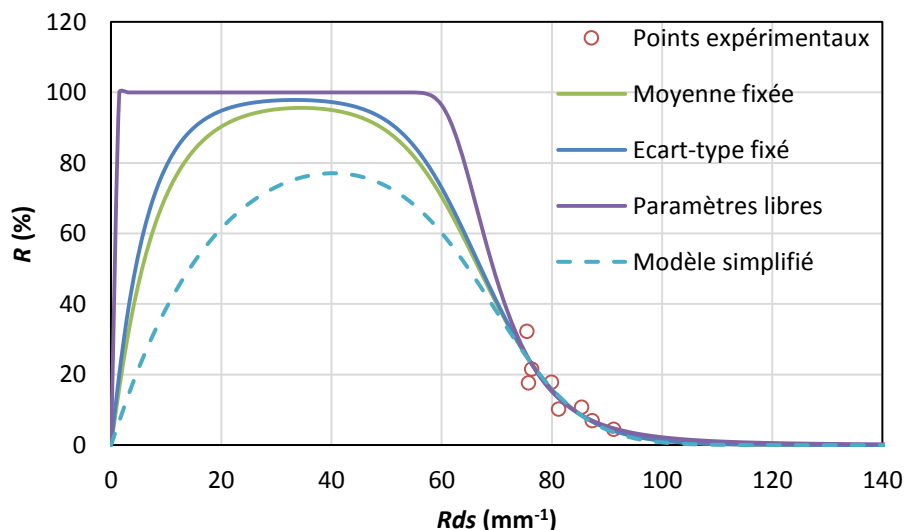


Figure IV.28 : prévisions du modèle de la distribution normale pour le taux de recouvrement à la deuxième échéance à partir de la distribution de tailles obtenue par MEB.

Tableau IV.4 : paramètres d'ajustement du modèle.

	Paramètres libres	μ_{l_m} fixé	σ_{l_m} fixé
K_2 (μm)	1674378,8	127,2	162,4
μ_{l_m} (μm)	59,0	22,9	23,7
σ_{l_m} (μm)	8,9	2,6	2,9
Coef. dét. R^2	0,77	0,76	0,76

Le passage d'une surface à un profil (modèle 2D) est également à questionner. Cette simplification présente inéluctablement des limites puisqu'elle ne prend pas en compte des paramètres comme l'orientation des organismes et leurs différentes dimensions. Même si les cas de surface et de profil présentent des équivalences, le passage de l'un à l'autre devrait s'accompagner de quelques ajustements, comme sur la taille des microorganismes. La taille obtenue à partir du modèle 2D ne présente probablement pas la taille au sens de l'observation au MEB ce qui justifierait probablement l'écart entre les deux. L'ordre de grandeur ne change cependant pas complètement.

Malgré ces problématiques, ce modèle permet tout de même d'expliquer l'allure de l'évolution de la colonisation avec la densité de pics S_{ds} et confirme le rôle dominant de ce paramètre dans le domaine exploré.

2.4 Interprétation des formulations écartées

Les formulations à base de ciment CAC ainsi que la formulation I-3 ont été jusque-là écartées de l'étude par le modèle proposé. Ces quatre formulations présentent en effet un écart de comportement par rapport aux huit autres qui n'est pas expliqué par ce modèle tel qu'il est présenté (Figure IV.29).

Cette partie est dédiée à l'interprétation de cet écart par le biais de plusieurs hypothèses qui permettent d'expliquer les différences de comportement observées pour les quatre formulations sans remettre en cause la validité du modèle vérifiée sur les autres formulations.

Il convient de rappeler dans ce contexte que la présence de microorganismes phototrophes de petite taille a déjà été évoquée (dans le cadre du modèle à deux tailles) et rejetée comme possible hypothèse expliquant le comportement des quatre formulations. Celle-ci n'est donc pas présentée dans cette partie.

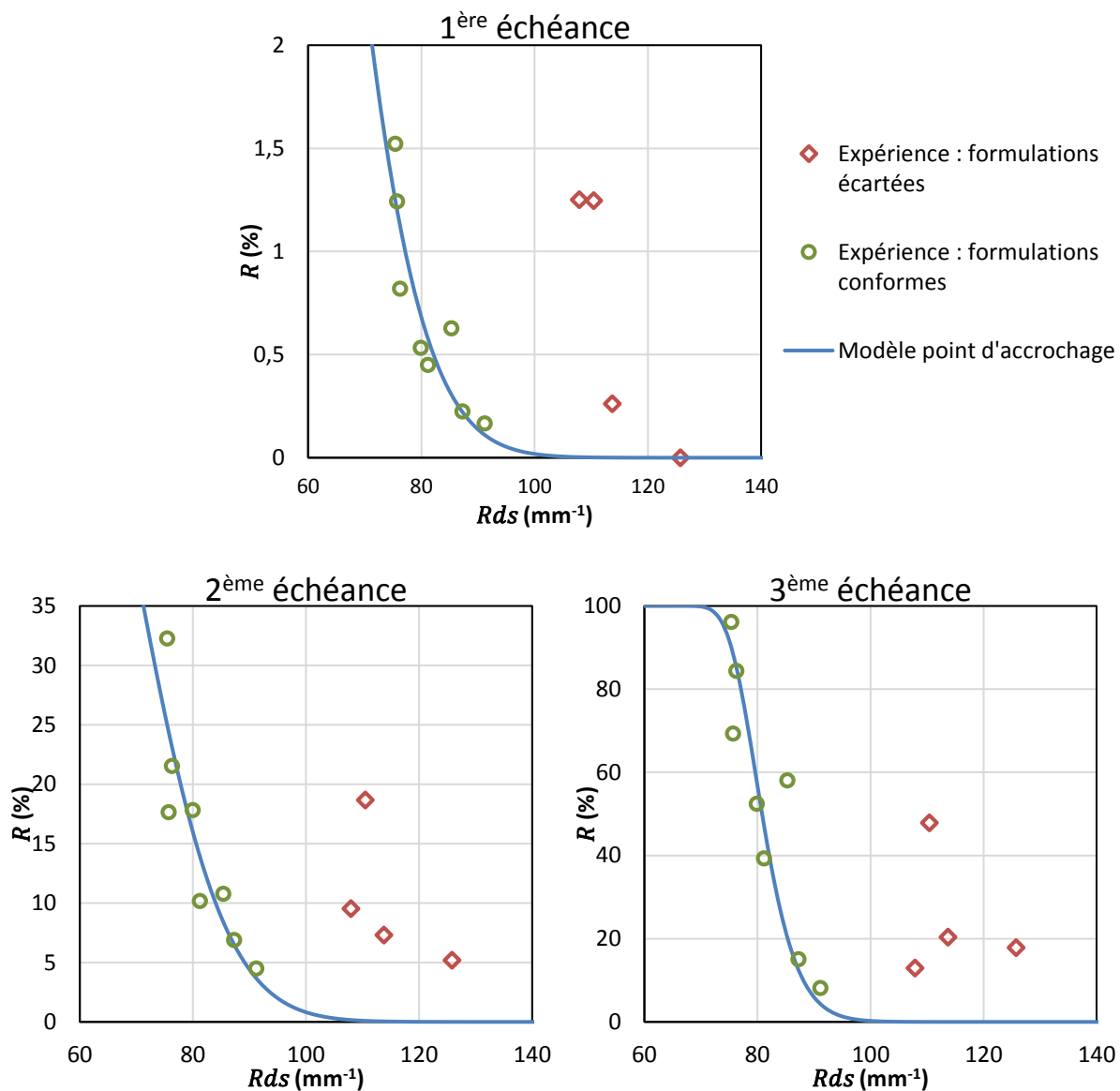


Figure IV.29 : superposition des résultats des formulations non prises en compte par le modèle du point d'accrochage.

2.4.1 Théorie du point d'attachement

Le modèle du point d'accrochage présenté dans ce manuscrit repose sur le rôle favorable des aspérités (pics) de la surface dans la colonisation de celle-ci. Tel qu'il est construit, il suppose qu'aucune adhésion n'est possible si ce n'est au contact latéral d'un pic présentant un espace suffisamment large à son voisinage pour accueillir les microorganismes. A partir de cette hypothèse, les surfaces lisses ou encore avec des pics très rapprochés ne sont pas colonisées – comme le montre les différentes courbes présentées – puisqu'elles ne présentent pas de points d'accrochage au sens du modèle.

Cependant, l'étude bibliographique a montré que les surfaces lisses ou très denses en aspérités présentent une colonisation parfois très importante. Ce constat est bien expliqué par la « théorie du point d'attachement » [64] présentée au premier chapitre, qui postule une corrélation positive entre le taux de colonisation d'une surface et le nombre de points

d'attachement (contact) disponibles pour un microorganisme. Ainsi, les surfaces lisses présentent un grand potentiel de colonisation puisqu'elles fournissent aux microorganismes un très grand nombre de points d'attachement (toute une surface d'attachement) (Figure IV.30(a)). C'est également le cas, dans une moindre mesure, pour les surfaces très denses en aspérités (Figure IV.30(d)).

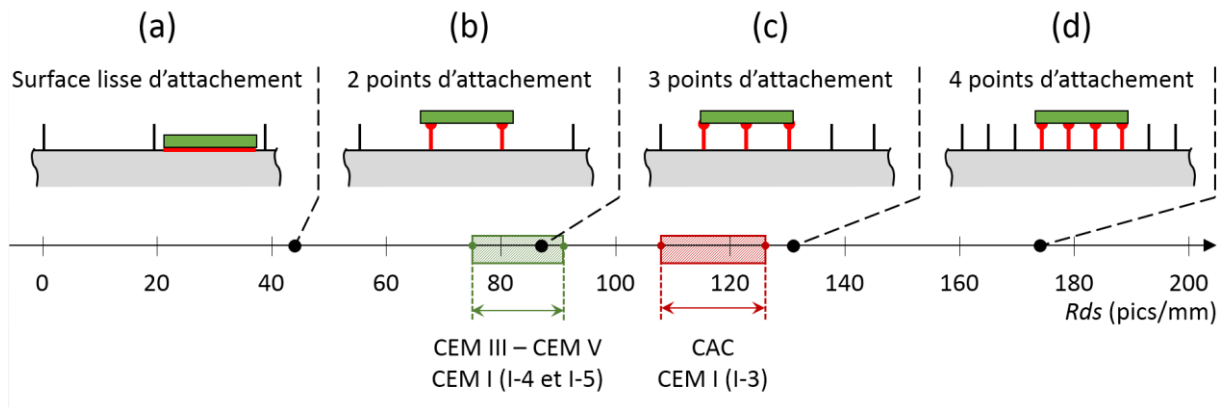


Figure IV.30 : évolution des points d'attachement avec la densité de pics (taille d'organisme : 23 μ m, espacement moyen uniforme représenté entre les pics).

Si cette théorie et le modèle ici adopté donnent des prévisions divergentes sur les domaines extrêmes en termes de densité de pics (faible ou élevée), leurs prévisions dans le domaine intermédiaire (celui des huit formulations étudiées (Figure IV.30)) sont équivalentes. En effet, pour la théorie du point d'attachement, la disponibilité d'un espace entre deux aspérités est très favorable à l'adhésion puisqu'il offre une importante surface d'attachement (Figure IV.30(a)) contre uniquement deux points d'attachement en cas d'indisponibilité d'un tel espace (Figure IV.30(b)). Les points d'accrochage ici définis sont donc également des emplacements extrêmement favorables (même si non exclusifs) pour la théorie du point d'attachement. Les deux modèles évoluent donc d'une manière équivalente sur ce domaine où deux pics sont présents en moyenne sur la longueur d'un microorganisme (Figure IV.30).

Sur le domaine des faibles densités de pics (un pic au maximum en moyenne sur la longueur d'un microorganisme), le modèle adopté du point d'accrochage prévoit donc une colonisation nulle sur surface lisse et qui augmente ensuite linéairement avec la densité de pics, tandis que la théorie du point d'attachement prévoit une colonisation déjà importante sur surface lisse. En prenant en compte la surface latérale d'attachement des microorganismes aux aspérités (Figure I.13, page 46), cette théorie permet également de prévoir une augmentation de la colonisation avec la densité de pics sur ce domaine, mais cette augmentation est faible et beaucoup moins importante que celle prévue par le modèle du point d'accrochage.

Étant donné l'absence de données expérimentales dans ce domaine, il n'est pas possible de se prononcer avec certitude sur lequel des deux modèles décrit le mieux l'évolution de la colonisation. Il convient néanmoins de noter que la théorie du point d'attachement ne prend pas en compte le rôle de « micro-refuge » assuré par les aspérités, ce qui risque de sous-

estimer l'influence de celles-ci notamment dans les conditions hydrodynamiques de l'essai de biocolonisation accélérée. Les images MEB montrant les microorganismes au contact des aspérités plaident en faveur d'un rôle accru de celles-ci, allant au-delà d'un faible supplément de surface d'attachement et semblent donc conforter d'avantage le modèle du point d'accrochage.

Pour le domaine des fortes densités de pics (plus de deux pics en moyenne sur la longueur d'un microorganisme), le modèle du point d'accrochage prévoit une colonisation nulle, ce qui n'est pas confirmé avec les quatre points expérimentaux situés dans ce domaine (Figure IV.29). La théorie du point d'attachement est quant à elle capable de prévoir un tel regain de colonisation avec l'augmentation de la densité de pics. Cependant, selon cette théorie, la colonisation devrait continuer à augmenter avec la densité de pics sur ce domaine, ce qui est contredit par les points expérimentaux qui montrent plutôt une diminution de la colonisation (Figure IV.29).

Avec les hypothèses prises sur la modélisation de la surface (§ IV.2.1), le recours à la théorie du point d'attachement permet donc d'expliquer la présence d'une colonisation des surfaces à fortes densités de pics mais elle s'avère incapable d'expliquer l'allure de la colonisation dans ce domaine. Une interprétation de cette défaillance est proposée dans la partie suivante en mettant en cause l'hypothèse faite sur les hauteurs de pics.

2.4.2 Dispersion de la hauteur des pics (amplitude)

Lors de la modélisation de la surface des pâtes cimentaires par une surface lisse avec des pics dispersés (cf. § IV.2.1), tous les pics ont été supposés avoir la même hauteur h . Cette hypothèse est justifiée puisque cette hauteur n'a pas à priori d'influence sur la notion de points d'accrochage telle qu'elle a été définie. Cependant, en ce qui concerne les points d'attachement, les hauteurs de pics ont une influence déterminante à partir du moment où le nombre de pics disponibles sur la longueur du microorganisme est supérieur à deux. En effet, deux pics étant forcément alignés, le microorganisme peut s'accrocher sur les deux, qui représentent donc deux points d'attachement. Par contre, quand le nombre de pics dépasse deux, ceux-ci ne sont pas forcément alignés : cela dépend de leurs positions et leurs hauteurs relatives. S'ils ne sont pas alignés (hauteurs différentes), des pics deviennent invisibles pour les microorganismes et ne sont pas des points d'attachement. Cet aspect est illustré (Figure IV.31) avec un exemple de surfaces de même densité de pics mais dont les points d'attachement disponibles pour un même organisme sont respectivement de deux et de quatre.

Le nombre de points d'attachement n'est donc pas proportionnel à la densité de pics et dépend aussi fortement de leur distribution en hauteur. La distribution statistique globale de ces hauteurs n'est pas non plus suffisante pour estimer le nombre de points d'attachement puisque ce paramètre dépend fortement de la distribution spatiale locale. Cet aspect est illustré (Figure IV.31(b)) avec deux surfaces de même distribution statistique des hauteurs de

pics mais dont le nombre de points d'attachement associés est respectivement de deux et de quatre.

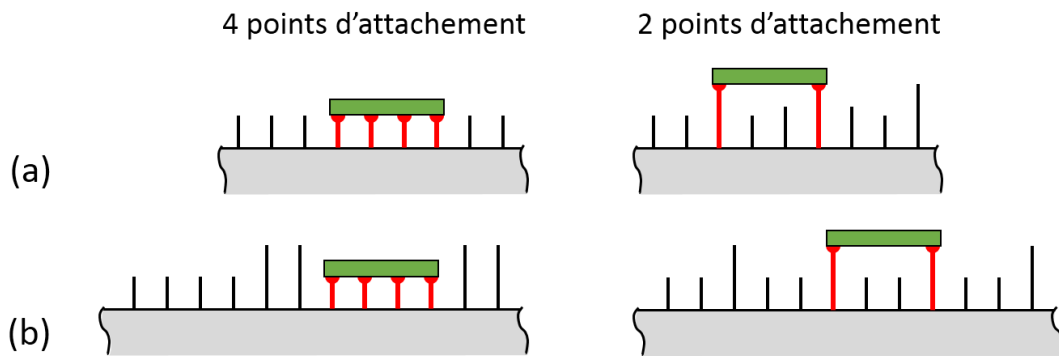


Figure IV.31 : influence des hauteurs des pics sur les points d'attachement.

Cette relation complexe entre la densité de pics et le nombre de points d'attachement permet d'expliquer l'incapacité de la théorie du point d'attachement, couplée à la modélisation simplifiée de la surface avec des pics mono-hauteur, à décrire l'évolution de la colonisation dans le domaine des fortes densités de pics.

Au-delà de leur influence sur les points d'attachement, les différences de hauteur entre les pics sont éventuellement à l'origine d'un autre phénomène important en termes de colonisation. Celui-ci repose sur la présence de pics, qualifiés ici de « pics de deuxième ordre » (Figure IV.32). Ce terme désigne les pics qui se distinguent par des hauteurs particulièrement plus importantes que la hauteur moyenne de l'ensemble des pics. De ce fait, et étant donné la grande densité de pics par rapport à la taille des microorganismes, la surface est vue par ces derniers comme une surface lisse ponctuée de pics qui sont les « pics de deuxième ordre ». La surface lisse équivalente étant formée des pics restants (Figure IV.32).

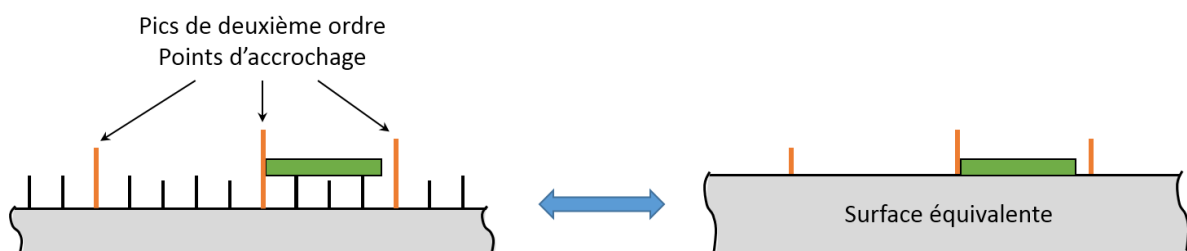


Figure IV.32 : illustration de la notion de « pics de deuxième ordre ».

La surface est donc vue par les microorganismes comme une surface équivalente de densité de pics inférieure, ce qui expliquerait la colonisation des surfaces des formulations écartées (de grande densité) tout en considérant le rôle important joué par les aspérités comme points d'accrochage.

De plus, l'évolution globalement décroissante du taux de recouvrement avec la densité de pics observée pour ces quatre formulations, notamment aux deux premières échéances (Figure IV.29), pourrait s'expliquer par cette équivalence des surfaces couplée à une hypothèse de

corrélation positive entre la densité de pics (totale) et la densité de pics de deuxième ordre. En effet, avec cette hypothèse, quand la densité de pics augmente, celle des surfaces équivalentes (située dans le domaine des densités intermédiaires) augmente aussi, donnant suite à une diminution du taux de recouvrement.

En pratique, la quantification de cet aspect présente quelques difficultés et n'a pas été abordée lors de ces travaux. Elle nécessite avant tout l'évaluation des hauteurs de pics par rapport à leur voisinage immédiat et non par rapport au plan moyen (altitude) pour s'affranchir de l'influence des ondulations de la surface. Ensuite, un critère objectif et précis doit être choisi pour définir les pics de deuxième ordre.

2.4.3 Influence d'autres paramètres

Les quatre formulations présentant un écart de comportement vis-à-vis du modèle du point d'accrochage sont celles qui sont clairement discriminées par leur rugosité (CAC et I-3 : étude ACP). Cette discrimination s'exprime sur plusieurs paramètres : S_{ds} , S_{fd} , S_{ku} et S_{ci} . La discrimination vis-à-vis de ces paramètres pourrait probablement expliquer l'écart de comportement des quatre formulations.

La discrimination vis-à-vis de S_{ds} a déjà été abordée et l'étude a montré que les valeurs élevées de S_{ds} peuvent expliquer l'écart de comportement puisque le modèle du point d'accrochage n'est pas valide dans le domaine des hautes densités de pics. Cela n'exclut pas néanmoins une éventuelle contribution des autres paramètres discriminants. Les quatre formulations présentent notamment des dimensions fractales faibles, ce qui favorise la colonisation selon Anselme *et al.* [53]. D'autre part, le facteur d'aplatissement S_{ku} est celui qui présente la discrimination la plus marquée. Il apporte par ailleurs de l'information sur la distribution des hauteurs qui a été identifiée comme importante, et pourrait de ce fait avoir de l'importance.

Il convient cependant de noter que les trois autres paramètres en dehors de S_{ds} ne présentent pas de bonnes corrélations avec la colonisation des quatre formulations. L'évolution de la colonisation avec ces paramètres n'est pas monotone et aucune tendance ne se dégage.

3 Influence du réseau poreux

3.1 Etude préalable à l'essai de biocolonisation

3.1.1 Porosité accessible à l'eau

Les porosités accessibles à l'eau (ϕ_{acc}) mesurées avant l'essai de biocolonisation sur les douze formulations de pâte de ciment étudiées sont reportées ci-dessous (Figure IV.33). Pour chaque nuance cimentaire étudiée, la porosité augmente avec le rapport E/C. Cette augmentation est quasiment linéaire dans la plage étudiée (Figure IV.33) et cela est conforme aux résultats rapportés dans la littérature et vérifiés sur des plages de E/C plus larges (0,3 à 0,8) [8] ou décalées (0,45 à 0,6) [140].

Comparativement, pour tous les rapports E/C, les échantillons à base de ciment CEM III présentent les porosités les plus élevées (environ 40% au maximum pour E/C = 0,5). Les porosités les plus faibles sont celles des échantillons à base de ciments CEM I et CAC. Ces porosités sont très proches, aux incertitudes près pour les différents rapports E/C, malgré la grande différence des compositions chimiques des deux ciments. Enfin, les échantillons à base de ciment CEM V présentent des porosités intermédiaires, proches de celles des échantillons à base de ciment CEM III, ce qui pourrait s'expliquer par la proximité chimique des deux ciments. Ces résultats sont en cohérence avec les études de Bur [2] qui ont montré que la porosité accessible à l'eau augmente avec la présence de laitier ce qui est le cas des ciments CEM III et CEM V contrairement au CEM I.

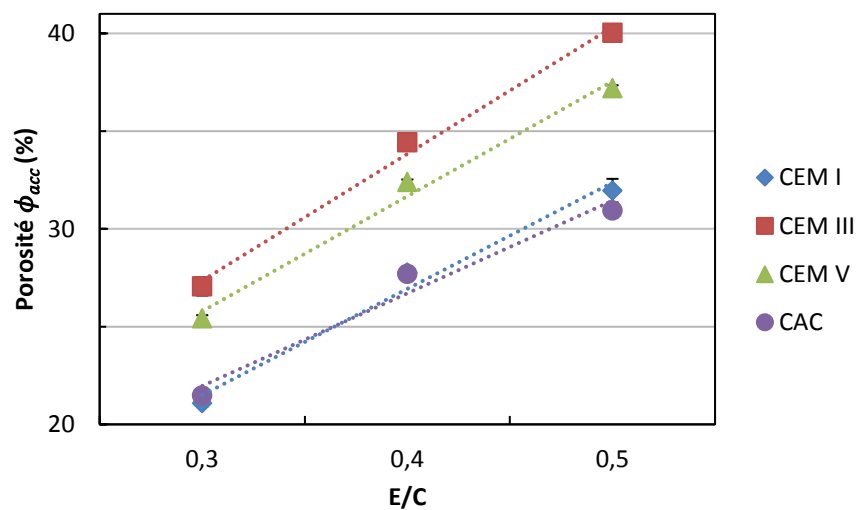


Figure IV.33 : porosités accessibles à l'eau des formulations étudiées avant soumission à l'essai de biocolonisation.

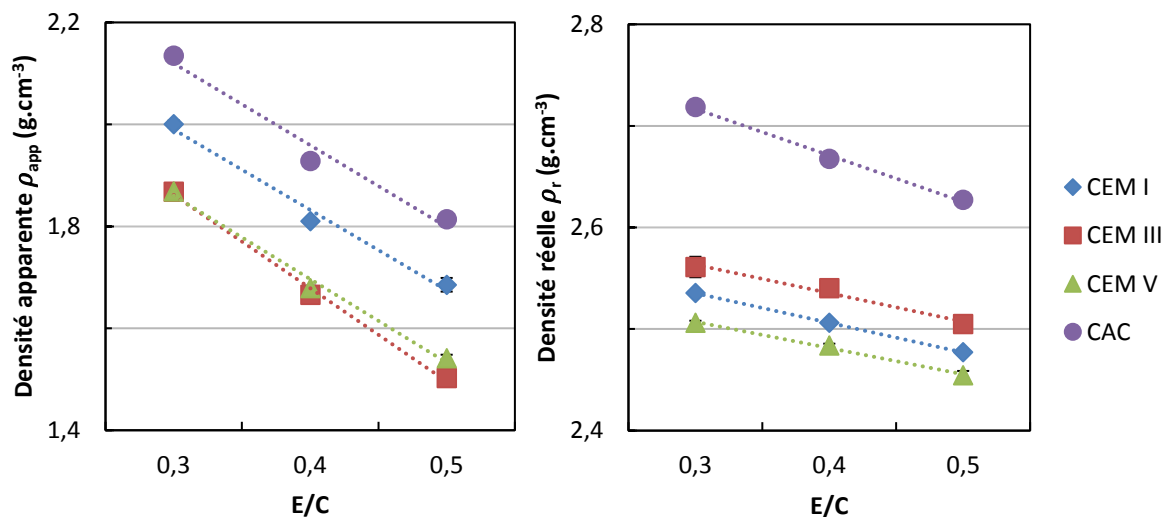


Figure IV.34 : densités apparentes ρ_{app} et ρ_r réelles des formulations étudiées avant soumission à l'essai de biocolonisation.

Les densités apparentes et réelles des différentes formulations obtenues avec le même essai sont reportées ci-dessous (Figure IV.34). Les densités apparentes sont utilisées pour le calcul de la porosité à partir de l'essai d'imbibition capillaire (ϕ_{cap}). Pour chaque nuance cimentaire étudiée, ces densités diminuent avec le rapport E/C sur la plage étudiée. Cela est en cohérence avec les résultats de Bur [2] montrant une diminution de la densité apparente avec la porosité. Les densités réelles diminuent également avec E/C et cette décroissance indique que la porosité non mesurée par l'essai de saturation sous vide (porosité fermée, de petite taille) augmente elle aussi avec le rapport E/C.

3.1.2 Relation entre porosité et rugosité

Afin d'étudier la relation entre la porosité et la rugosité des pâtes de ciment, la porosité est projetée en tant que variable supplémentaire³⁷ sur les trois plans factoriels de l'ACP (Figure IV.9).

Les différentes projections montrent que les paramètres de rugosité les mieux corrélés à la porosité sont S_a et SHT_p (et S_q dans une moindre mesure) avec une corrélation positive ainsi que S_{ds} et S_{ku} avec une corrélation négative. D'une manière générale, la grande majorité des paramètres de rugosité évoluent positivement avec la porosité ou n'y sont pas corrélés, comme pour S_z , à l'exception des paramètres S_{ds} et S_{ku} .

Pour mieux appréhender la relation entre la rugosité et la porosité, deux des paramètres de rugosité qui ont montré les meilleures corrélations avec la porosité à partir de l'analyse en composantes principales (ACP) (S_a et S_{ds}) sont tracés en fonction de celle-ci (Figure IV.36). Pour les différentes nuances cimentaires, à l'exception du ciment CAC, la rugosité arithmétique moyenne S_a augmente avec la porosité. Ceci pourrait s'expliquer par une augmentation de la porosité de surface qui représente une des sources de rugosité.

Ce même constat est également vérifié pour les paramètres SHT_p et S_q (non représentés ici) qui sont en effet bien corrélés à S_a et la linéarité de l'évolution est même mieux vérifiée pour le paramètre SHT_p ($R^2 = 0,87$ pour le ciment CEM III contre $0,74$ avec S_a). C'est donc l'amplitude de la rugosité qui augmente linéairement avec la porosité pour les trois premiers ciments. Le ciment CAC ne présente cependant pas de corrélation puisque ces différentes formulations présentent des amplitudes de rugosité très comparables.

La densité de sommets S_{ds} diminue linéairement avec la porosité pour les quatre nuances cimentaires, ce qui semble démontrer une influence de la porosité également présente sur l'espacement de la rugosité.

³⁷ Une variable supplémentaire est une variable qui n'est pas prise en compte dans le calcul des composantes principales, mais qui est uniquement introduite après calcul pour étudier ses relations avec les variables actives (prises en compte dans le calcul).

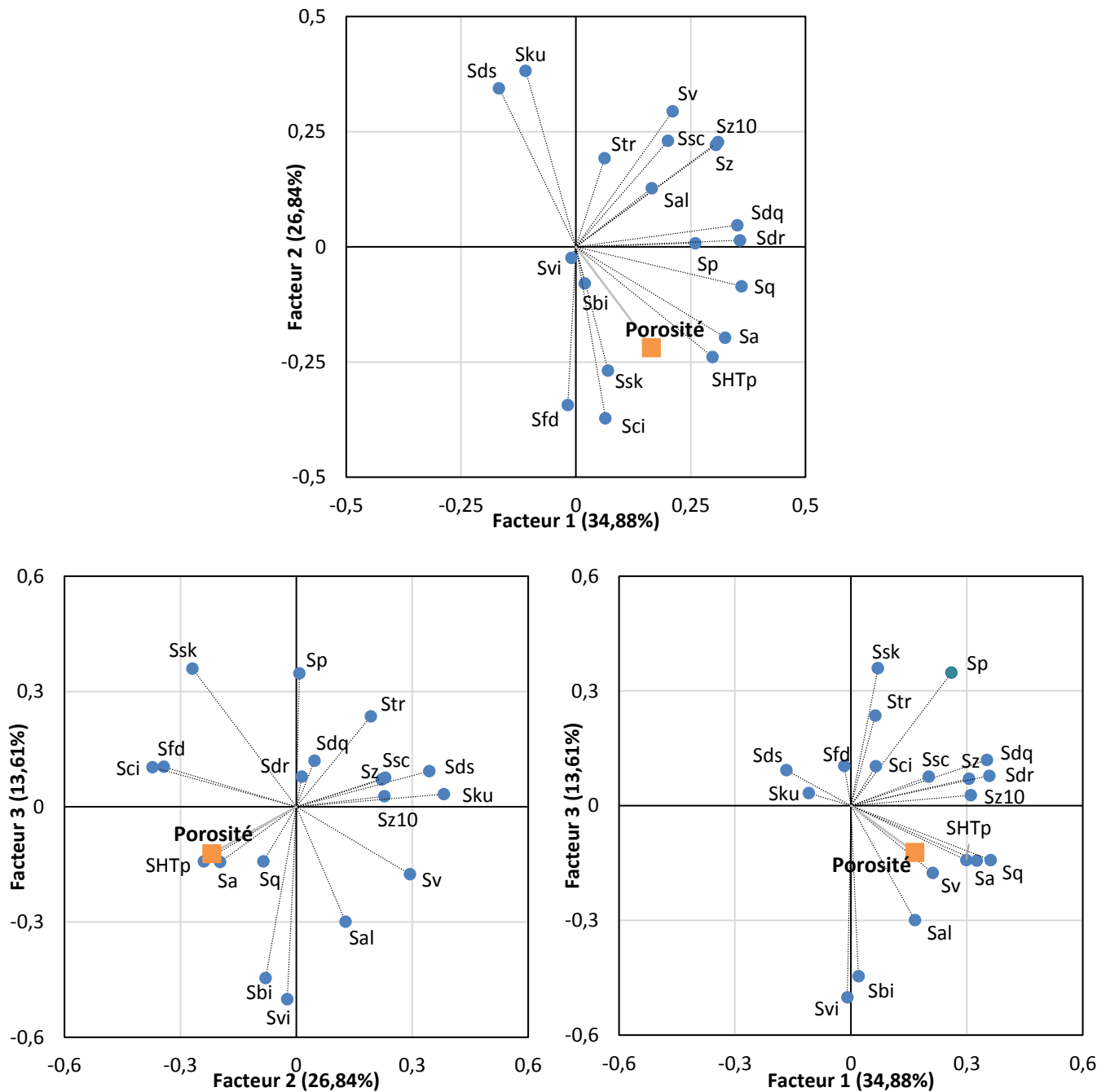


Figure IV.35 : projection des paramètres de rugosité étudiés sur les 3 plans factoriels et projection du paramètre porosité en tant que variable supplémentaire.

Ces résultats sont donc vérifiés sur les ciments pris un par un (séparément) et mettent en évidence que la rugosité n'évolue pas de la même façon avec la porosité en fonction de la nuance cimentaire. Ce résultat est important puisqu'il montre qu'il est d'un côté difficile de distinguer les influences sur la bioréceptivité de la rugosité et de la porosité sur une même nuance cimentaire (pour des paramètres de rugosité corrélés), mais que cela est possible si des corrélations vérifiées sur des ciments différents sont trouvées avec l'un des paramètres, comme ça a été le cas avec S_{ds} . Dans ce cas, un tel paramètre serait donc un paramètre déterminant, voir dominant pour la bioréceptivité.

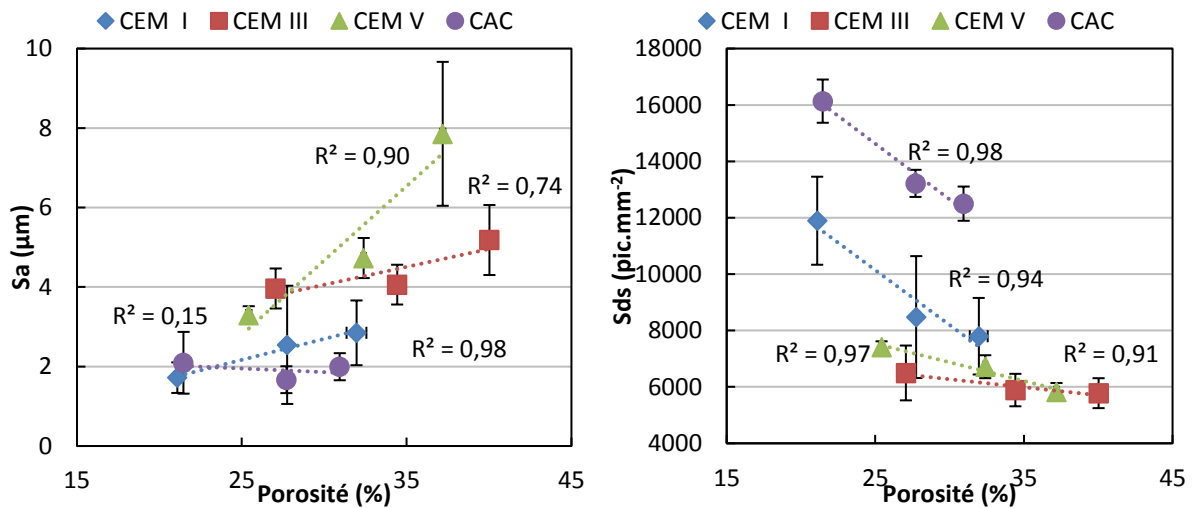


Figure IV.36 : corrélations entre la porosité et les paramètres de rugosité S_a et S_{ds} .

3.1.3 Imbibition capillaire

3.1.3.1 Porosité

Les porosités des formulations étudiées mesurées grâce à l’essai d’imbibition capillaire sont reportées ci-dessous (Figure IV.37). Les résultats sont comparables à ceux de la porosité accessible à l’eau pour les ciments CEM I, CEM III et CEM V, avec une augmentation quasiment linéaire des porosités dans la plage 0,3 à 0,5 des rapports E/C. Les formulations à base de ciment CAC présentent néanmoins des particularités : la porosité est aussi croissante avec E/C, mais la linéarité est moins vérifiée. La pente de cette croissance est également plus faible que celles des autres nuances (Figure IV.37). Cela est notamment dû à une porosité supérieure aux autres nuances pour E/C = 0,3 contrairement aux autres rapports E/C où les porosités des pâtes de CAC sont plutôt faibles.

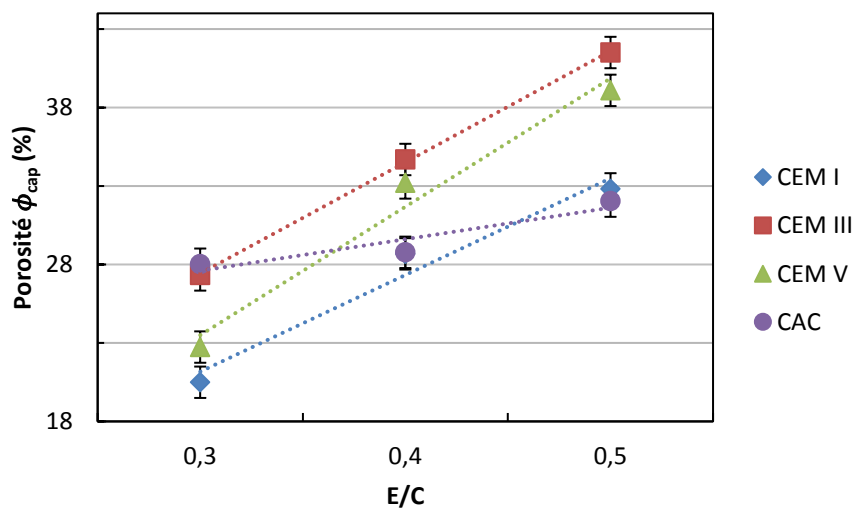


Figure IV.37 : porosités mesurées par imbibition capillaire des formulations étudiées avant soumission à l’essai de biocolonisation.

Une comparaison entre les porosités accessibles à l'eau et celles déterminées par imbibition capillaire est présentée ci-dessous (Figure IV.38). Les porosités déterminées par les deux techniques sont très proches pour la grande majorité des formulations. La porosité mesurée par imbibition capillaire sur la formulation A-3 présente cependant un écart important étant d'environ 7% supérieure à la porosité accessible à l'eau (Figure IV.38). Cet écart est à l'origine de l'allure particulière observée sur les pâtes de CAC (Figure IV.37).

Pour finir, la formulation V-3 présente un écart moins important d'environ 3% alors que l'écart pour les dix autres formulations est inférieur à 2% (inférieur à 1% pour six d'entre elles). Dans la suite du manuscrit, le terme « porosité » désignera la porosité accessible à l'eau sauf précision contraire.

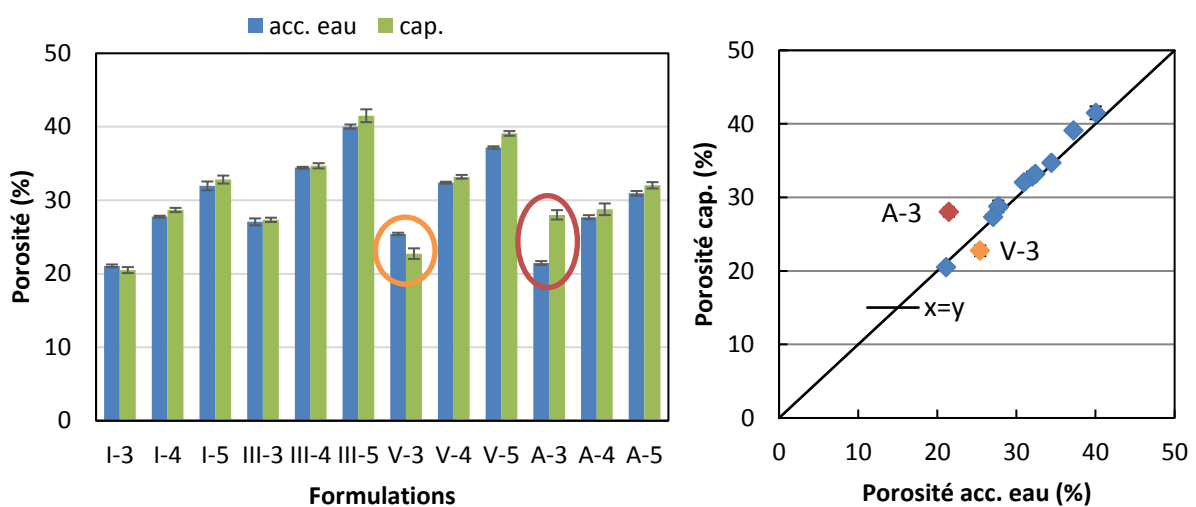


Figure IV.38 : comparaison des porosités accessibles à l'eau (acc. eau) et celles mesurées par imbibition capillaire (cap.) avant soumission à l'essai de biocolonisation.

3.1.3.2 Coefficient de capillarité

La cinétique d'imbibition capillaire varie elle aussi en fonction des formulations. Les différents coefficients de capillarité A sont présentés ci-dessous (Figure IV.39). Pour chaque nuance cimentaire, à l'exception des pâtes à base de ciment CAC, le coefficient de capillarité augmente avec le rapport E/C et donc avec la porosité (Figure IV.40). Pour le ciment CAC, le coefficient de capillarité est largement plus élevé pour E/C = 0,3. Il augmente ensuite en passant de E/C = 0,4 à E/C = 0,5.

Les trois formulations A-3, I-4 et I-5 se distinguent par des coefficients de capillarité largement supérieurs à ceux des neuf autres formulations ($0,05 \text{ g.cm}^{-2}.\text{min}^{-1/2}$ en moyenne pour ces trois formulations contre $0,01 \text{ g.cm}^{-2}.\text{min}^{-1/2}$ de moyenne et $0,005$ d'écart-type pour les autres) (Figure IV.39). L'évolution du coefficient de capillarité avec la porosité est présentée ci-dessous (Figure IV.40). La porosité étant croissante avec le rapport E/C, ce coefficient augmente donc avec la porosité pour un ciment donné, à l'exception du ciment CAC. Une telle augmentation avec la porosité a également été observée par Bur [2].

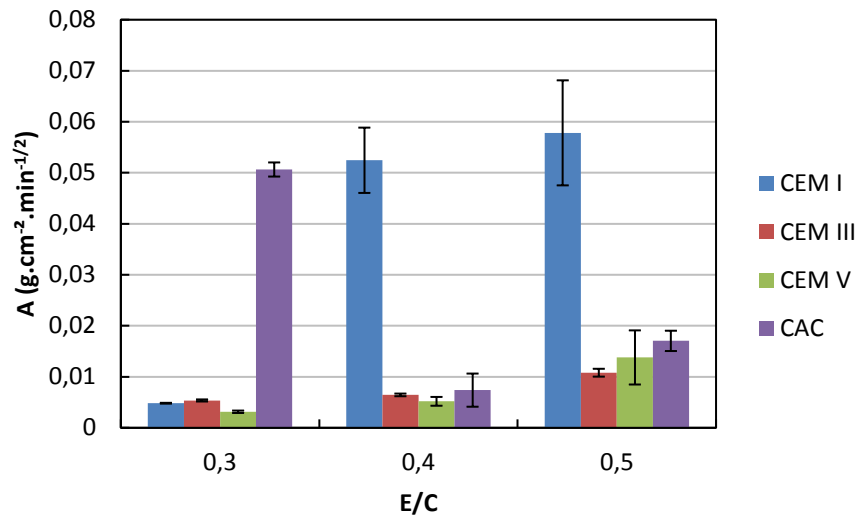


Figure IV.39 : coefficients de capillarité des formulations étudiées avant soumission à l’essai de biocolonisation.

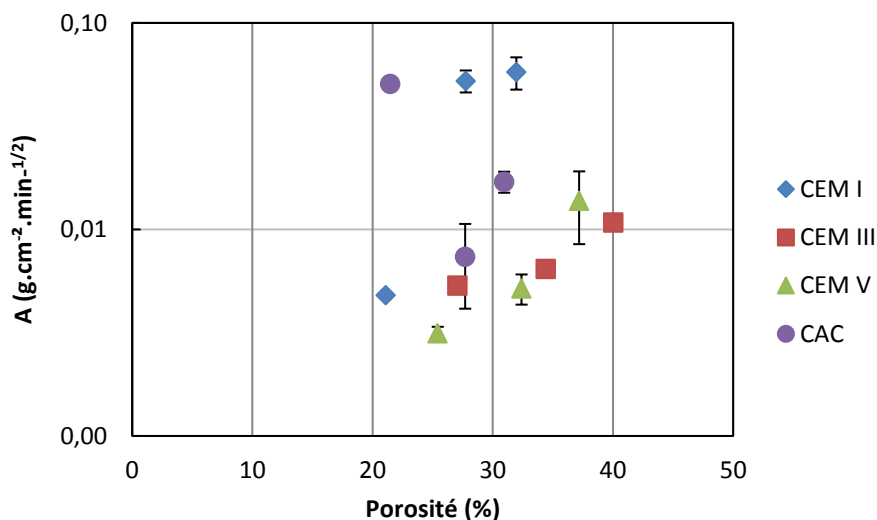


Figure IV.40 : coefficients de capillarité en fonction de la porosité avant soumission à l’essai de biocolonisation (échelle verticale logarithmique).

Les coefficients de capillarité peuvent être très différents, à porosités égales, pour deux ciments différents. C’est par exemple le cas pour les pâtes de ciments CEM I à E/C = 0,5 et CEM V à E/C = 0,4 dont les porosités sont similaires (environ 32%), mais les coefficients de capillarité sont respectivement d’environ $5,8 \cdot 10^{-2} \text{ g.cm}^{-2}.\text{min}^{-1/2}$ et $5,2 \cdot 10^{-3} \text{ g.cm}^{-2}.\text{min}^{-1/2}$ (soit environ dix fois plus faible). Ce résultat pourrait s’expliquer par des réseaux poreux équivalents en volume mais de géométries différentes (taille des pores, connectivité, tortuosité...), affectant la cinétique d’imbibition [126].

3.2 Influence de la porosité sur la biocolonisation

Les taux de recouvrement moyens relatifs aux différentes formulations et mesurés aux trois premières échéances sont représentés en fonction des porosités moyennes ϕ_{acc} (Figure IV.41). En raisonnant sur les différentes nuances cimentaires séparément, il apparaît que :

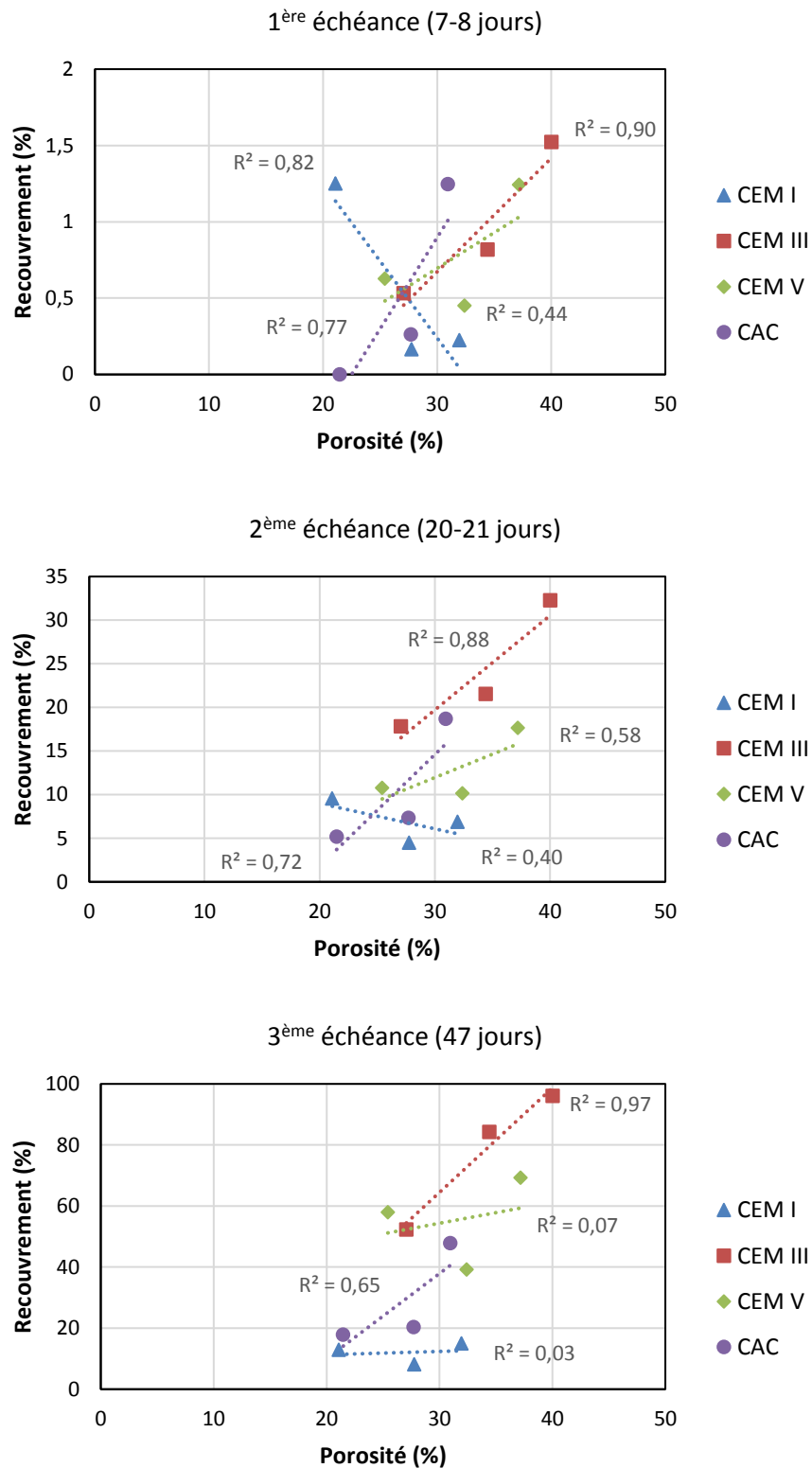


Figure IV.41 : taux de recouvrement en fonction de la porosité accessible à l'eau ϕ_{acc} .

- Pour les pâtes de ciment CEM III, le taux de recouvrement augmente avec la porosité, pour les trois échéances.
- Pour le ciment CEM V, la colonisation n'évolue pas de manière monotone avec la porosité, surtout aux première et troisième échéances. Le sens global de l'évolution est tout de même positif, ce qui se traduit par une augmentation du taux de recouvrement avec la porosité (comme pour le ciment CEM III).
- Pour le ciment CAC, le taux de recouvrement augmente d'une manière monotone avec la porosité pour les trois échéances.
- Pour le ciment CEM I, l'évolution n'est pas monotone. Son sens global est par ailleurs négatif (diminution du taux de recouvrement avec la porosité), contrairement aux trois autres ciments.

D'une manière générale, les taux de recouvrement évoluent donc dans le même sens que la porosité pour une même nuance cimentaire, à l'exception du CEM I. Ce sens d'évolution est en cohérence avec les résultats de la littérature qui font état d'une augmentation de la colonisation phototrophe avec la porosité pour les matériaux cimentaires [34], [36]–[38] ou encore pour les roches [39]–[42].

Cependant, ces observations ne permettent pas en réalité de conclure vis à vis de l'influence de la porosité sur la colonisation, le lien de causalité n'étant pas établi. Par ailleurs, contrairement à d'autres essais cités dans la littérature [37], [45], [73], les conditions de l'essai de biocolonisation utilisé pour ces travaux ne devraient pas favoriser une influence de la porosité. Cette influence étant expliquée par la capacité du réseau poreux à retenir l'humidité (effet réservoir d'humidité), ce n'est pas important ici, car les échantillons sont immergés en permanence et sont donc soumis à une humidité de 100%, quelle que soit la porosité. Tran [32] a par exemple souligné l'absence d'influence de la porosité lorsque suffisamment d'humidité était disponible pour les échantillons tout au long d'un essai de ruissellement.

L'évolution parallèle de la porosité et du taux de recouvrement ne devrait donc pas résulter d'un lien de causalité entre les deux. Les exceptions observées pour le ciment CEM I ou le caractère non monotone pour le ciment CEM V renforcent cette idée. Ce constat pourrait plutôt s'expliquer par l'influence d'un autre paramètre qui est également lié à la porosité comme c'est le cas pour certains paramètres de rugosité (étude ACP). S_a est l'un de ces paramètres et surtout S_{ds} dont l'influence sur la bioréceptivité a bien été mise en évidence (Figure IV.42).

L'absence d'une allure commune aux différentes nuances cimentaires montre que la porosité n'est pas le seul paramètre influant, ou le paramètre dominant, sur la colonisation des pâtes de ciment.

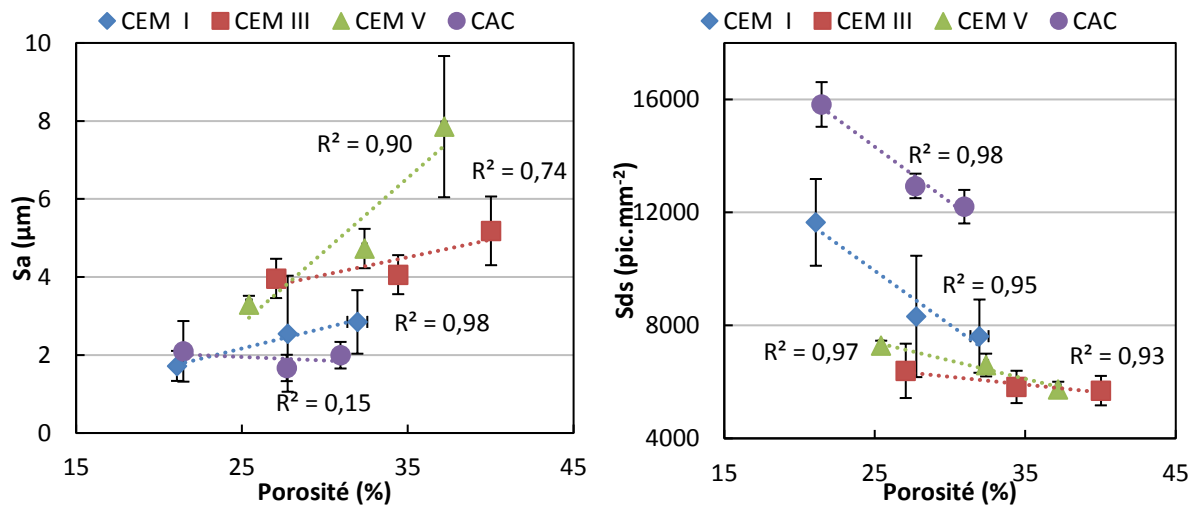


Figure IV.42 : corrélations entre la porosité et les paramètres de rugosité S_a et S_{ds} .

3.3 Influence du coefficient de capillarité sur la biocolonisation

L'éventuelle influence du coefficient de capillarité A sur la bioréceptivité a été étudiée (Figure IV.43) en représentant les taux de recouvrement en fonction de ce coefficient. Aux trois premières échéances, pour les différentes nuances cimentaires, il est possible de remarquer que :

- Pour les pâtes de ciment CEM III, le taux de recouvrement augmente avec le coefficient de capillarité aux trois échéances. Cette augmentation est quasiment linéaire sur le domaine étudié, surtout aux deux premières échéances ($R^2 = 0,99$ et 1).
- Pour le ciment CEM V, l'évolution de la colonisation n'est pas monotone surtout à la troisième échéance, mais le sens global de l'évolution indique une augmentation avec le coefficient de capillarité.
- Pour les formulations à base de ciment CEM I, l'évolution n'est pas monotone. Le sens global de l'évolution est décroissant à la première échéance, mais cette décroissance est négligeable pour les deux autres.
- Pour le ciment CAC, si le sens global de l'évolution correspond à une diminution avec le coefficient de capillarité, aucune corrélation ne se dégage réellement. Des taux de recouvrement très proches sont observés pour les coefficients de capillarité extrêmes, alors que ce taux est bien plus important pour le coefficient intermédiaire.

De manière générale, une première tendance se dégage pour les ciments CEM III et CEM V pour qui le taux de recouvrement est positivement corrélé au coefficient de capillarité. Cette corrélation positive est en accord avec les résultats des travaux de Miller *et al.* [41] sur des roches calcaires montrant une augmentation linéaire de la colonisation avec le coefficient de capillarité. Cependant, les résultats pour les ciments CEM I et CAC vont à l'encontre de cette conclusion puisque la capillarité ne semble pas corrélée à leur bioréceptivité.

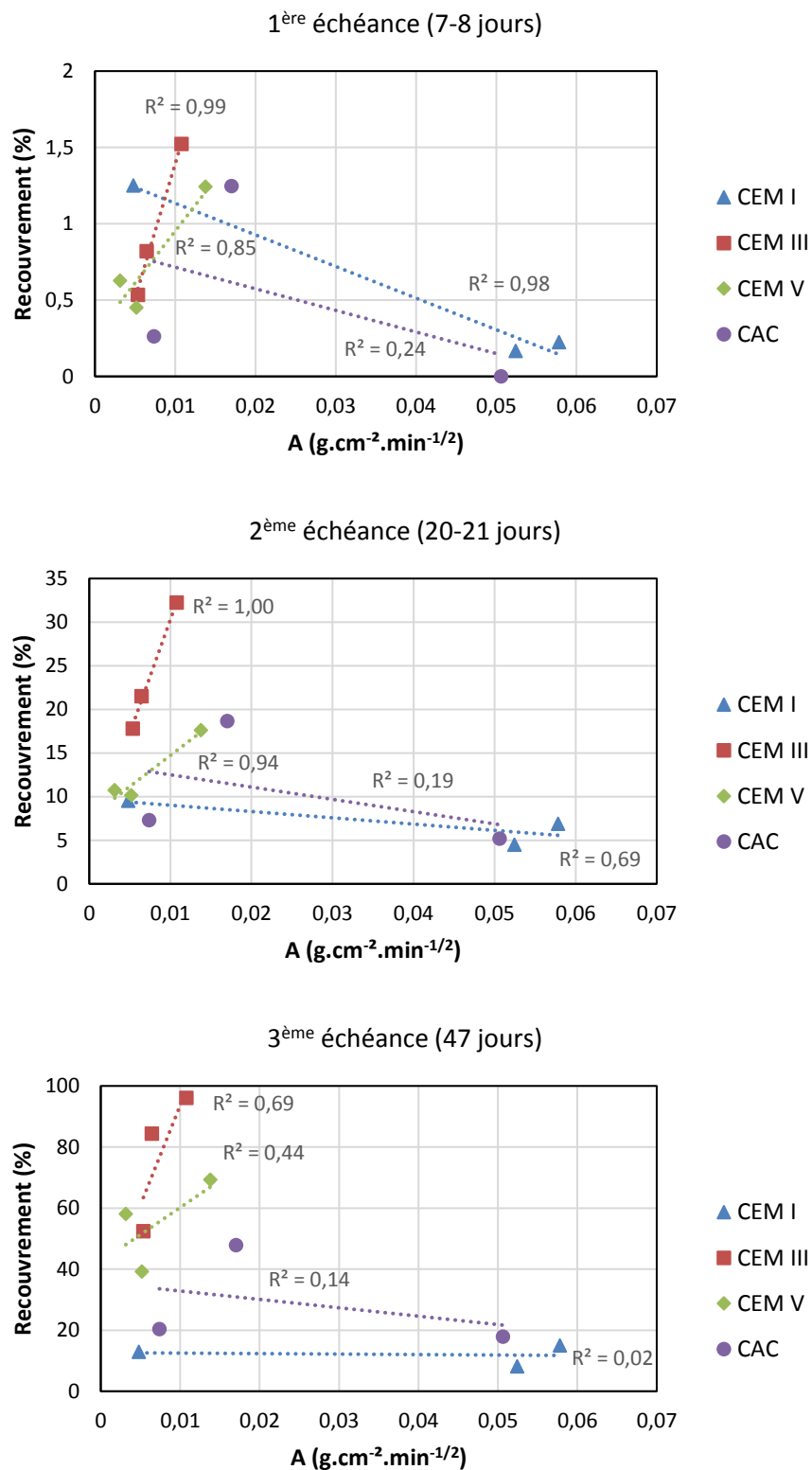


Figure IV.43 : taux de recouvrement en fonction du coefficient de capillarité A.

Comme expliqué pour la porosité, la bonne corrélation constatée pour les ciments CEM III et CEM V ne résulterait pas d'une influence directe (causalité) de la capillarité sur la colonisation, mais plutôt d'une bonne corrélation de cette capillarité avec un paramètre qui est lui influant. Le coefficient de capillarité est en effet bien corrélé à des paramètres de rugosité, parmi lesquels S_a est et notamment S_{ds} dont l'influence sur la bioréceptivité a bien été mise en évidence (Figure IV.44).

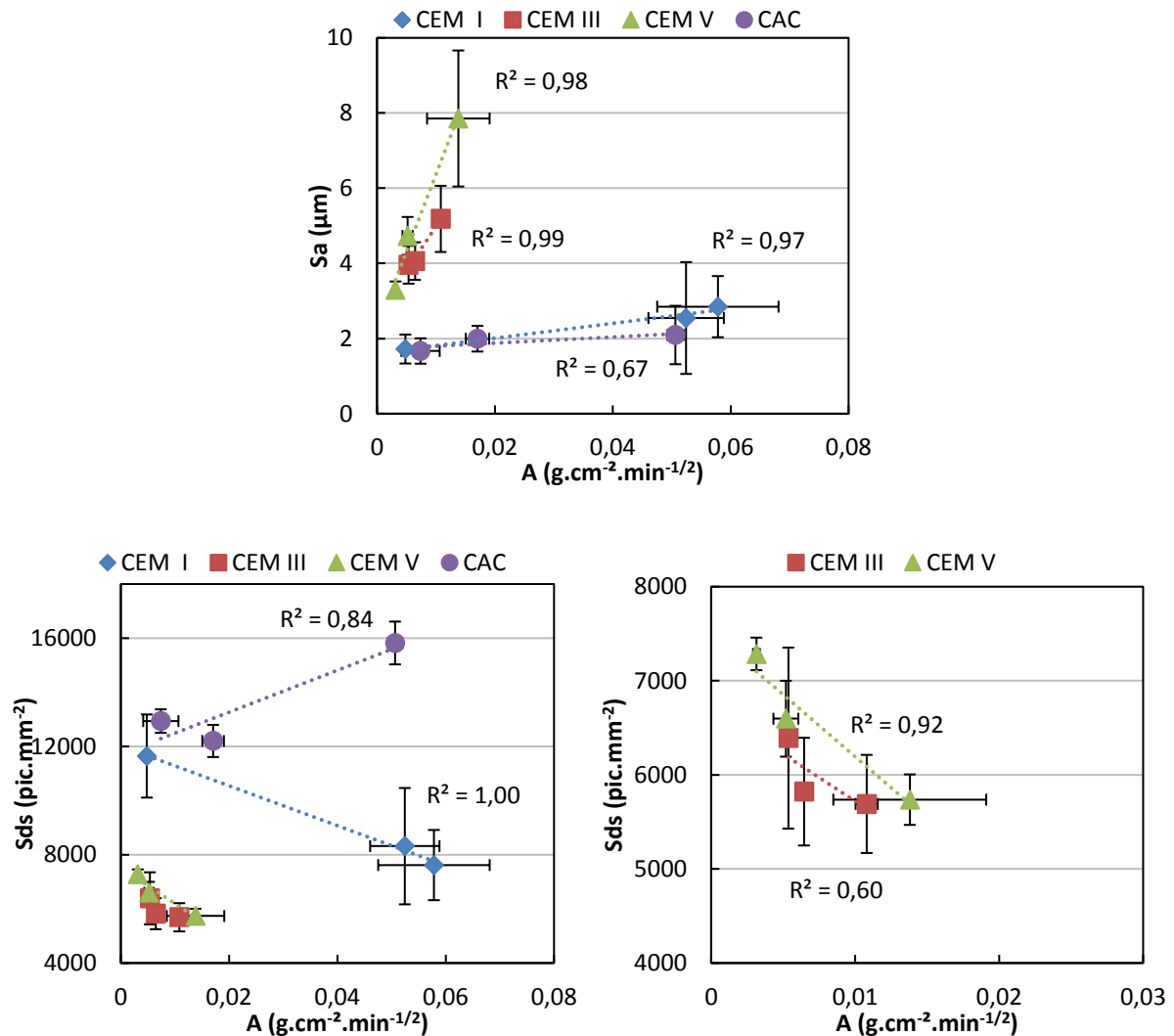


Figure IV.44 : corrélations entre le coefficient de capillarité et les paramètres de rugosité S_a et S_{ds} .

De plus, les trois formulations distinguées par leurs coefficients de capillarité très élevés (I-4, I-5 et A-3) présentent des taux de recouvrement légèrement plus faibles, sans être trop différents des autres formulations, ce qui semble indiquer une absence d'influence de la capillarité, ou une influence plus complexe avec par exemple la présence d'un optimum.

Comme pour la porosité, l'influence de la capillarité s'explique généralement par son rôle dans l'absorption et le maintien de l'humidité nécessaire pour les microorganismes, ce qui est sans importance dans les conditions d'essai de ces travaux. Par contre, le coefficient de capillarité pourrait également apporter des informations sur la porosité ouverte en surface des pâtes

cimentaires qui pourrait, en tant que facteur de surface, affecter la bioréceptivité par un autre mécanisme. Cependant, aucune relation simple de ce type ne ressort des résultats présentés.

La capillarité ne semble donc pas être un facteur déterminant pour la bioréceptivité des pâtes cimentaires dans les conditions d'immersion permanente qui sont celles de l'essai accéléré.

4 Influence du pH de surface

4.1 Etude préalable à l'essai de biocolonisation

Les pH de surface des différentes formulations avant la soumission à l'essai de biocolonisation sont présentés ci-dessous (Figure IV.45). Pour les différents rapports E/C, les pâtes de ciment CEM III présentent les pH moyens les plus élevés et celles à base de CAC les pH moyens les plus faibles. Les pH moyens des pâtes à base de CEM V sont supérieurs à ceux correspondant au ciment CEM I, sauf pour un rapport E/C = 0,4. Il est néanmoins à noter que les valeurs de pH sont très proches pour les trois ciments CEM I, CEM III et CEM V, avec un chevauchement des barres d'erreurs représentant les écart-types (Figure IV.45). Seul le ciment CAC présente des valeurs de pH nettement inférieures, ce qui pourrait s'expliquer par sa composition chimique particulière.

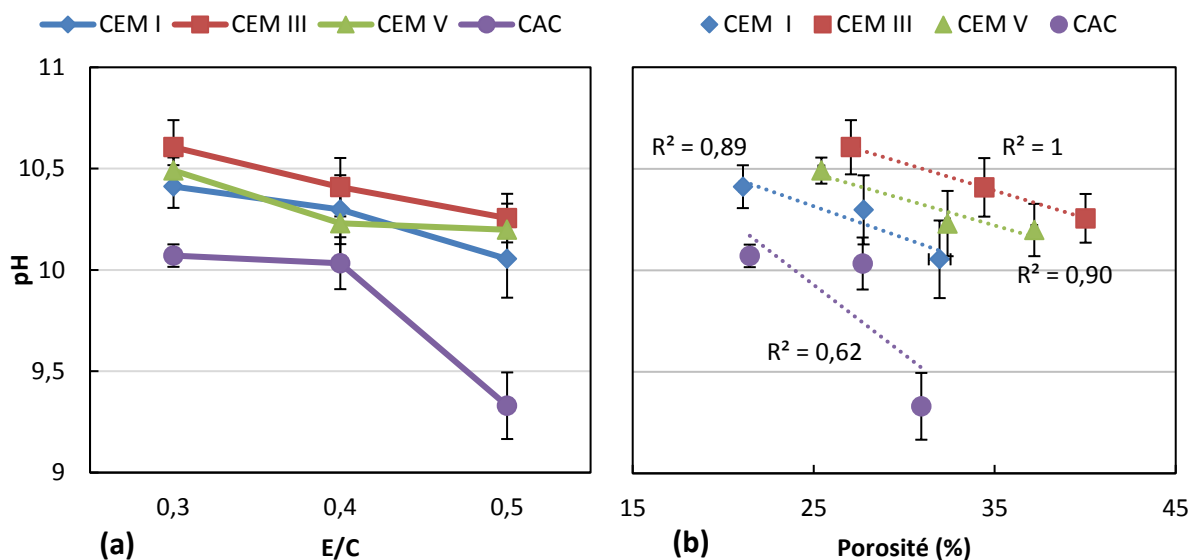


Figure IV.45 : pH de surface des formulations étudiées (a) et évolution avec la porosité (b), avant soumission à l'essai de biocolonisation.

D'une manière globale, les pH varient relativement peu entre les différentes formulations et sont tous du même ordre de grandeur. Ils varient en effet entre 9,3 (formulation A-5) et 10,6 (III-3) avec une moyenne de 10,2 et un faible écart-type (0,3), évalué sur l'ensemble des 144 échantillons. En écartant la formulation A-5 qui est la seule relativement distinguée, les 11 autres formulations sont concentrées sur une plage de 0,5 unités de pH (10,1 et 10,6) avec une moyenne de 10,3 et un écart-type de 0,2.

Ces pH sont légèrement inférieurs aux valeurs habituellement mesurées (12 à 13) sur les matériaux cimentaires au jeune âge et cela pourrait en effet s'expliquer par leurs âges relativement élevés (environ 200 jours). Leur conservation durant cette période se serait donc accompagnée d'une baisse de pH, due à une carbonatation en surface dans les conditions d'humidité de la salle de conservation (HR = 95±3%).

Pour toutes les nuances cimentaires, le pH diminue avec le rapport E/C. Cela pourrait s'expliquer par l'augmentation de la porosité. La carbonatation étant principalement gouvernée par la diffusivité de la pâte de ciment [141], et cette diffusivité augmentant avec la porosité [142], la carbonatation augmente avec la porosité abaissant ainsi le pH³⁸. La représentation du pH en fonction de la porosité montre en effet qu'il diminue avec celle-ci pour chaque nuance cimentaire vérifiant une bonne corrélation linéaire, sauf pour le ciment CAC. Le constat principal qui sera utilisé dans la suite de l'étude est la corrélation linéaire entre porosité et pH indépendamment des liens de causalité impliqués.

4.2 Influence sur la biocolonisation

Afin d'étudier l'éventuelle influence du pH de surface des pâtes cimentaires sur leur colonisation, les taux de recouvrement moyens des différentes formulations sont représentés en fonction des pH initiaux mesurés avant introduction dans le bioréacteur (Figure IV.46(A)).

- Pour les deux ciments CEM III et CAC, le taux de recouvrement diminue de manière monotone avec l'augmentation du pH de surface et ce aux trois échéances.
- Pour le ciment CEM V, l'évolution n'est pas monotone mais le sens global de l'évolution du recouvrement avec le pH est décroissant aux deux premières échéances, comme pour les ciments CEM III et CAC.
- Pour le ciment CEM I, l'évolution n'est pas monotone et, contrairement aux autres ciments, son sens global correspond à une croissance du recouvrement avec le pH aux deux premières échéances.

Le pH de surface des pâtes de ciment évolue dans le temps au contact du milieu de culture (§ III.2.1, page 108). Afin de prendre cette évolution en compte, les taux de recouvrement sont représentés en fonction des pH mesurés à 7 jours (première échéance) (Figure IV.46(B)), l'essentiel de la colonisation des différentes surfaces ayant lieu au-delà de cette échéance.

Comme l'évolution la plus significative du pH de surface se manifeste pour les pâtes de ciment CAC (inversion de l'ordre des pH), c'est sur cette nuance que l'évolution du taux de recouvrement avec le pH diffère significativement selon le pH considéré (initial ou à 7 jours). En considérant le pH à 7 jours (Figure IV.46(B)), le taux de recouvrement est positivement corrélé au pH, et c'est l'inverse qui est observé en considérant le pH initial (Figure IV.46(A)). Pour le ciment CEM I, l'évolution devient monotone avec une bonne corrélation (positive).

³⁸ Même si le pH est mesuré en surface, la mesure évalue réellement le pH de la solution interstitielle du réseau poreux d'un petit volume en dessous de la surface. Cela justifie l'incidence de la porosité à travers la carbonatation sur les pH dits « de surface ».

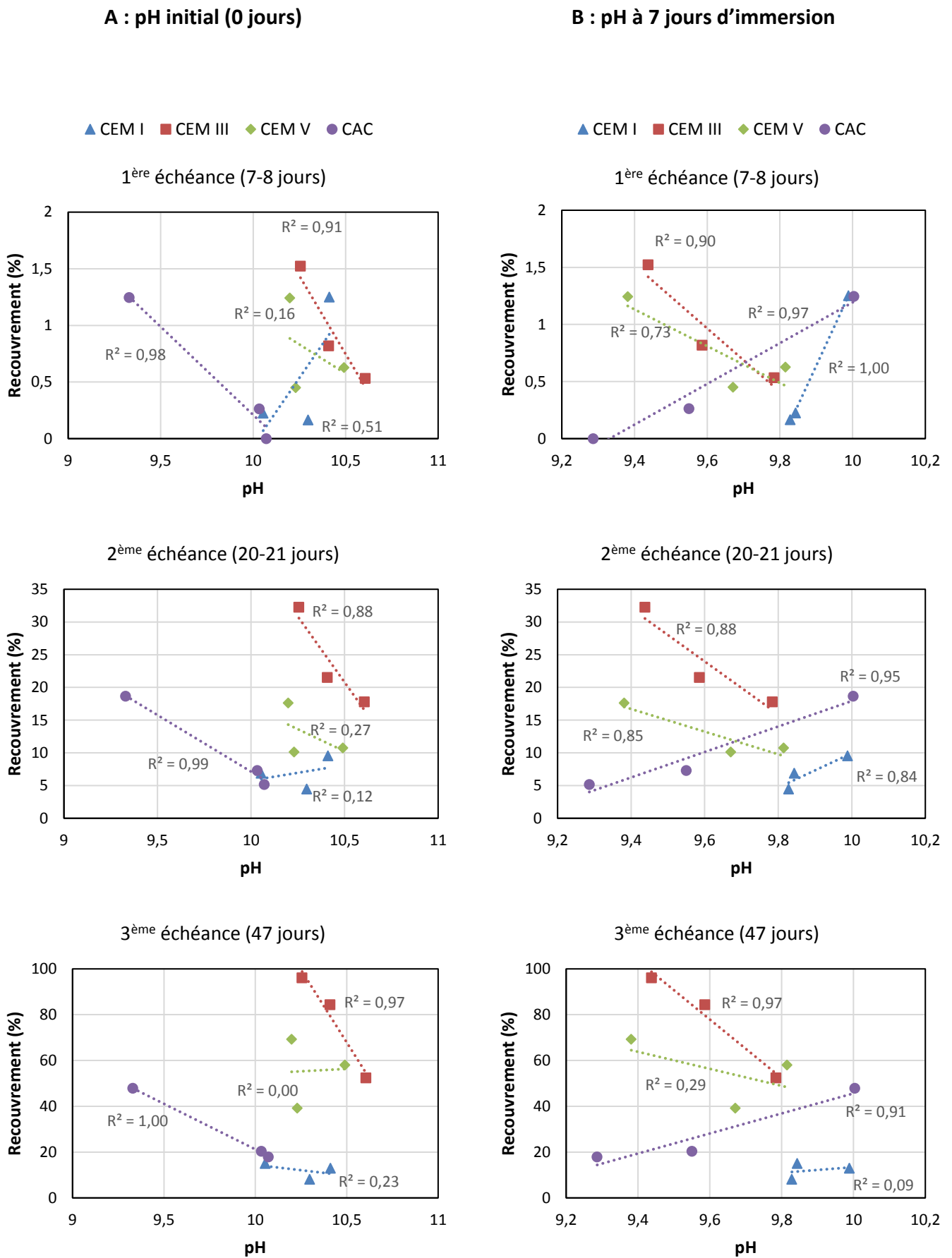


Figure IV.46 : taux de recouvrement en fonction du pH initial de surface (a) et du pH après 7 jours d'immersion (b).

Concernant les ciments CEM III et le CEM V, les évolutions changent peu selon le pH considéré, hormis une meilleure corrélation linéaire (négative) pour le ciment CEM V.

La prise en compte du pH à 7 jours, plus significatif, permet ainsi de distinguer deux types de corrélation avec le taux de recouvrement : négative pour les ciments CEM III et CEM V, et positive pour les ciments CEM I et CAC. Cela renforce l'hypothèse d'une influence limitée (par rapport à d'autres paramètres) du pH de surface sur la bioréceptivité.

La baisse de la colonisation avec l'augmentation du pH, vérifiée pour le ciment CEM III et dans une moindre mesure CEM V, ainsi que le ciment CAC en considérant le pH initial, est en accord avec la littérature où il a déjà été démontré qu'un pH élevé inhibe la colonisation des surfaces cimentaires (et autres surfaces rocheuses) par des microorganismes phototrophes et qu'une baisse de celui-ci (généralement par carbonatation accélérée) favorise et accélère cette colonisation [39], [44], [51], [74].

Une corrélation entre le pH de surface et la porosité a précédemment été observée. Etant donné les corrélations entre la porosité et plusieurs paramètres de rugosité, le pH de surface est également corrélé à ces paramètres. Ceci est vérifié pour les paramètres S_a et surtout S_{ds} qui est particulièrement déterminant dans la colonisation.

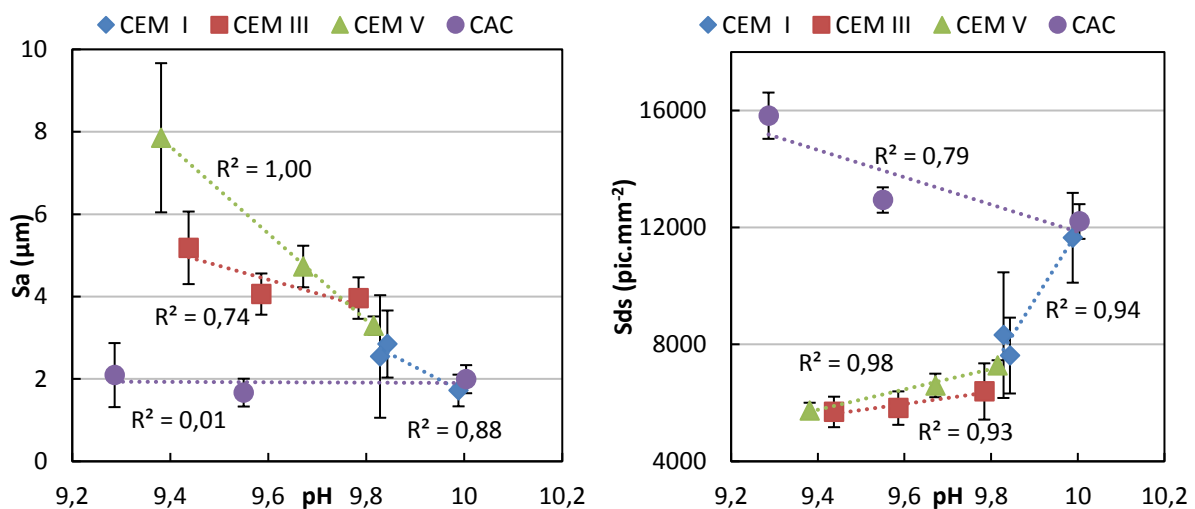


Figure IV.47 : corrélations entre le pH de surface (mesuré après 7 jours d'essai) et les paramètres de rugosité S_a et S_{ds} .

Ainsi, comme pour la porosité et le coefficient de capillarité, il est difficile d'affirmer que la corrélation (négative) du taux de recouvrement avec le pH (notamment pour le ciment CEM III) traduise une influence du pH sur la bioréceptivité des pâtes de ciment dans le cadre de ces travaux. Les évolutions non monotones et celles en sens opposé plaident par ailleurs pour une influence très limitée du pH de surface.

En raisonnant sur l'ensemble des formulations (tous ciments confondus), les valeurs extrêmes de pH ne correspondent pas aux valeurs extrêmes de taux de recouvrement (Figure IV.46) : la formulation au pH le plus bas (CAC) n'est par exemple pas la plus colonisée. Cela confirme

davantage l'influence limitée du pH de surface sur la bioréceptivité des pâtes cimentaires dans le cadre de l'essai de biocolonisation ici développé. Cette influence limitée est probablement (en partie) due à la faible dispersion des valeurs de pH sur l'ensemble des formulations : les pH initiaux varient en effet entre 9,3 et 10,6 (écart-type de 0,3) et les pH à sept jours entre 9,3 et 10,0 (écart-type de 0,2). Les différentes formulations ont des pH très proches, ce qui ne les différencie donc pas.

5 Conclusions intermédiaires

L'influence des différents paramètres des pâtes cimentaires sur leur colonisation et donc leur bioréceptivité, au sens de la colonisation par biofilm phototrophe, a été étudiée dans ce chapitre. Cette étude a permis dans un premier temps de relever une problématique particulièrement contraignante qui est celle de la corrélation existante entre plusieurs paramètres rendant difficile de déterminer quels paramètres sont réellement influents. En effet, si la colonisation est directement influencée par un premier paramètre et y est donc corrélée, elle se trouve automatiquement corrélée à tout autre paramètre, lui-même corrélé au premier même s'il n'a réellement aucune influence sur la colonisation. Cette corrélation est donc « artificielle » et ne traduit pas une quelconque influence physique. Il devient donc difficile de déterminer si l'un ou l'autre des paramètres, ou les deux, sont réellement influents sur la biocolonisation. Ceci est d'autant plus le cas que ces différentes corrélations établies vont souvent dans les sens rapportés dans la littérature.

Le pH de surface ne semble pas avoir une influence déterminante d'autant plus que les valeurs de pH sont très proches pour les formulations étudiées. De même que la porosité dans le cas d'échantillons totalement immergés.

La colonisation ne présente pas le même sens d'évolution avec un paramètre donné pour les quatre nuances cimentaires : au moins une nuance présente un sens opposé aux autres, pour l'ensemble des paramètres étudiés (dont les paramètres de rugosité). Ces évolutions ne sont par ailleurs pas souvent monotones. En plus, à l'exception de la densité de pics à la surface S_{ds} , aucun autre paramètre ne présente une tendance générale commune vérifiée sur plusieurs ciments. Tous ces constats plaident pour une influence non dominante des divers paramètres à l'exception donc de la densité de pics.

L'évolution de la colonisation avec ce paramètre d'espacement (S_{ds}) montre en effet une tendance commune à la diminution vérifiée sur huit des douze formulations étudiées (CEM III, CEM V, I-4 et I-5). Ce paramètre semble être dominant ou du moins le plus déterminant parmi les paramètres étudiés. Le « modèle du point d'accrochage » proposé, accordant un rôle majeur aux aspérités de la surface dans sa biocolonisation, permet d'expliquer l'influence de ce paramètre et présente des ajustements satisfaisants avec les données expérimentales. Le domaine de validité de ce modèle se limite cependant aux densités de pics intermédiaires, ce qui explique l'écart par rapport au modèle des points expérimentaux correspondants aux formulations présentant les densités de pics les plus élevées (I-3 et CAC).

Ces écarts ont tout de même pu être expliqués sans pour autant remettre en cause la validité du modèle dans le domaine des densités de pics intermédiaires. Sa validité pourrait par ailleurs être étendue au domaine des densités de pics élevées, mais cela nécessiterait l'intégration d'autres paramètres informant sur la distribution en hauteur des pics, qui doivent donc être des paramètres d'amplitude ou hybrides.

Sur l'ensemble des paramètres étudiés, les ciments qui se distinguent par leur sens d'évolution sont le plus souvent CEM I et CAC alors que les ciments CEM III et CEM V présentent le plus souvent les mêmes sens d'évolution. Malgré la similitude de compositions chimiques de ces deux derniers ciments, ce constat ne semble pas lié à une influence directe de la composition chimique (comme source de nutriments) ni à une influence du pH de surface. Ce constat semble plutôt lié à aux différences de rugosité, les pâtes de ciments CAC et CEM I (en partie) étant discriminés des autres formulations par des aspects de leur rugosité, comme cela a été démontré.

La diminution de la colonisation avec la rugosité arithmétique moyenne S_a des pâtes de ciments CAC et CEM I peut s'expliquer par une texture resserrée (hautes fréquences spatiales) contre une texture plus espacée pour les ciments CEM III et CEM V donnant lieu à une augmentation de la colonisation avec S_a , ce qui est conforme aux résultats publiés dans la littérature. Cette interprétation est également valable pour le ratio de surface développée S_{dr} (paramètre hybride).

En résumé, dans les conditions de l'essai de biocolonisation accélérée, les paramètres de rugosité semblent prendre le dessus sur les autres paramètres. Parmi eux, ce sont les paramètres d'espacement qui sont les plus déterminants et notamment la densité de pics qui est dominante sur un domaine. Les paramètres d'amplitude et hybrides interviennent tout de même et pourraient jouer un rôle déterminant au domaine des hautes densités de pics où cette densité n'est plus dominante.

Chapitre V.

Indentation des pâtes cimentaires pour l'étude de leur détérioration mécanique en surface

La biodétérioration des matériaux cimentaires est un phénomène qui affecte des épaisseurs relativement faibles (de l'ordre du millimètre) des surfaces cimentaires. La technique d'indentation semble donc potentiellement pertinente pour l'étude des aspects mécaniques de la biodétérioration ou toute autre détérioration sur de faibles épaisseurs.

Ce chapitre est consacré à la mise au point de la technique d'indentation ainsi qu'à la présentation des résultats de son application aux pâtes cimentaires. Une étude de neuf formulations avec des ciments et des rapports E/C différents est d'abord présentée en mettant l'accent sur l'influence de la porosité sur le module d'élasticité. Ensuite, des échantillons ont été chimiquement attaqués, simulant une biodétérioration de nature chimique (lixiviation), puis testés par indentation. Les paramètres mécaniques mesurés sur ces échantillons sont par la suite comparés à ceux mesurés sur des échantillons sains, mettant en évidence la détérioration d'un point de vue mécanique.

1 Détermination de l'aire de contact – profondeur de pénétration

L'aire de contact projetée A_p , déterminée en fonction de la profondeur maximale de contact $h_{c\ max}$ (équation II.13, page 85), est calculée à partir de l'équation II.12 (page 84) qui découle des travaux de Sneddon [104] en supposant un affaissement sur les bords du contact et la non formation d'un bourrelet. Cette condition a bien été vérifiée sur les essais avec un affaissement perceptible sur le profil obtenu par microscopie confocale (Figure V.1) :

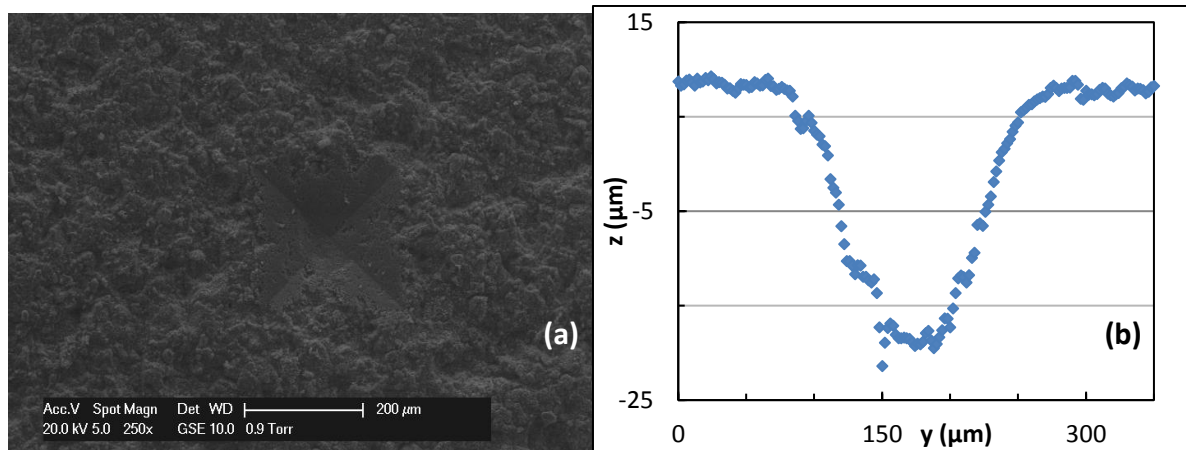


Figure V.1 : empreinte d'indentation observée au MEB (a) et profil de cette empreinte obtenu par microscopie confocale (b).

L'estimation de la profondeur de pénétration avec la prise en compte de l'imprécision dans la détection de la surface est tout d'abord présentée.

1.1 Estimation de la profondeur de pénétration

Avant l'essai d'indentation, la pointe est positionnée à environ 2 mm de l'échantillon. L'essai commence par une phase d'approche où la pointe est déplacée vers l'échantillon, puis elle entre en contact avec celui-ci et s'enfonce. Le cycle programmé de charge – décharge et l'enregistrement des données (force, déplacement) ne débutent que lorsque la charge appliquée atteint une valeur minimale d'environ 1 N pour laquelle la pénétration est considérée nulle (Figure V.2).

En réalité, quand cette charge d'environ 1 N est atteinte, la pénétration a déjà une valeur positive non nulle, ce qui traduit une imprécision dans la détection de la surface qui consiste à déterminer le déplacement de référence (zéro) par rapport auquel la pénétration est calculée. Cette référence devrait correspondre au déplacement mesuré lors du passage d'une charge nulle à une charge non nulle. La qualité de sa détermination dépend des précisions de l'appareil utilisé. L'appareil utilisé dans ces travaux détecte la surface à 1 N de charge appliquée et cette imprécision se répercute sur la profondeur de pénétration qui est ainsi sous-estimée.

Une extrapolation linéaire est réalisée pour estimer le déplacement à charge nulle ($-h_0$ sur Figure V.2) qui correspond à la référence de pénétration. Cette extrapolation est réalisée à partir des données expérimentales sur l'intervalle de charges allant jusqu'à 2 N (Figure V.2).

Elle suppose une bonne approximation linéaire de l'évolution du déplacement avec la force appliquée pour les charges allant de zéro à 2 N, ce qui est vérifié sur l'intervalle [1, 2N] (Figure V.2) avec des coefficients de détermination de 0,9 en moyenne pour les régressions linéaires réalisées sur cet intervalle.

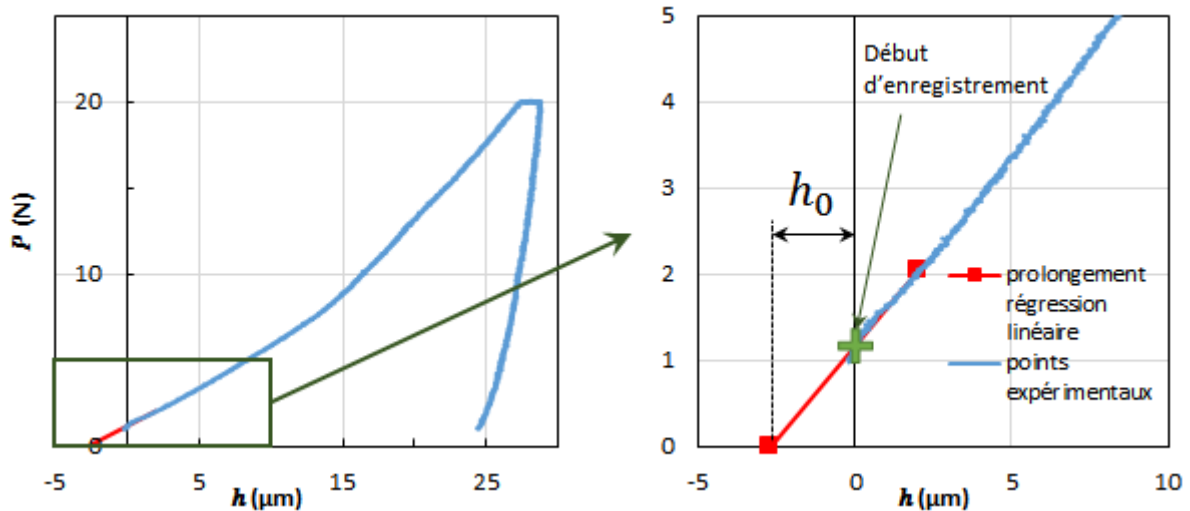


Figure V.2 : détection de surface et correction par extrapolation linéaire de la profondeur de pénétration.

Le déplacement (ou la pénétration issue de l'extrapolation) h_e est ainsi estimé comme suit :

$$h_e = h + h_0 \quad (V.1)$$

où h est le déplacement directement mesuré par l'appareil.

Cette estimation a une répercussion sur le déplacement maximal h_{max} qui est utilisé pour le calcul du « module d'élasticité » E du matériau. Le terme « module d'élasticité » est ici présenté avec des guillemets car ce n'est pas un comportement purement élastique qui est analysé. En effet, en raison de l'endommagement en sommet de pointe (présence de microfissures), les valeurs de module d'élasticité peuvent être sous ou surestimées. Cependant, les déterminations ici des « modules d'élasticité » des pâtes cimentaires se limitent à une approche comparative d'une part pour les essais d'indentation de cette thèse, et d'autre part avec les résultats de la littérature, où des « modules d'élasticité » sont calculés de la même manière [116], [121]. Par contre, cela n'a aucune répercussion sur le calcul de la rigidité S qui est l'autre paramètre déterminant pour le calcul du « module d'élasticité » (équations I.31 et I.32, page 62). Un décalage de l'origine des déplacements est équivalent à une translation de la courbe charge – déplacement, la pente en début de décharge restant inchangée.

Les déplacements maximaux et les « modules d'élasticité » estimés par extrapolation linéaire sont tracés ci-dessous (Figure V.3) en fonction des mêmes grandeurs mesurées avec une origine des déplacements à 1 N. Il s'agit de données obtenues sur un ensemble de 514 points d'indentation correspondant à neuf formulations de pâte de ciment (3 ciments et 3 rapports E/C).

Les résultats montrent une excellente corrélation linéaire entre les deux grandeurs estimées et mesurées. L'extrapolation linéaire augmente de 10% le déplacement maximal et baisse donc de 10% le « module d'élasticité ».

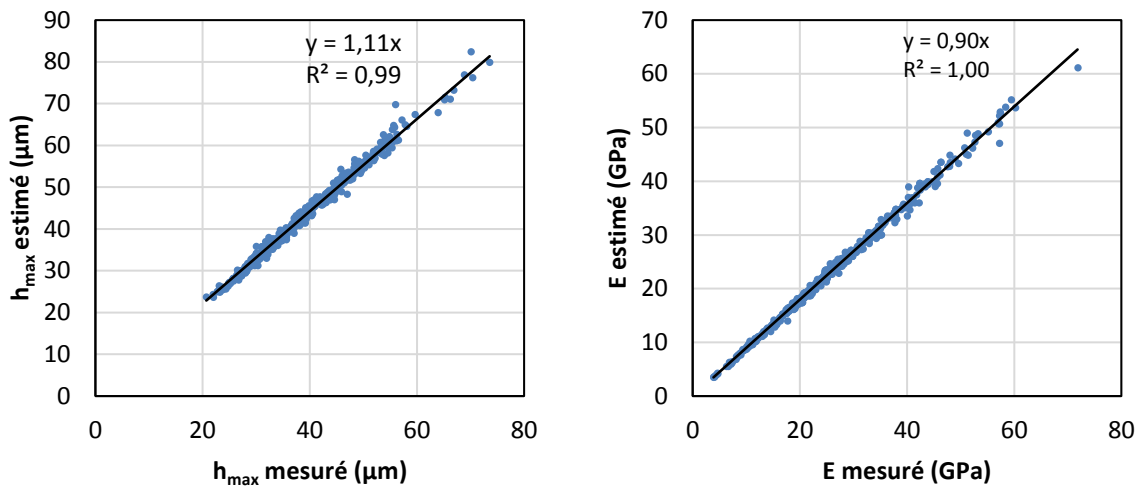


Figure V.3 : déplacement maximal et « module d'élasticité » estimés à partir de l'extrapolation linéaire en fonction des grandeurs directement mesurées.

1.2 Comparaison aux résultats d'analyse de topographie d'empreinte

Des empreintes résiduelles d'indentation ont été étudiées selon leurs topographies de surface obtenues par microscopie confocale. L'objectif est ici d'étudier la géométrie de ces empreintes pour la comparer aux données recueillies avec les essais d'indentation instrumentée. L'étude porte sur 18 empreintes d'indentation réalisées sur un échantillon de pâte de ciment CEM I ($E/C = 0,3$). Les topographies des empreintes sont de $200 \times 200 \mu\text{m}^2$. La méthode d'analyse, détaillée dans l'Annexe 7, a permis de déterminer les angles résiduels θ_r des empreintes (Figure V.4).

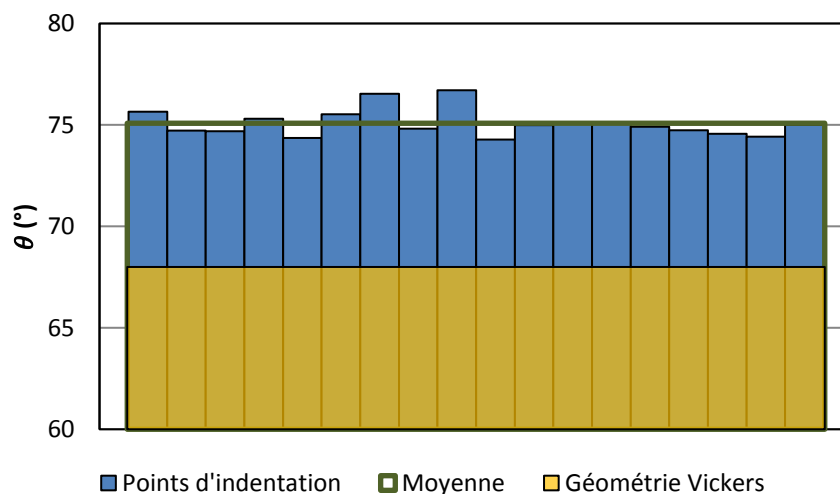


Figure V.4 : angles θ_r déterminés sur les empreintes résiduelles d'indentation.

Ces angles présentent une moyenne de $75,1^\circ$ avec une faible dispersion (écart-type de 0,7). Ils sont supérieurs à l'angle caractéristique de la géométrie de la pointe Vickers utilisée pour les essais d'indentation ($\theta_v = 68^\circ$). Cette différence peut s'expliquer par le retour élastique qui a lieu, impliquant une augmentation d'angle sur l'empreinte résiduelle par rapport à l'angle au moment du contact (Figure V.5).

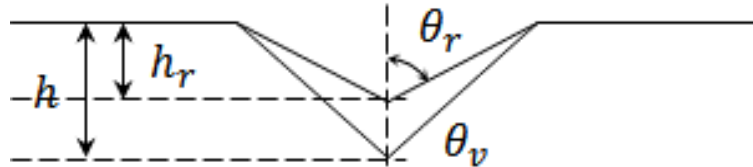


Figure V.5 : représentation schématique du retour élastique.

La profondeur résiduelle h_r , également déterminée à partir de l'analyse de l'empreinte, permet d'estimer la profondeur maximale de pénétration lors du contact h_m :

$$h_m = h_r \cdot \frac{\tan \theta_r}{\tan \theta_v} \quad (\text{V.2})$$

Ces profondeurs ont été confrontées à celles déterminées à partir des courbes d'indentation sans (h_{max}) et avec prise en compte de l'extrapolation linéaire $h_{e\ max}$ (Figure V.6). Cette représentation montre que les profondeurs maximales déterminées par extrapolation correspondent mieux à celles mesurées sur les empreintes.

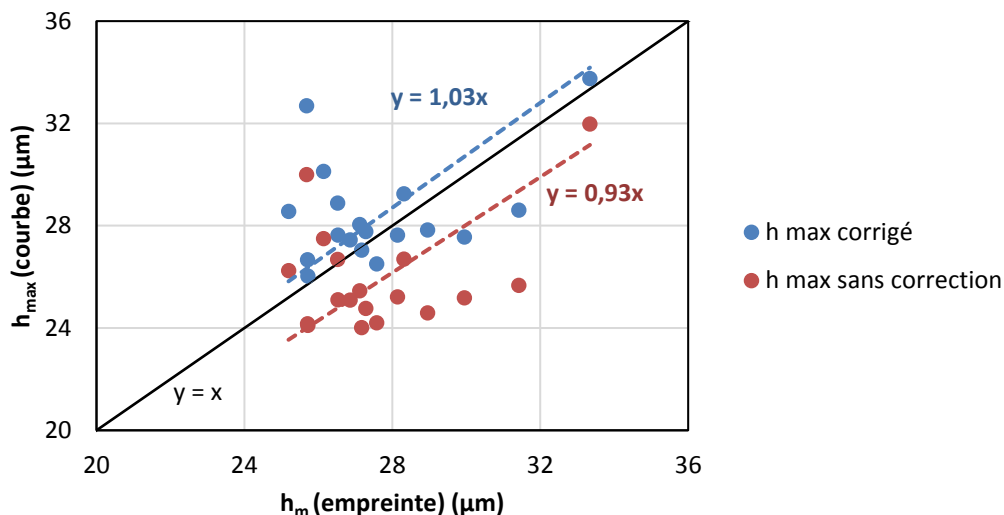


Figure V.6 : profondeurs maximales corrigées et non corrigées déterminées par l'essai d'indentation (courbes force – déplacement) en fonction de celles estimées par l'analyse de topographie.

2 Observations générales – paramètres associés à une formulation

Les paramètres mécaniques (« module d'élasticité » E et dureté d'indentation H) associés à une formulation de pâte de ciment durcie ont été estimés par des moyennes, calculées à partir de plusieurs indentations (nombre donné au Tableau V.1) réalisées sur trois échantillons (de

chaque formulation). Cependant, tous les points ne sont pas pris en compte dans ces moyennes et certains sont écartés des analyses pour différentes considérations détaillées dans cette partie.

L'objectif de cette partie est de fixer la manière dont les paramètres mécaniques associés à une formulation sont estimés. Cela revient donc à choisir les critères selon lesquels les points d'indentations sont retenus pour les analyses statistiques. Ces critères découlent d'observations générales sur les allures des courbes charge - déplacement ($P - h$) et sur la dispersion des mesures sur les échantillons.

2.1 Points particuliers

Les courbes $P - h$ issues des essais d'indentation ont été analysées individuellement afin d'en extraire les paramètres mécaniques. Certaines courbes (Figure V.7) s'écartent de l'allure typique précédemment présentée (Figure II.12, page 82). La forme la plus visible et la plus fréquente consiste en un saut dans la profondeur de pénétration (Figure V.7(a)). Cette discontinuité, observée dans la littérature sur les matériaux cimentaires [112], est vraisemblablement due à un endommagement important et brusque lors de la phase de chargement. D'autres courbes présentent des points d'inflexion (Figure V.7(b)), ce qui peut également être dû à un endommagement plus modéré et moins brusque.

Ces deux types de singularités résultent en une augmentation remarquable de la profondeur de pénétration par rapport à la moyenne (sur un échantillon).

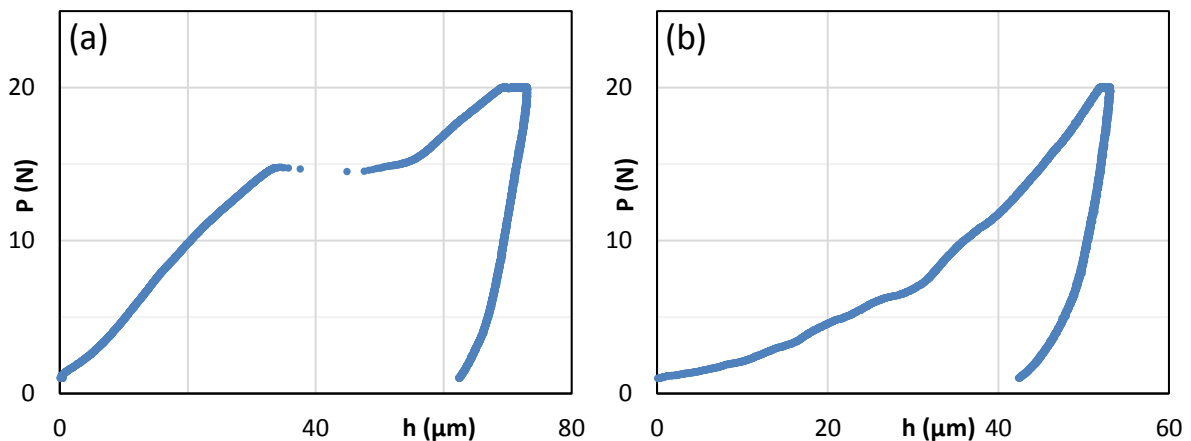


Figure V.7 : exemples de courbes charge - déplacement ($P - h$) de données écartées de l'analyse.

Tableau V.1 : points d'indentation particuliers et points retenus par formulation étudiée.

Ciment	CEM I			CEM III			CEM V		
E/C	0,3	0,4	0,5	0,3	0,4	0,5	0,3	0,4	0,5
Points particuliers (%)	7,0	1,9	3,8	1,8	0,0	7,9	4,6	0,0	0,0
Nombre de points retenus	35	29	34	37	37	37	41	44	42

Ces courbes particulières ont été écartées des analyses. Cela correspond à 3% de points écartés sur l'ensemble des points indentés. Formulation par formulation, le plus grand pourcentage de points écartés est d'environ 8% pour le CEM III à E/C = 0,5 (Tableau V.1).

2.2 Dispersion des mesures sur les échantillons

Les points indentés sur un échantillon ont été disposés sur trois lignes (L1, L2 et L3) parallèles à la surface (Figure II.13).

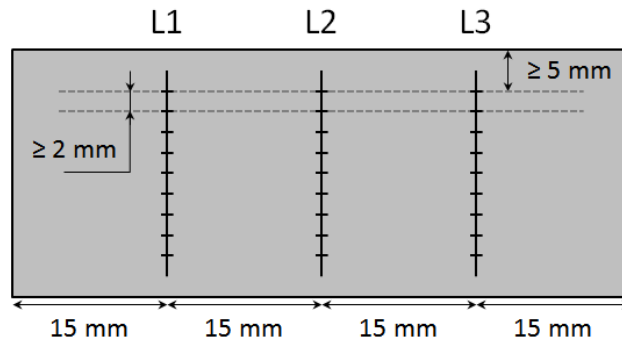


Figure V.8 : disposition des points d'indentation sur un échantillon, exemple avec 27 points (9 par ligne).

Les « modules d'élasticité » obtenus indiquent que sur un même échantillon, les deux lignes extrêmes (L1 et L3) donnent des résultats comparables. La ligne centrale (L2) donne cependant des « modules d'élasticité » plus élevés, ainsi qu'une dispersion plus importante entre valeurs (Figure V.9). Cette observation a été confirmée par une statistique globale sur les échantillons étudiés (Figure V.10). Pour s'affranchir de l'influence des formulations et évaluer uniquement l'influence de la position du point d'indentation sur un échantillon, un « module d'élasticité réduit » (E^*) sans dimension a été calculé pour chaque point d'indentation :

$$E^* = \frac{E}{\bar{E}_{(L1,L3)}} \quad (\text{A1.3})$$

où $\bar{E}_{(L1,L3)}$ est la moyenne des « modules » calculée sur les deux lignes extrêmes (L1 et L3) de l'échantillon. La moyenne et l'écart type de ces « modules » réduits ont ensuite été calculés sur l'ensemble des points des lignes L1 et L3 d'une part et de la ligne L2 d'autre part (Figure V.10).

Le résultat de ces statistiques (Figure V.10) confirme clairement la tendance constatée sur les échantillons :

- La ligne du milieu (L2) présente un écart avec les deux autres lignes avec des « modules d'élasticité » environ 1,7 fois plus élevés en moyenne,
- Les « modules d'élasticité » mesurés sur la ligne L2 sont plus dispersés (écart-type de 0,28 en « module réduit ») que ceux mesurés sur les autres lignes (écart-type de 0,18).

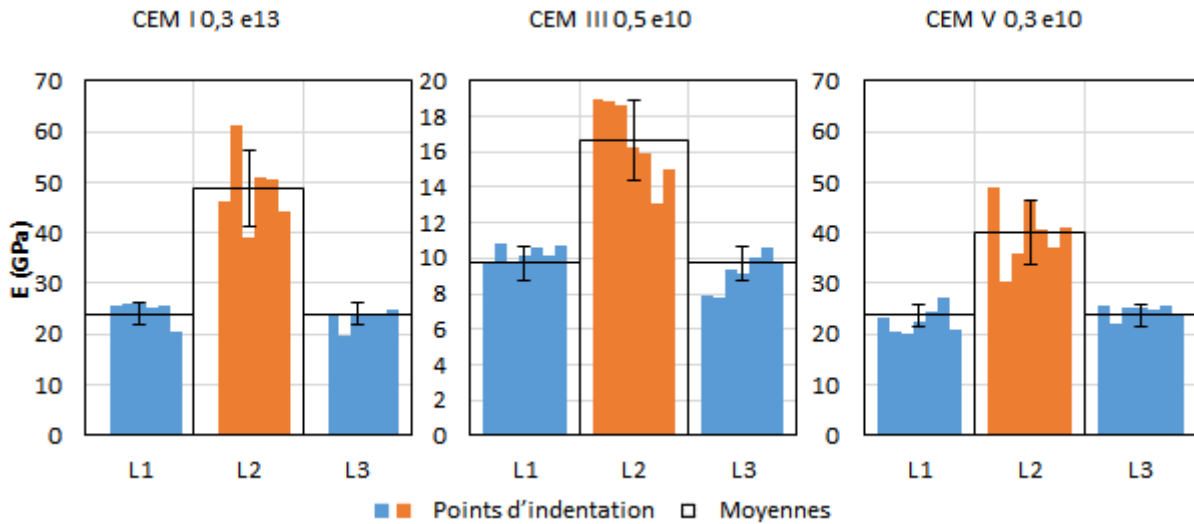


Figure V.9 : dispersion des « modules d'élasticité » de trois échantillons.

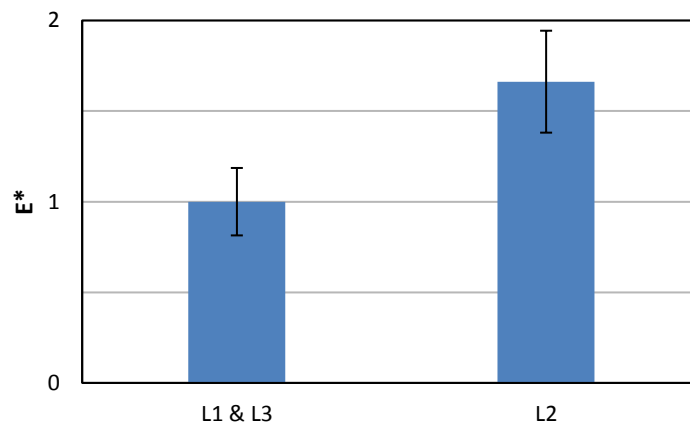


Figure V.10 : statistique sur la dispersion des « modules d'élasticité » entre les différentes lignes des échantillons.

Ces différences entre lignes pourraient s'expliquer par une hétérogénéité de l'échantillon due à sa mise en œuvre. Afin de s'affranchir de ce problème, les « modules d'élasticité » des échantillons (et des formulations) sont estimés par la moyenne des « modules d'élasticité » obtenus sur les deux lignes extrêmes, c'est-à-dire en écartant les mesures réalisées sur la ligne du milieu. Ce choix est justifié par :

- Le plus grand nombre de points obtenus sur ces deux lignes, ce qui est statistiquement plus favorable.
- La plus faible dispersion sur ces deux lignes.

Le nombre de points retenus pour l'estimation des paramètres mécaniques des différentes formulations est reporté au Tableau V.1.

Environ 37 points sont retenus en moyenne avec un minimum de 29 points pour le CEM I à E/C = 0,4. A titre de comparaison avec d'autres résultats de micro-indentation, les « modules

d'élasticité » présentés par Zhang *et al.* [116] représentent des moyennes sur 5 points d'un seul échantillon. Constantinides [121] présente une moyenne sur 10 points sur un seul échantillon.

3 Résultats sur les échantillons sains

Des échantillons de neuf formulations (CEM I, CEM III et CEM V) de pâtes de ciment ont fait l'objet d'essais d'indentation après 28 jours de cure sans avoir subi aucune attaque auparavant. Ils sont ainsi désignés « échantillons sains » par opposition aux échantillons ayant subi une attaque. Cette partie est consacrée aux résultats relatifs à ces échantillons. Les données de l'analyse statistique des résultats des neuf formulations sont récapitulées ci-dessous (Tableau V.2).

Tableau V.2 : récapitulatif de l'analyse statistique (moyenne μ , écart-type σ et coefficient de variation³⁹ c_v) des résultats sur 9 formulations. Profondeur maximale de pénétration h_{max} , « module d'élasticité » E et dureté d'indentation H ⁴⁰.

Ciment		CEM I			CEM III			CEM V		
E/C		0,3	0,4	0,5	0,3	0,4	0,5	0,3	0,4	0,5
h_{max}	μ (μm)	29,4	35,7	36,1	39,2	48,4	57,5	34,6	41,5	58,1
	σ (μm)	1,8	2,3	3,7	5,4	4,6	4,6	2,7	4,9	10,0
	c_v (%)	6	6	10	14	10	8	8	12	17
E	μ (GPa)	25,1	18,7	17,2	22,9	16,2	8,8	23,1	21,5	9,3
	σ (GPa)	4,1	2,6	2,5	5,5	3,2	1,8	3,6	3,6	3,2
	c_v (%)	16	14	15	24	20	20	15	17	34
H	μ (GPa)	1,29	0,84	0,87	0,67	0,42	0,31	0,87	0,58	0,32
	σ (GPa)	0,19	0,13	0,25	0,17	0,09	0,05	0,16	0,16	0,11
	c_v (%)	14	15	29	25	21	17	19	27	34

3.1 Profondeur de pénétration

Les profondeurs de pénétration enregistrées sont de l'ordre de quelques dizaines de microns. En prenant en compte la règle de Buckle [117], cela correspond à une zone impactée (sollicitée) d'environ 300 μm (pour le ciment CEM I à E/C = 0,3), ce qui est supérieur à la taille caractéristique de la microstructure des pâtes de ciment (de l'ordre de quelques dizaines de microns, Figure V.11). Les essais de micro-indentation fournissent donc les propriétés mécaniques de la pâte de ciment elle-même (et non pas des phases individuelles la constituant).

La validité des profondeurs atteintes est par ailleurs confirmée par la littérature. Zhang [143] a reporté des profondeurs comparables (35 à 87 μm) dans le cas d'une étude de pâtes

³⁹ Le coefficient de variation c_v (ou écart-type relatif) d'un paramètre est défini comme le rapport de l'écart-type σ sur la moyenne μ : $c_v = \mu/\sigma$. Il est exprimé en pourcentage et représente une mesure de dispersion relative.

⁴⁰ Il est rappelé que la dureté d'indentation est différente des duretés classiquement mesurées par essais normalisés (Vickers, Brinell, Rockwell...). Elle est définie comme le rapport de la charge maximale sur l'aire de contact projetée et est donc homogène à une pression.

cimentaires (CEM I) avec et sans addition de fumée de silice, en utilisant le même type de pointe (Vickers) et la même charge maximale (20 N). Constantinides [121] a réalisé des essais de micro-indentation à profondeur maximale imposée à 10 μm . Cette profondeur, inférieure à celles ici enregistrées (environ 40 μm en moyenne) était suffisante pour déterminer des paramètres homogénéisés de la pâte de ciment.

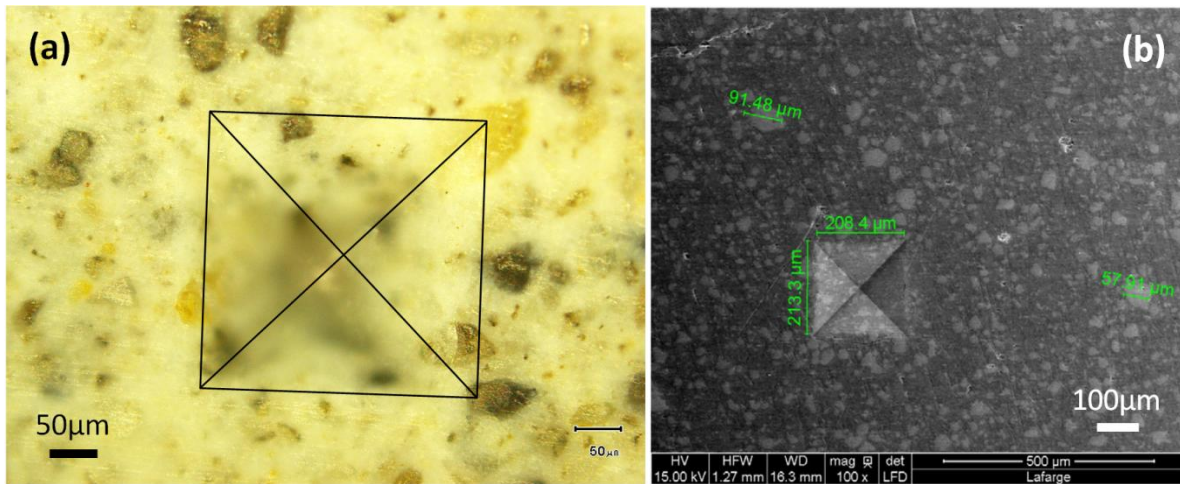


Figure V.11 : (a) empreinte résiduelle de micro-indentation observée par microscopie optique sur une pâte de ciment (CEM III) ; (b) empreinte de micro-indentation sur une pâte de ciment (CEM I) observée au MEB [116].

La dispersion des profondeurs de pénétration est acceptable (4 μm d'écart-type en moyenne sur toutes les formulations), de telles dispersions sont également présentes dans les travaux cités [121], [143]. Cela représente environ 10% en moyenne en termes de coefficients de variation.

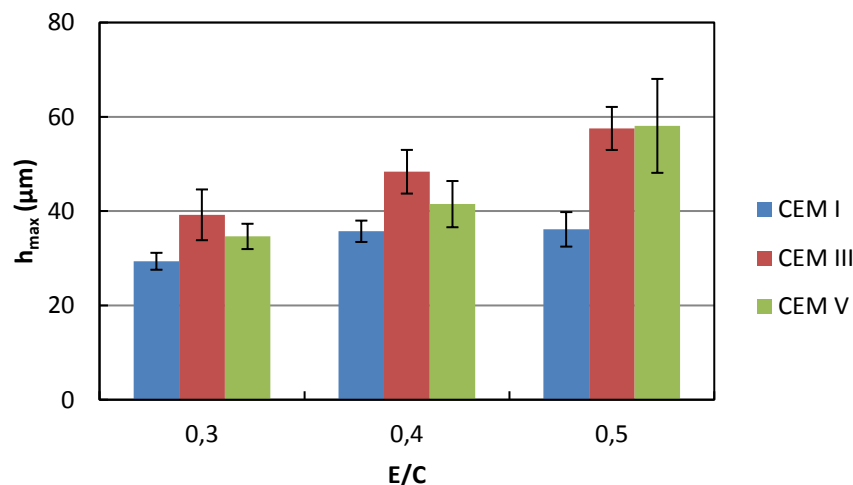


Figure V.12 : profondeurs de pénétration h_{max} mesurées sur pâtes cimentaires saines à 28 jours.

Si une telle dispersion peut d'une part traduire une hétérogénéité des pâtes cimentaires, elle pourrait d'autre part également provenir d'erreurs de mesure (détection de surface). Les erreurs de détection de surface, malgré la méthode d'estimation adoptée (§ V.1.1), pourraient

être amplifiées par une rugosité plus importante de la surface. Afin de vérifier une telle incidence de la rugosité, une corrélation entre la rugosité arithmétique moyenne (S_a) et la dispersion (écart-type) a été envisagée (Figure V.13). L'écart type semble globalement croître avec la rugosité S_a . Pour les différentes nuances cimentaires prises séparément, ce constat est vérifié pour les ciments CEM I et CEM III, mais pas pour CEM III.

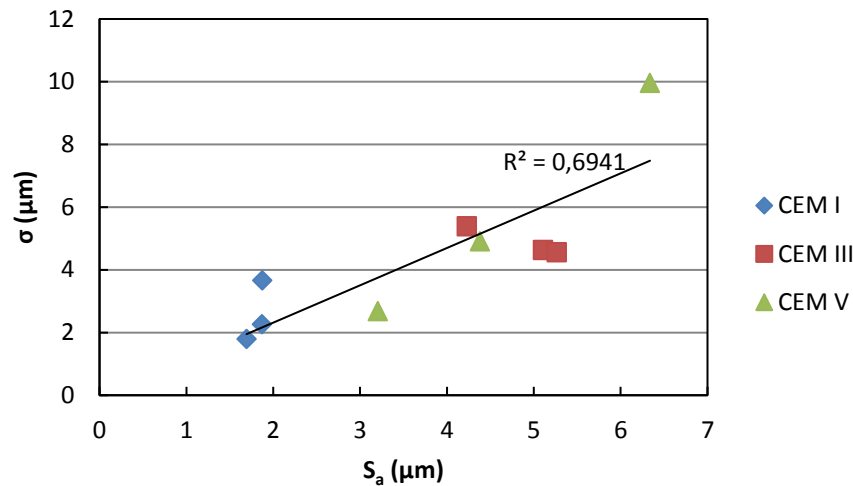


Figure V.13 : corrélation entre l'écart-type sur la profondeur maximale de pénétration et la rugosité pour les différentes formulations étudiées.

La rugosité et son influence sur la détection de surface ne suffisent pas pour expliquer la dispersion des profondeurs de pénétration mesurées. L'hétérogénéité des pâtes de ciment (microstructure et porosité) joue aussi un rôle. L'effet de la porosité sera abordée plus loin (§ V.3.3).

Il convient enfin de noter que la rugosité mesurée sur les surfaces respecte le critère de Miller *et al.* [119]⁴¹ mais pas celui rapporté par Trtik *et al.* [9]⁴².

3.2 Module d'élasticité et dureté d'indentation

Pour chaque formulation, la dispersion des « modules d'élasticité » estimés est mesurée par l'écart-type et le coefficient de variation (Tableau V.2). Les écart-types varient entre 1,8 et 5,5 GPa avec une moyenne de 3,3 GPa. Ils sont proches de l'écart-type enregistré par Constantinides [121] sur son essai de micro-indentation (3,2 GPa) mais supérieurs à ceux enregistrés par Zhang [143] (1,1 à 2,1 GPa) (Figure V.15). La moyenne du coefficient de variation est d'environ 19%, soit légèrement supérieure aux coefficients enregistrés par Constantinides [121] (15%) et Zhang [143] (environ 10%). Restant globalement dans les mêmes ordres de grandeur reportés dans la littérature, la dispersion sur les « modules d'élasticité » est considérée comme acceptable.

⁴¹ $R_q(S = (200 \cdot h)^2) < h/5$

⁴² $R_a < h/20$

Pour les différentes nuances cimentaires, le « module d'élasticité » estimé décroît avec le rapport E/C (Figure V.14), ce qui est en accord avec la littérature [143]–[145] et s'explique notamment par l'augmentation de la porosité avec le rapport E/C. La relation entre la porosité et le « module d'élasticité » sera traitée dans une partie ultérieure. La décroissance linéaire observée dans les travaux cités (coefficient de détermination R^2 d'environ 1 pour les régressions linéaire) est par ailleurs bien vérifiée pour le ciment CEM III. Cependant, cette linéarité est moins vérifiée pour les ciments CEM I et (surtout) CEM V.

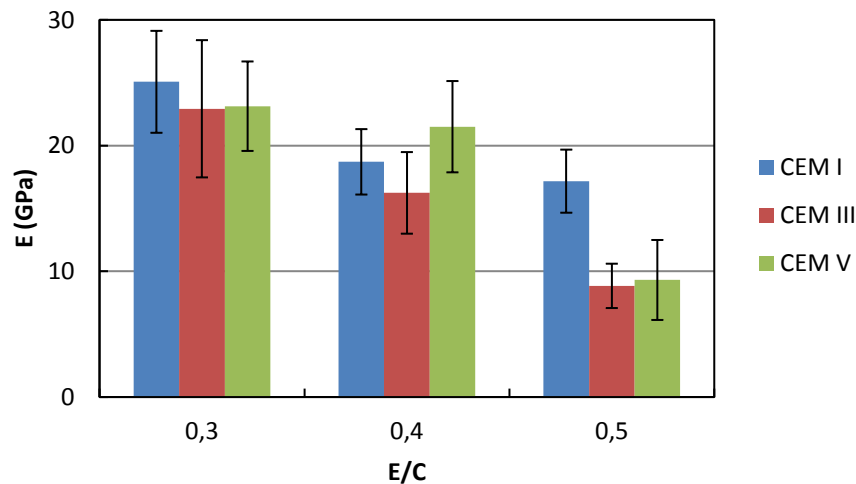


Figure V.14 : « module d'élasticité » E mesuré sur pâtes cimentaires saines à 28 jours.

Les « modules d'élasticité » des formulations à base de ciment CEM I sont comparés aux résultats d'autres travaux ([93], [121], [143]–[145]) (Figure V.15). Des données sur les matériaux utilisés pour ces travaux sont reportées par ailleurs (Tableau V.3). Différentes techniques expérimentales ainsi que de la simulation numérique ont été employées pour évaluer le « module d'élasticité » de pâtes cimentaires. Cependant, la littérature manque de données sur des nuances cimentaires autres que CEM I, la comparaison se limitera donc à cette seule nuance cimentaire.

En outre, peu de résultats obtenus par micro-indentation sont reportés : les travaux de Constantinides [121] sont limités à une seule formulation (ciment Portland) en utilisant une pointe Berkovich. Une seule formulation (CEM I) a également été étudiée par Lajili *et al.* [93] avec un poinçon plat. Zhang *et al.* [116], utilisant une pointe Vickers, ont traité deux ciments (CEM I avec et sans addition de fumée de silice), avec trois rapports E/C pour chacun.

En dehors de l'indentation, Carde [146], Marchand [147] et Lajili *et al.* [93] ont mesuré les « modules d'élasticité » de pâtes de ciment (CEM I) avec des essais conventionnels de compression. La technique de résonance élastique a également été utilisée par Haecker *et al.* [145]. Kamali *et al.* [144] et Haecker *et al.* [145] ont utilisé la simulation numérique pour déterminer les « modules d'élasticité » de pâtes de ciment (CEM I) à différents rapports E/C (0,25 ; 0,4 et 0,5) en utilisant les données mécaniques des différentes phases cimentaires constituantes (portlandite, C-S-H, phases non hydratées, porosité ...).

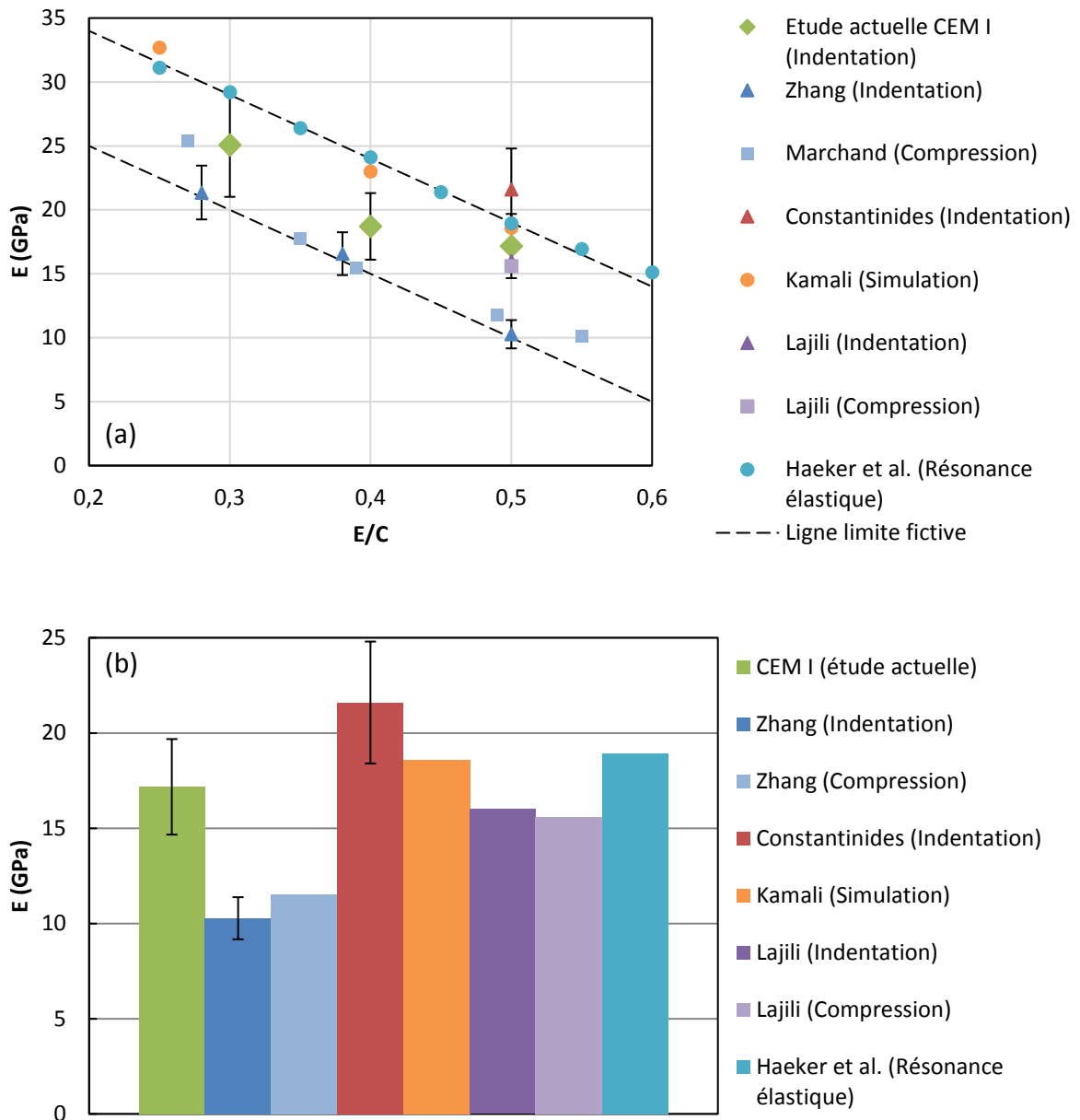


Figure V.15 : confrontation des « modules d'élasticité » estimés aux données de littérature ([93], [121], [143]–[145]) en fonction du rapport E/C et focus sur le cas E/C = 0,5 (b).

Tableau V.3 : données sur les matériaux étudiés dans la littérature.

Référence	Ciment	Cure	Age
Zhang [143] et Marchand [147]	CEM I 52,5	Enveloppés dans du papier d'aluminium, (T=20±1°C, 50±5% HR), rotation 15h	28 jours
Constantinides [121]	Ciment Portland	Dans l'eau de chaux, température ambiante	5 mois
Kamali <i>et al.</i> [144]	CEM I	-	-
Lajili <i>et al.</i> [93]	CEM I 52,5 N CP2	Dans solution basique (NaOH = 3 g/l, KOH = 10 g/l)	28 jours
Haeker <i>et al.</i> [145]	Ciment Portland	Cure saturée	28 jours

Les « modules d'élasticité » estimés dans cette thèse sont du même ordre de grandeur que l'ensemble des résultats rapportés (Figure V.15). Présentés en fonction du rapport E/C, ces résultats occupent un domaine délimité par deux lignes fictives parallèles (pente d'environ -50 GPa). La ligne limite inférieure correspond globalement aux valeurs déterminées par Zhang *et al.* [116] et Marchand [147], alors que la ligne supérieure correspond à celles déterminées par Haecker *et al.* [145] et Kamali *et al.* [144]. La largeur de ce domaine (environ 9 GPa) pourrait probablement s'expliquer par les différences des cures réalisées (Tableau V.3). Les conditions de cure influencent en effet le degré d'hydratation qui conditionne le « module d'élasticité », qui croît avec le degré d'hydratation [148]. La cure des échantillons enveloppés dans du papier d'aluminium peut engendrer une hydratation moins importante comparativement à la cure sous saturation au même âge (28 jours), ce qui peut expliquer les « modules d'élasticité » inférieurs mesurés par Zhang *et al.* [116].

Pour E/C = 0,5 qui correspond à la formulation la plus documentée, le « module d'élasticité » mesuré est proche de la majorité des autres résultats et correspond approximativement à la moyenne de ces mesures.

La dureté d'indentation diminue également avec le rapport E/C (Figure V.16).

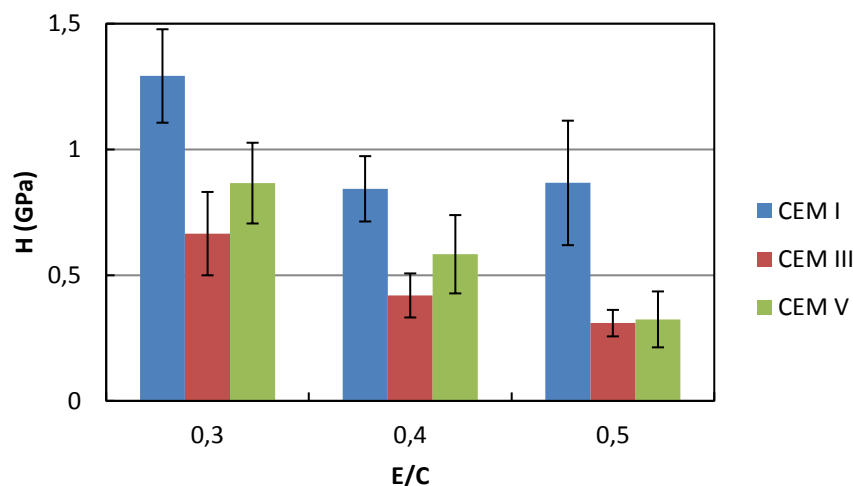


Figure V.16 : dureté H mesurée sur pâtes cimentaires saines à 28 jours.

3.3 Relation avec la porosité

Les « modules d'élasticité » des neuf formulations étudiées (à 28 jours) sont présentés en fonction de la porosité déterminée par l'essai de porosité accessible à l'eau (Figure V.17). Une diminution linéaire du « module d'élasticité » avec la porosité est observée pour les ciments CEM I et CEM III avec des coefficients de détermination de 0,96 et 0,98 respectivement. Pour le ciment CEM V, le « module d'élasticité » diminue aussi avec la porosité, mais la linéarité est moins bien vérifiée ($R^2 = 0,77$).

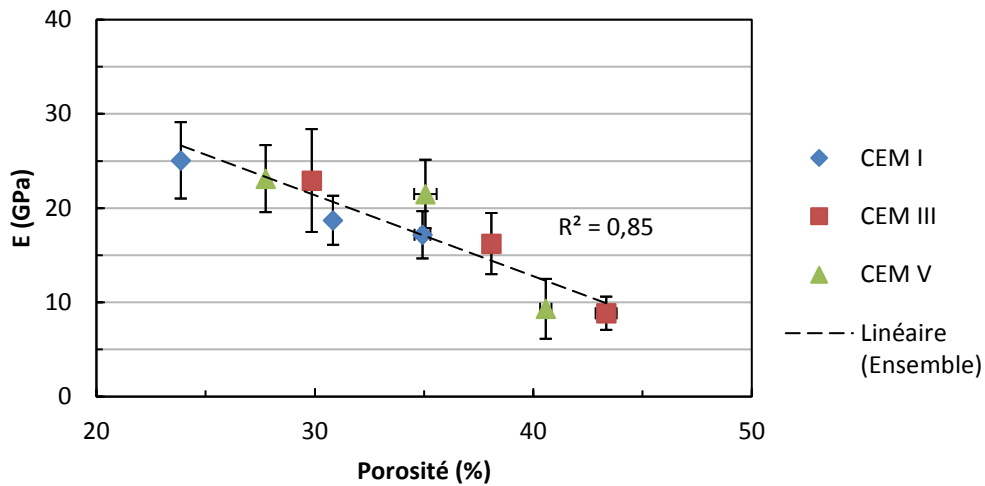


Figure V.17 : « modules d'élasticité » en fonction de la porosité.

La décroissance du « module d'élasticité » avec la porosité des matériaux cimentaires est confirmée par plusieurs travaux [144], [149]. Pour des matériaux poreux en général, plusieurs travaux évoquent la relation entre porosité et « module d'élasticité » et de nombreuses formules empiriques sont présentes dans la littérature essayant de corréliser les deux grandeurs. Ces formules se présentent majoritairement sous la forme de loi linéaire, de loi de puissance, et de loi exponentielle, et font l'objet de l'article de revue de Choren *et al.* [150] (Figure V.18).

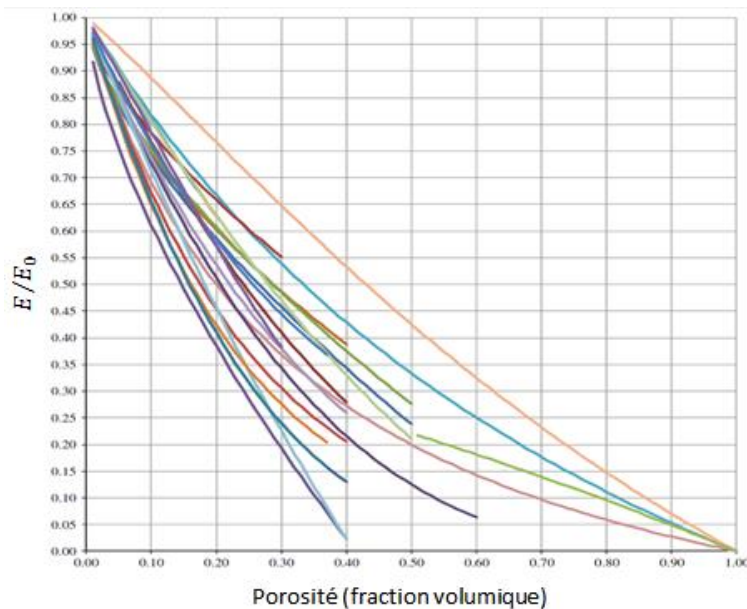


Figure V.18 : « module d'élasticité » normalisé E/E_0 en fonction de la porosité pour différentes lois reportées par Choren *et al.* [150].

La majorité des lois proposées ne sont pas linéaires et présentent plutôt des courbes décroissantes concaves. Cependant, plusieurs d'entre elles présentent de faibles courbures et peuvent ainsi être approchées par une relation linéaire, notamment sur des plages réduites

de porosité. Cela pourrait expliquer les allures linéaires observées pour les ciments CEM I et CEM III. L'allure observée pour le ciment CEM V est par contre convexe.

L'ensemble de ces lois se présente sous la forme suivante :

$$E = E_0 \cdot f(p) \quad (\text{V.4})$$

Où p est la porosité et E_0 est le « module d'élasticité » du matériau (supposé sans porosité) ou du squelette du matériau, c'est à dire, dans le cas des pâtes cimentaires, la structure formée par les hydrates et les grains anhydres sans les vides. Les différentes nuances cimentaires devraient donc avoir des « modules » E_0 différents puisqu'elles doivent avoir des fractions d'hydrates différentes (plus ou moins de Portlandite, de C-S-H...).

L'influence de la nuance cimentaire n'est cependant pas très importante (Figure V.17) et le « module d'élasticité » suit globalement une allure similaire, indépendamment de la nuance cimentaire. Ceci montre que les « modules » E_0 des différents échantillons ne sont pas très éloignés. Kamali *et al.* [144] ont aussi décrit par une loi de puissance (mêmes paramètres) les « modules » obtenus par simulation numérique de deux nuances cimentaires (CEM I et CEM II). D'autres auteurs ont étudiés la relation porosité – élasticité, comme Beaudoin et Feldman [149] qui ont proposé une loi exponentielle.

4 Application à des pâtes attaquées chimiquement

La technique de micro-indentation (même configuration) a été appliquée à des pâtes cimentaires de la formulation I-3 ayant subi une attaque chimique de surface selon la procédure décrite au deuxième chapitre (§ II.3.3, page 85). Les résultats obtenus ont ensuite été confrontés à ceux obtenus sur des échantillons similaires (même gâchée) n'ayant subi aucune attaque.

4.1 Epaisseur dégradée

L'épaisseur dégradée a été évaluée après les essais d'indentation. L'échantillon a été tronçonné et soumis à un test à la phénolphtaléine pour déterminer l'épaisseur non colorée $e_{phénol}$ (Figure V.19).

L'épaisseur détériorée ($e_{dét}$) a été estimée à partir de cette épaisseur $e_{phénol}$ en utilisant la relation empirique de Le Bellego [129] (équation II.14, page 86) obtenue par corrélation entre des mesures à la phénolphtaléine et des résultats obtenus par microsonde électronique. L'épaisseur chimiquement dégradée observée dans cette thèse est de l'ordre de 250 μm (Figure V.19).

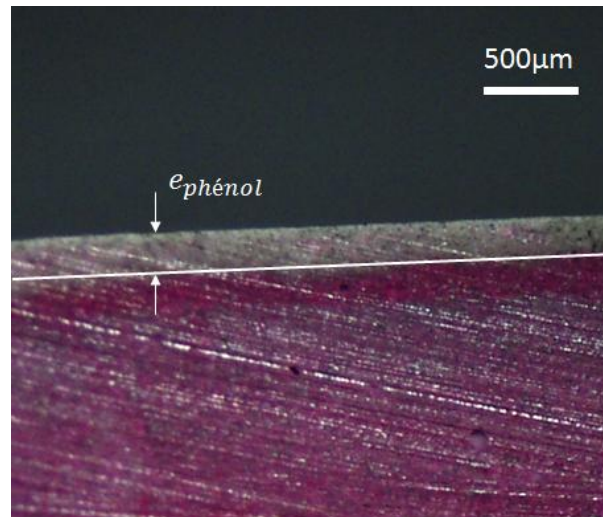


Figure V.19 : couche chimiquement détériorée.

4.2 Profondeur de pénétration

Les profondeurs de pénétration mesurées sur les échantillons sains et chimiquement détériorés sont reportées ci-dessous (Figure V.20).

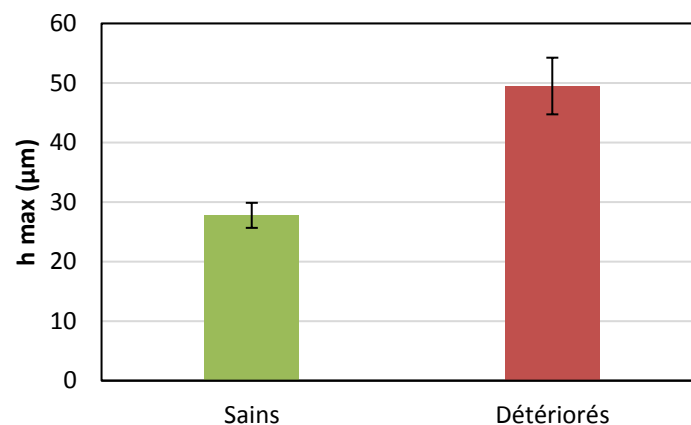


Figure V.20 : profondeurs maximales de pénétration sur les pâtes de ciment de la formulation I-3 avec et sans attaque chimique de surface, valeurs moyennes sur deux échantillons et 18 points d'indentation par échantillon.

La profondeur maximale de pénétration pour les pâtes de ciment soumises à l'attaque chimique de surface est de 49,5 μm en moyenne (écart-type d'environ 5 μm , Figure V.20). Cette profondeur est inférieure à l'épaisseur dégradée (250 μm) et l'indenteur ne pénètre donc pas jusqu'à la zone saine du matériau. Néanmoins, cette profondeur de pénétration dépasse la limite définie par la règle de Buckle [117] ($e_{dét}/10$, soit environ 25 μm dans ce cas). Les propriétés mesurées risquent donc d'être non représentatives de l'unique couche détériorée avec un volume sollicité incluant une partie saine du matériau. Par contre, la règle de Durst [118] est vérifiée (limite à $e_{dét}/4$, soit environ 63 μm dans ce cas). Pour les profondeurs atteintes, l'essai mesure selon cette règle les propriétés d'une couche d'environ 200 μm d'épaisseur. Il convient de rappeler que ces deux règles, ainsi que la relation de Le

Bellego [129], sont empiriques : il est donc difficile de déterminer si le « module d'élasticité » calculé correspond à une zone entièrement détériorée ou partiellement détériorée du matériau.

Pour des épaisseurs détériorées de l'ordre du millimètre, correspondant à celles attendues dans les cas d'une biodétérioration, les charges utilisées et les paramètres d'essai semblent cependant satisfaisants par rapport aux règles empiriques évoquées.

4.3 Paramètres mécaniques

Les « modules d'élasticité » mesurés sur les pâtes de ciment détériorées en surface enregistrent une forte chute (environ 78%) du « module d'élasticité » par rapport au même matériau avant l'attaque chimique (d'environ 32 à 7 GPa en moyenne) (Figure V.21). Une chute similaire (environ 50%) a par ailleurs été observée par Kamali *et al.* [144], mais avec une prise en compte de la lixiviation de la portlandite uniquement. La dureté chute également d'environ 64% (de 1,4 à 0,5 GPa en moyenne).

Comme la lixiviation se traduit par une dissolution des hydrates conduisant à une augmentation de la porosité de la pâte cimentaire, la baisse observée du « module d'élasticité » peut être expliquée du fait de sa décroissance avec la porosité (Figures V.17 et V.18). Kamali *et al.* [144] ont par ailleurs montré que les « modules d'élasticité » des pâtes de ciments lixiviées et non lixiviées suivent la même loi (de puissance) en fonction de la porosité. Cela laisse entendre qu'il serait probablement possible d'estimer localement la porosité de zones dégradées réduite par des essais d'indentation combinés à des essais sur le matériau sain (ou zones saines).

Enfin, les résultats présentés ont notamment montré que les essais d'indentation mis au point permettent de mettre en évidence et de mesurer une détérioration surfacique sur une épaisseur très réduite (250 μm), avec une baisse très importante du « module d'élasticité » (d'environ 32 à 7 GPa en moyenne) et de la dureté (de 1,4 à 0,5 GPa en moyenne).

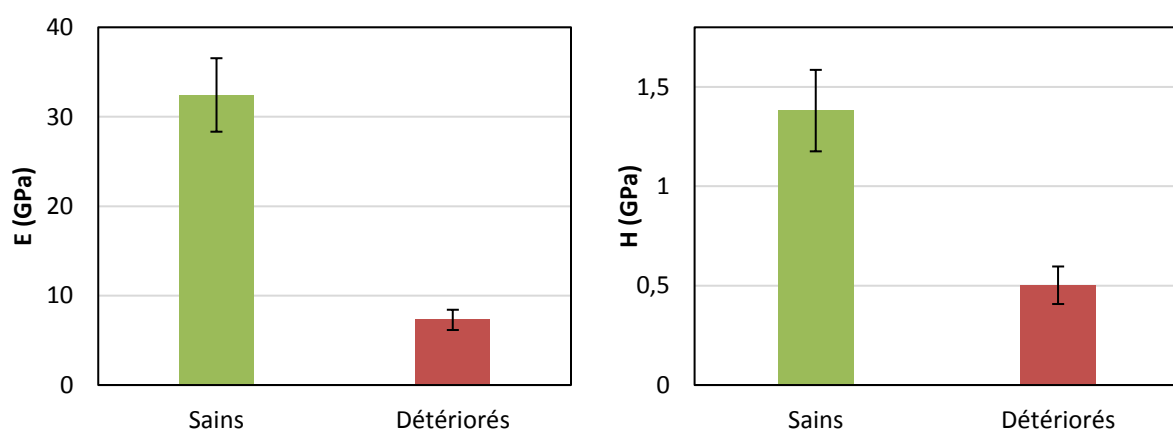


Figure V.21 : « modules d'élasticité » E et duretés H des pâtes de ciment de la formulation I-3 avec et sans attaque chimique de surface, valeurs moyennes sur deux échantillons et 18 points d'indentation par échantillon.

5 Conclusions intermédiaires

- Il ne faut pas négliger l'aspect « modèle-dépendant » des résultats présentés. Le modèle d'Oliver et Pharr utilisé pour les analyses suppose un comportement élastoplastique tels que celui des métaux, tandis que le matériau cimentaire présente un comportement de type élastique endommageable, avec fissuration possible à l'échelle de la profondeur d'indentation. Les résultats ont été analysés avec des formules qui supposent un comportement élastoplastique (module d'Young constant, déformation plastique à volume constant, éventuel durcissement) sans endommagement ni fissuration (le module d'Young moyen diminue, déformation inélastique à volume croissant, adoucissement), ce qui pourrait remettre en cause certaines interprétations. C'est pourquoi, l'intérêt de ce type d'essai ici n'est pas de déterminer les valeurs absolues des « modules d'élasticité » mais de comparer l'évolution de ces valeurs en fonction de la détérioration surfacique.
- La mise au point de l'essai de micro-indentation a été réalisée de manière à ce qu'il soit adapté aux matériaux cimentaires. L'erreur sur la détection de surface a été corrigée par une extrapolation linéaire et les points aberrants ont été écartés.
- Les profondeurs de pénétration enregistrées sont bien adaptées à la mesure des propriétés mécaniques de la pâte cimentaire et non de ces constituants. Les zones sollicitées correspondantes sont en effet bien plus grandes que les tailles caractéristiques de microstructure des pâtes cimentaires.
- Les « modules d'élasticité » diminuent avec la porosité et la nuance cimentaire a peu d'influence, conformément à la littérature.
- Les « modules d'élasticité » et les duretés mesurés ont permis de mettre en évidence et de mesurer une détérioration surfacique sur une épaisseur très réduite (250 μm), avec une baisse importante du « module d'élasticité » et de la dureté. Ceci devrait donc être également le cas pour la biodétérioration de nature chimique (lixiviation par acides métaboliques), d'autant plus lorsque les épaisseurs dégradées sont plus grandes (environ 1 mm).

Conclusions et perspectives

Cette thèse s'inscrit dans le cadre du volet génie civil du projet FUI MCH (microcentrale hydroélectrique). Ce volet concerne les structures en béton de microcentrales hydroélectriques installées sur les cours d'eau et des passes à poissons associées. Dans le but de concevoir des structures plus éco-respectueuses, la prise en compte des phénomènes de nature biologique intervenant dans la durabilité de ces structures est l'un des axes du projet. Plus particulièrement, ce projet a fourni l'occasion de s'intéresser à l'encrassement biologique des matériaux cimentaires dans les eaux de rivières, en se focalisant sur l'étude de la biocolonisation phototrophe (algues et cyanobactéries).

Afin de mener à bien cette étude, un montage pour essais en laboratoire de biocolonisation phototrophe accélérée a été développé. Le montage et les procédures d'essai ont été conçus de manière à simuler au mieux les conditions auxquelles sont soumises les structures en béton dans les eaux de rivières. Des échantillons de pâtes de ciments ont été immergés dans une eau de rivière naturelle enrichie en nutriments, soumis à un cycle d'éclairage artificiel et des conditions hydrodynamiques d'écoulement. Le développement des microorganismes phototrophes dans le milieu a été suivi par des mesures de masse sèche et des dosages de chlorophylle *a* et les principaux nutriments ont fait l'objet de dosages pour vérifier leur disponibilité tout au long de l'essai. L'évolution des pH du milieu et des échantillons ont également fait l'objet d'un suivi. Douze formulations différentes de pâtes cimentaires ont été étudiées par cet essai de biocolonisation : quatre ciments (CEM I, CEM III, CEM V et CAC) et trois rapports E/C (0,3 – 0,4 – 0,5) ont été utilisés.

La colonisation des pâtes cimentaires soumises à l'essai accéléré a été évaluée par le taux de recouvrement de la surface. Ce taux a été estimé par une méthode adaptée d'analyse des images numérisées. Cette méthode repose sur un passage dans l'espace de couleurs HSV (de l'anglais *Hue Saturation Value*) et un double seuillage sur les composantes teinte (H) et saturation (S).

La porosité, la rugosité et le pH de surface des pâtes de ciment ont été caractérisés pour étudier leur influence sur la bioréceptivité des échantillons. La porosité a été étudiée par des essais de porosité totale accessible à l'eau et d'imbibition capillaire permettant d'évaluer le pourcentage volumique de porosité et le coefficient de capillarité. La rugosité a été étudiée par microscopie confocale et les topographies des surfaces obtenues par cette technique ont permis de calculer plusieurs paramètres surfaciques de rugosité. Ces paramètres, de différentes natures (amplitude, espacement, hybrides), permettent de prendre en compte plusieurs aspects de la topographie des surfaces. Une étude en composantes principales de ces paramètres a permis de montrer que les rugosités des pâtes des ciments CEM III et CEM V sont comparables et que les pâtes de ciment CAC présentent une rugosité bien distinguée. Cette distinction se manifeste notamment en termes d'espacement avec une texture plus

« resserrée ». Cette étude a également permis de mettre en évidence de bonnes corrélations entre la porosité des pâtes cimentaires et plusieurs paramètres de rugosité. Ces corrélations concernent des paramètres d'amplitude (comme S_a), mais aussi d'espacement (S_{ds}).

L'influence des différentes propriétés du matériau a été étudiée par rapport à la biocolonisation, évaluée par le taux de recouvrement des surfaces. Cette étude a montré l'absence de relations monotones, pour tous les ciments, entre la colonisation et les différents paramètres pris en compte (pH, porosité et rugosité). L'inter-corrélation observée de plusieurs paramètres du matériau, rend par ailleurs difficile l'interprétation de l'influence des différents paramètres (pH, porosité et S_a par exemple) sur la bioréceptivité et des liens de causalité réellement existants.

L'influence de la densité en pics de la surface S_{ds} a fait l'objet d'une étude particulière. L'évolution du taux de recouvrement avec ce paramètre de rugosité a en effet montré une allure commune de décroissance exponentielle vérifiée sur huit des douze formulations étudiées. Une modélisation, construite en se basant sur la notion de « point d'accrochage » a été utilisée, et a permis de décrire les données expérimentales sur le domaine des densités de pics intermédiaires où se situent les huit formulations. Cependant, pour les densités de pics élevées au-delà de ce domaine, les données expérimentales ont montré un écart par rapport au modèle. En se basant sur un autre modèle, issu de la littérature (« modèle du point d'attachement »), ces écarts ont néanmoins pu être justifiés, sans compromettre la validité du modèle proposé dans le domaine des densités de pics intermédiaires.

La modélisation proposée est par ailleurs cohérente avec plusieurs conclusions de l'étude bibliographique. Elle confirme notamment l'importance, pour la bioréceptivité des surfaces, des paramètres d'espacement de la rugosité. Le rôle central joué par les aspérités de la surface dans l'accrochage et l'adhésion des microorganismes est également confirmé.

De plus, la modélisation proposée permet de décrire la biocolonisation en fonction de la densité de pics S_{ds} par une allure commune à huit formulations de trois nuances cimentaires différentes, de porosité et de pH différents. Cela montre que ce paramètre de rugosité est prédominant sur les autres propriétés des pâtes cimentaires, dans le domaine des densités de pics intermédiaires et dans les conditions de l'essai accéléré. Les conditions de saturation en humidité de l'essai induisent l'absence d'influence des paramètres liés à ce réseau (porosité et coefficient de capillarité).

Enfin, une technique de micro-indentation a été adaptée et mise au point pour l'étude des pâtes cimentaires. Les paramètres choisis pour le cycle d'indentation (force et vitesse de chargement) ont permis d'obtenir des profondeurs de pénétration adaptées à la mesure des propriétés mécaniques (« module d'élasticité », E et dureté, H) des pâtes cimentaires. Les « modules d'élasticité » obtenus sont conformes avec ceux rapportés dans la littérature et mesurés par différentes techniques. L'indentation a ensuite été appliquée à des pâtes cimentaires détériorées sur une faible épaisseur à la surface (250 μm) par un essai de

lixiviation accélérée. Les résultats ont montré une chute des propriétés mécaniques (E et H) par rapport au matériau sain. Cet essai a donc permis de confirmer l'adéquation de l'indentation pour l'étude de la détérioration des propriétés mécaniques sur de faibles épaisseurs, susceptibles de résulter de biodétérioration. Cette technique de micro-indentation semble donc être adaptée à l'étude mécanique de ce type de phénomène biologique.

Perspectives

- L'étude de l'influence de la rugosité sur la bioréceptivité a été réalisée à travers des paramètres surfaciques évalués à une échelle fixée. Comme cela a été souligné, ces paramètres varient cependant avec l'échelle de mesure. L'étude a par ailleurs souligné l'importance de l'échelle spatiale de rugosité par rapport à la taille des microorganismes impliqués, notamment pour l'interprétation de l'influence des paramètres d'amplitude et de la surface développée. La prise en compte de différentes échelles, vis-à-vis de la taille des microorganismes, pourrait apporter d'avantage de précision sur l'effet de la rugosité sur la biocolonisation. Cela pourrait se faire à travers une approche fractale, couramment utilisée dans les champs d'étude relatifs à la rupture, l'adhérence ou le contact. Une approche fréquentielle par transformée de Fourier, impliquant une filtration du signal de rugosité pourrait également être envisagée.
- En raison des limites soulignées de la modélisation de la surface en termes de hauteur de pics, et la difficulté de prise compte de la distribution spatiale de ces hauteurs, et afin de pouvoir prendre en compte l'aspect tridimensionnel de la surface, une étude par simulation numérique de l'accrochage des microorganismes sur la surface pourrait être envisagée. Les topographies mesurées expérimentalement sur les surfaces réelles pourraient être utilisées dans une telle simulation. Une simulation de l'écoulement du milieu transportant les microorganismes pourrait être appliquée pour mieux comprendre la synergie existante entre la rugosité et les conditions hydrodynamiques. Elle pourrait s'inspirer des études existantes dans le domaine de la sédimentation.
- Des essais de biocolonisation phototrophe pourraient être envisagés dans des conditions d'écoulement maîtrisées afin de mieux comprendre la synergie entre la rugosité et des conditions hydrodynamiques. Ces essais pourraient être envisagés dans des canaux expérimentaux de laboratoire ou des microcosmes avec un flux laminarisé, mais également dans des réacteurs annulaires rotatifs, déjà utilisés pour l'étude de biofilms phototrophes.
- L'essai de biocolonisation accélérée utilisé dans ce travail simule les conditions subies par des parties d'ouvrages complètement et constamment immergées dans les eaux

de rivières. Les parties soumises à des conditions de marnage sont souvent les plus vulnérables. Une simulation de ces conditions pourrait donc aussi présenter un intérêt.

- Concernant l'indentation, la technique mise au point pourrait être testée sur des pâtes cimentaires biodétériorées par le biais d'essais de biodétérioration accélérée. D'autres modèles prenant en compte l'endommagement et la fissuration seraient plus judicieux pour étudier le comportement des matériaux cimentaires.

Bibliographie

- [1] P. Hewlett, *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. Butterworth-Heinemann, 2003.
- [2] N. Bur, « Etude des caractéristiques physico-chimiques de nouveaux bétons éco-respectueux pour leur résistance à l'environnement dans le cadre du développement durable », Université de Strasbourg, 2012.
- [3] G. Van Rompaey, « Etude de la réactivité des ciments riches en laitier, à basse température et à temps court, sans ajout chloruré », Université libre de Bruxelles, Bruxelles, 2006.
- [4] B. Lothenbach, K. Scrivener, et R. D. Hooton, « Supplementary cementitious materials », *Cement and Concrete Research*, vol. 41, n° 12, p. 1244-1256, déc. 2011.
- [5] C. Gosselin, « Microstructural development of calcium aluminate cement based systems with and without supplementary cementitious materials », EPFL, 2009.
- [6] A. Muller, « Conversion & résistance en compression des ciments d'aluminates de calcium », Université Laval, 2010.
- [7] S. Roux, « Évaluation des risques de biodégradation des bétons en contact avec une eau douce naturelle », Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg, France, 2008.
- [8] T. Ficker, D. Martišek, et H. M. Jennings, « Surface Roughness and Porosity of Hydrated Cement Pastes », *Acta Polytechnica*, vol. 51, n° 3, janv. 2011.
- [9] P. Trtik, J. Dual, B. Muench, et L. Holzer, « Limitation in obtainable surface roughness of hardened cement paste: 'virtual' topographic experiment based on focussed ion beam nanotomography datasets », *Journal of Microscopy*, vol. 232, n° 2, p. 200–206, 2008.
- [10] E. S. Gadelmawla, M. M. Koura, T. M. A. Maksoud, I. M. Elewa, et H. H. Soliman, « Roughness parameters », *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 123, n° 1, p. 133-145, avr. 2002.
- [11] W. P. Dong, P. J. Sullivan, et K. J. Stout, « Comprehensive study of parameters for characterising three-dimensional surface topography: IV: Parameters for characterising spatial and hybrid properties », *Wear*, vol. 178, n° 1–2, p. 45-60, nov. 1994.
- [12] J.-B. Kopp, J. Schmittbuhl, O. Noel, et C. Fond, « A self-affine geometrical model of dynamic RT-PMMA fractures: implications for fracture energy measurements », *Int J Fract*, vol. 193, n° 2, p. 141-152, mai 2015.
- [13] B. B. Mandelbrot, D. E. Passoja, et A. J. Paullay, « Fractal character of fracture surfaces of metals », *Nature*, vol. 308, n° 5961, p. 721-722, avr. 1984.
- [14] W. De Muynck, N. De Belie, et W. Verstraete, « Microbial carbonate precipitation in construction materials: A review », *Ecological Engineering*, vol. 36, n° 2, p. 118-136, févr. 2010.
- [15] S. Manso, W. De Muynck, I. Segura, A. Aguado, K. Steppe, N. Boon, et N. De Belie, « Bioreceptivity evaluation of cementitious materials designed to stimulate biological growth », *Science of The Total Environment*, vol. 481, p. 232-241, mai 2014.
- [16] H.-C. Flemming et J. Wingender, « The biofilm matrix », *Nat Rev Micro*, vol. 8, n° 9, p. 623-633, sept. 2010.
- [17] A. Paule, « Dynamique des communautés microbiennes des biofilms phototrophes à différents niveaux d'intégration biologique : des successions écologiques aux réponses à l'exposition à un herbicide », Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2012.

- [18] M. Graba, « Modélisation des interactions biophysiques entre la dynamique du biofilm épilithique et l'hydrodynamique locale », phd, Université de Toulouse, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2011.
- [19] D. Sahoo et J. Seckbach, *The Algae World*. Springer, 2015.
- [20] G. Roeselers, M. C. M. van Loosdrecht, et G. Muyzer, « Phototrophic biofilms and their potential applications », *J Appl Phycol*, vol. 20, n° 3, p. 227-235, août 2007.
- [21] P. H. Raven, R. F. Evert, et S. E. Eichhorn, *Biology of Plants*. W. H. Freeman, 2005.
- [22] R. L. Chapman, « Algae: the world's most important "plants"—an introduction », *Mitig Adapt Strateg Glob Change*, vol. 18, n° 1, p. 5-12, sept. 2010.
- [23] C. G. Friedrich, « Physiology and Genetics of Sulfur-oxidizing Bacteria », in *Advances in Microbial Physiology*, vol. 39, R. K. Poole, Éd. Academic Press, 1997, p. 235-289.
- [24] N. De Belie, « Microorganisms versus stony materials: a love-hate relationship », *Mater Struct*, vol. 43, n° 9, p. 1191-1202, nov. 2010.
- [25] H. Cypionka, « Oxygen Respiration by Desulfovibrio Species », *Annual Review of Microbiology*, vol. 54, n° 1, p. 827-848, 2000.
- [26] F. Fritz-Feugeas, A. Cornet, et B. Tribollet, *Biodétérioration des matériaux: action des micro-organismes, de l'échelle nanométrique à l'échelle macroscopique*, 1 vol. Paris, France: Ellipses, 2008.
- [27] A. Holzinger et U. Karsten, « Desiccation stress and tolerance in green algae: consequences for ultrastructure, physiological and molecular mechanisms », *Front Plant Sci*, vol. 4, août 2013.
- [28] Q. Béchet, A. Shilton, et B. Guieysse, « Modeling the effects of light and temperature on algae growth: State of the art and critical assessment for productivity prediction during outdoor cultivation », *Biotechnology Advances*, vol. 31, n° 8, p. 1648-1663, déc. 2013.
- [29] Y.-C. Jeon, C.-W. Cho, et Y.-S. Yun, « Measurement of microalgal photosynthetic activity depending on light intensity and quality », *Biochemical Engineering Journal*, vol. 27, n° 2, p. 127-131, déc. 2005.
- [30] E. Jacob-Lopes, C. H. G. Scoparo, L. M. C. F. Lacerda, et T. T. Franco, « Effect of light cycles (night/day) on CO₂ fixation and biomass production by microalgae in photobioreactors », *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 48, n° 1, p. 306-310, janv. 2009.
- [31] O. Guillitte, « Bioreceptivity: a new concept for building ecology studies », *Science of The Total Environment*, vol. 167, n° 1-3, p. 215-220, mai 1995.
- [32] T. H. Tran, « Influence des caractéristiques intrinsèques d'un mortier sur son encrassement biologique », Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2011.
- [33] L. Trabelsi, H. B. Ouada, H. Bacha, et M. Ghoul, « Combined effect of temperature and light intensity on growth and extracellular polymeric substance production by the cyanobacterium *Arthrospira platensis* », *J Appl Phycol*, vol. 21, n° 4, p. 405-412, oct. 2008.
- [34] O. Guillitte et R. Dreesen, « Laboratory chamber studies and petrographical analysis as bioreceptivity assessment tools of building materials », *Science of The Total Environment*, vol. 167, n° 1-3, p. 365-374, mai 1995.
- [35] A. Ohshima, I. Matsui, N. Yuasa, et Y. Henmi, « A study on growth of fungus and algae on mortar », *Transactions of the Japan Concrete Institute*, vol. 21, p. 173-178, 1999.
- [36] A. Dubosc, G. Escadeillas, et P. J. Blanc, « Characterization of biological stains on external concrete walls and influence of concrete as underlying material », *Cement and Concrete Research*, vol. 31, n° 11, p. 1613-1617, nov. 2001.

- [37] H. Barberousse, B. Ruot, C. Yéprémian, et G. Boulon, « An assessment of façade coatings against colonisation by aerial algae and cyanobacteria », *Building and Environment*, vol. 42, n° 7, p. 2555-2561, juill. 2007.
- [38] G. Escadeillas, A. Bertron, E. Ringot, P. J. Blanc, et A. Dubosc, « Accelerated testing of biological stain growth on external concrete walls. Part 2: Quantification of growths », *Mater Struct*, vol. 42, n° 7, p. 937-945, août 2009.
- [39] B. Prieto et B. Silva, « Estimation of the potential bioreceptivity of granitic rocks from their intrinsic properties », *International Biodeterioration & Biodegradation*, vol. 56, n° 4, p. 206-215, déc. 2005.
- [40] A. Miller, A. Dionísio, et M. F. Macedo, « Primary bioreceptivity: A comparative study of different Portuguese lithotypes », *International Biodeterioration & Biodegradation*, vol. 57, n° 2, p. 136-142, mars 2006.
- [41] A. Z. Miller, A. Dionísio, L. Laiz, M. F. Macedo, et C. Saiz-Jimenez, « The influence of inherent properties of building limestones on their bioreceptivity to phototrophic microorganisms », *Ann. Microbiol.*, vol. 59, n° 4, p. 705-713, déc. 2009.
- [42] L. Tomaselli, G. Lamenti, M. Bosco, et P. Tiano, « Biodiversity of photosynthetic microorganisms dwelling on stone monuments », *International Biodeterioration & Biodegradation*, vol. 46, n° 3, p. 251-258, oct. 2000.
- [43] A. Dubosc, « Etude du développement de salissures biologiques sur les parements en béton : Mise au point d'essais accélérés de vieillissement », Thèse de doctorat, INSA de Toulouse, France, 2000.
- [44] A. Z. Miller, P. Sanmartín, L. Pereira-Pardo, A. Dionísio, C. Saiz-Jimenez, M. F. Macedo, et B. Prieto, « Bioreceptivity of building stones: A review », *Science of The Total Environment*, vol. 426, p. 1-12, juin 2012.
- [45] E. Dalod, « Influence de la composition chimique de mortiers sur leur biodétérioration par les algues », phdthesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2015.
- [46] H. Barberousse, R. J. Lombardo, G. Tell, et A. Couté, « Factors involved in the colonisation of building façades by algae and cyanobacteria in France », *Biofouling*, vol. 22, n° 2, p. 69-77, janv. 2006.
- [47] M. Ribas Silva, « L'aide du programme Minéraux à l'étude de la biodétérioration du béton », in *First International RILEM Workshop on Microbial Impact on Building Materials*, São Paulo, 2000, p. 16-21.
- [48] L. M. Granhag, J. A. Finlay, P. R. Jonsson, J. A. Callow, et M. E. Callow, « Roughness-dependent Removal of Settled Spores of the Green Alga *Ulva* (syn. *Enteromorpha*) Exposed to Hydrodynamic Forces from a Water Jet », *Biofouling*, vol. 20, n° 2, p. 117-122, avr. 2004.
- [49] L. Xiao, « Influence of Surface Topography on Marine Biofouling », University of Heidelberg, 2014.
- [50] T. H. Tran, A. Govin, R. Guyonnet, P. Grosseau, C. Lors, E. Garcia-Diaz, D. Damidot, O. Devès, et B. Ruot, « Influence of the intrinsic characteristics of mortars on biofouling by *Klebsormidium flaccidum* », *International Biodeterioration & Biodegradation*, vol. 70, p. 31-39, mai 2012.
- [51] T. H. Tran, A. Govin, R. Guyonnet, P. Grosseau, C. Lors, D. Damidot, O. Deves, et B. Ruot, « Influence of the intrinsic characteristics of mortars on their biofouling by pigmented organisms: Comparison between laboratory and field-scale experiments », *International Biodeterioration & Biodegradation*, vol. 86, Part C, p. 334-342, janv. 2014.

- [52] P. Tiano, P. Accolla, et L. Tomaselli, « Phototrophic biodeteriogens on lithoid surfaces: An ecological study », *Microb Ecol*, vol. 29, n° 3, p. 299-309, mai 1995.
- [53] K. Anselme, M. Bigerelle, B. Noel, E. Dufresne, D. Judas, A. Iost, et P. Hardouin, « Qualitative and quantitative study of human osteoblast adhesion on materials with various surface roughnesses », *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 49, n° 2, p. 155-166, févr. 2000.
- [54] M. Bigerelle, K. Anselme, E. Dufresne, P. Hardouin, et A. Iost, « An unscaled parameter to measure the order of surfaces: a new surface elaboration to increase cells adhesion », *Biomolecular Engineering*, vol. 19, n° 2-6, p. 79-83, août 2002.
- [55] K. Anselme et M. Bigerelle, « Topography effects of pure titanium substrates on human osteoblast long-term adhesion », *Acta Biomaterialia*, vol. 1, n° 2, p. 211-222, mars 2005.
- [56] M. Bigerelle, K. Anselme, B. Noël, I. Ruderman, P. Hardouin, et A. Iost, « Improvement in the morphology of Ti-based surfaces: a new process to increase in vitro human osteoblast response », *Biomaterials*, vol. 23, n° 7, p. 1563-1577, avr. 2002.
- [57] K. Anselme, L. Ploux, et A. Ponche, « Cell/Material Interfaces: Influence of Surface Chemistry and Surface Topography on Cell Adhesion », *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 24, n° 5, p. 831-852, janv. 2010.
- [58] O. Zinger, K. Anselme, A. Denzer, P. Habersetzner, M. Wieland, J. Jeanfils, P. Hardouin, et D. Landolt, « Time-dependent morphology and adhesion of osteoblastic cells on titanium model surfaces featuring scale-resolved topography », *Biomaterials*, vol. 25, n° 14, p. 2695-2711, juin 2004.
- [59] J. F. Schumacher, M. L. Carman, T. G. Estes, A. W. Feinberg, L. H. Wilson, M. E. Callow, J. A. Callow, J. A. Finlay, et A. B. Brennan, « Engineered antifouling microtopographies – effect of feature size, geometry, and roughness on settlement of zoospores of the green alga *Ulva* », *Biofouling*, vol. 23, n° 1, p. 55-62, janv. 2007.
- [60] J. F. Schumacher, C. J. Long, M. E. Callow, J. A. Finlay, J. A. Callow, et A. B. Brennan, « Engineered Nanoforce Gradients for Inhibition of Settlement (Attachment) of Swimming Algal Spores », *Langmuir*, vol. 24, n° 9, p. 4931-4937, mai 2008.
- [61] M. V. Graham et N. C. Cady, « Nano and Microscale Topographies for the Prevention of Bacterial Surface Fouling », *Coatings*, vol. 4, n° 1, p. 37-59, janv. 2014.
- [62] K. A. Whitehead, J. Colligon, et J. Verran, « Retention of microbial cells in substratum surface features of micrometer and sub-micrometer dimensions », *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 41, n° 2-3, p. 129-138, mars 2005.
- [63] K. Anselme, P. Davidson, A. M. Popa, M. Giazzon, M. Liley, et L. Ploux, « The interaction of cells and bacteria with surfaces structured at the nanometre scale », *Acta Biomaterialia*, vol. 6, n° 10, p. 3824-3846, oct. 2010.
- [64] A. J. Scardino, E. Harvey, et R. D. Nys, « Testing attachment point theory: diatom attachment on microtextured polyimide biomimics », *Biofouling*, vol. 22, n° 1, p. 55-60, janv. 2006.
- [65] A. J. Scardino, J. Guenther, et R. de Nys, « Attachment point theory revisited: the fouling response to a microtextured matrix », *Biofouling*, vol. 24, n° 1, p. 45-53, janv. 2008.
- [66] C. J. Long, J. F. Schumacher, P. A. C. R. II, J. A. Finlay, M. E. Callow, J. A. Callow, et A. B. Brennan, « A model that predicts the attachment behavior of *Ulva linza* zoospores on surface topography », *Biofouling*, vol. 26, n° 4, p. 411-419, mai 2010.
- [67] J. T. Decker, C. M. Kirschner, C. J. Long, J. A. Finlay, M. E. Callow, J. A. Callow, et A. B. Brennan, « Engineered Antifouling Microtopographies: An Energetic Model That Predicts Cell Attachment », *Langmuir*, vol. 29, n° 42, p. 13023-13030, oct. 2013.

- [68] L. Xiao, S. E. M. Thompson, M. Röhrig, M. E. Callow, J. A. Callow, M. Grunze, et A. Rosenhahn, « Hot Embossed Microtopographic Gradients Reveal Morphological Cues That Guide the Settlement of Zoospores », *Langmuir*, vol. 29, n° 4, p. 1093-1099, janv. 2013.
- [69] M. V. Graham, A. P. Mosier, T. R. Kiehl, A. E. Kaloyeros, et N. C. Cady, « Development of antifouling surfaces to reduce bacterial attachment », *Soft Matter*, vol. 9, n° 27, p. 6235-6244, juin 2013.
- [70] W. G. Characklis, « Bioengineering report: Fouling biofilm development: A process analysis », *Biotechnol. Bioeng.*, vol. 23, n° 9, p. 1923-1960, sept. 1981.
- [71] T. H. Tran, A. Govin, R. Guyonnet, P. Grosseau, C. Lors, D. Damidot, O. Devès, et B. Ruot, « Avrami's law based kinetic modeling of colonization of mortar surface by alga *Klebsormidium flaccidum* », *International Biodeterioration & Biodegradation*, vol. 79, p. 73-80, avr. 2013.
- [72] W. De Muynck, A. M. Ramirez, N. De Belie, et W. Verstraete, « Evaluation of strategies to prevent algal fouling on white architectural and cellular concrete », *International Biodeterioration & Biodegradation*, vol. 63, n° 6, p. 679-689, sept. 2009.
- [73] G. Escadeillas, A. Bertron, P. Blanc, et A. Dubosc, « Accelerated testing of biological stain growth on external concrete walls. Part 1: Development of the growth tests », *Mater Struct*, vol. 40, n° 10, p. 1061-1071, déc. 2007.
- [74] H. Barberousse, « Etude de la diversité des algues et des cyanobactéries colonisant les revêtements de façade en France et recherche des facteurs favorisant leur implantation », Museum national d'histoire naturelle - MNHN PARIS, 2006.
- [75] C. Urzì et F. De Leo, « Evaluation of the efficiency of water-repellent and biocide compounds against microbial colonization of mortars », *International Biodeterioration & Biodegradation*, vol. 60, n° 1, p. 25-34, juill. 2007.
- [76] A. Z. Miller, L. Laiz, J. M. Gonzalez, A. Dionísio, M. F. Macedo, et C. Saiz-Jimenez, « Reproducing stone monument photosynthetic-based colonization under laboratory conditions », *Science of The Total Environment*, vol. 405, n° 1-3, p. 278-285, nov. 2008.
- [77] A. Z. Miller, M. A. Rogerio-Candelera, L. Laiz, J. Wierzchos, C. Ascaso, M. A. S. Braga, M. Hernández-Mariné, A. Maurício, A. Dionísio, M. F. Macedo, et C. Saiz-Jimenez, « Laboratory-Induced Endolithic Growth in Calcarenes: Biodeteriorating Potential Assessment », *Microb Ecol*, vol. 60, n° 1, p. 55-68, mai 2010.
- [78] A. Z. Miller, N. Leal, L. Laiz, M. A. Rogerio-Candelera, R. J. C. Silva, A. Dionisio, M. F. Macedo, et C. Saiz-Jimenez, « Primary bioreceptivity of limestones used in southern European monuments », *Geological Society, London, Special Publications*, vol. 331, n° 1, p. 79-92, janv. 2010.
- [79] A. Paule, B. Lauga, L. Ten-Hage, J. Morchain, R. Duran, E. Paul, et J. L. Rols, « A photosynthetic rotating annular bioreactor (Taylor–Couette type flow) for phototrophic biofilm cultures », *Water Research*, vol. 45, n° 18, p. 6107-6118, nov. 2011.
- [80] J. R. Lawrence, G. D. W. Swerhone, et T. R. Neu, « A simple rotating annular reactor for replicated biofilm studies », *Journal of Microbiological Methods*, vol. 42, n° 3, p. 215-224, nov. 2000.
- [81] T. Debenest, E. Pinelli, M. Coste, J. Silvestre, N. Mazzella, C. Madigou, et F. Delmas, « Sensitivity of freshwater periphytic diatoms to agricultural herbicides », *Aquatic Toxicology*, vol. 93, n° 1, p. 11-17, juin 2009.

- [82] W. Sand, « Microbial mechanisms of deterioration of inorganic substrates—A general mechanistic overview », *International Biodeterioration & Biodegradation*, vol. 40, n° 2–4, p. 183-190, 1997.
- [83] T. Warscheid et J. Braams, « Biodeterioration of stone: a review », *International Biodeterioration & Biodegradation*, vol. 46, n° 4, p. 343-368, déc. 2000.
- [84] C. Gaylarde, M. R. Silva, et T. Warscheid, « Microbial impact on building materials: an overview », *Mat. Struct.*, vol. 36, n° 5, p. 342-352, juin 2003.
- [85] T. Dakal et S. Cameotra, « Microbially induced deterioration of architectural heritages: routes and mechanisms involved », *Environmental Sciences Europe*, vol. 24, n° 1, p. 36, 2012.
- [86] J. J. Ortega-Calvo, X. Ariño, M. Hernandez-Marine, et C. Saiz-Jimenez, « Factors affecting the weathering and colonization of monuments by phototrophic microorganisms », *Science of The Total Environment*, vol. 167, n° 1–3, p. 329-341, mai 1995.
- [87] J. J. Ortega-Calvo, M. Hernandez-Marine, et C. Saiz-Jimenez, « Biodeterioration of building materials by cyanobacteria and algae », *International Biodeterioration*, vol. 28, n° 1–4, p. 165-185, 1991.
- [88] J. Monteny, E. Vincke, A. Beeldens, N. De Belie, L. Taerwe, D. Van Gemert, et W. Verstraete, « Chemical, microbiological, and in situ test methods for biogenic sulfuric acid corrosion of concrete », *Cement and Concrete Research*, vol. 30, n° 4, p. 623-634, avr. 2000.
- [89] L. De Windt et P. Devillers, « Modeling the degradation of Portland cement pastes by biogenic organic acids », *Cement and Concrete Research*, vol. 40, n° 8, p. 1165-1174, août 2010.
- [90] O. Aviam, G. Bar-Nes, Y. Zeiri, et A. Sivan, « Accelerated Biodegradation of Cement by Sulfur-Oxidizing Bacteria as a Bioassay for Evaluating Immobilization of Low-Level Radioactive Waste », *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 70, n° 10, p. 6031-6036, janv. 2004.
- [91] N. De Belie, J. Monteny, A. Beeldens, E. Vincke, D. Van Gemert, et W. Verstraete, « 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*, vol. 34, n° 12, p. 2223-2236, déc. 2004.
- [92] M. L. Berndt, « Protection of Concrete in Cooling Towers from Microbiologically Influenced Corrosion », in *Geothermal Resources Council Transactions*, San Diego, California, USA, 2001, vol. 25, p. 3-7.
- [93] H. Lajili, P. Devillers, C. Grambin-Lapeyre, et J. P. Bournazel, « Alteration of a cement matrix subjected to biolixiviation test », *Materials and Structures*, vol. 41, n° 10, p. 1633-1645, déc. 2008.
- [94] A. Bertron, G. Escadeillas, P. de Parseval, et J. Duchesne, « Processing of electron microprobe data from the analysis of altered cementitious materials », *Cement and Concrete Research*, vol. 39, n° 10, p. 929-935, oct. 2009.
- [95] C. Magniont, M. Coutand, A. Bertron, X. Cameleyre, C. Lafforgue, S. Beaufort, et G. Escadeillas, « A new test method to assess the bacterial deterioration of cementitious materials », *Cement and Concrete Research*, vol. 41, n° 4, p. 429-438, avr. 2011.
- [96] S. Wei, M. Sanchez, D. Trejo, et C. Gillis, « Microbial mediated deterioration of reinforced concrete structures », *International Biodeterioration & Biodegradation*, vol. 64, n° 8, p. 748-754, déc. 2010.

- [97] J. Hu, D. Hahn, W. Rudzinski, Z. Wang, et L. Estrada, « Evaluation, presentation and repair of microbial acid-produced attack of concrete », *The Portal to Texas History*, oct-2011. [En ligne]. Disponible sur: <http://texashistory.unt.edu/ark:/67531/metaph281767/>. [Consulté le: 12-mars-2015].
- [98] S. Vupputuri, B. Z. Fathepure, G. G. Wilber, E. Sudoi, S. Nasrazadani, M. T. Ley, et J. D. Ramsey, « Isolation of a sulfur-oxidizing *Streptomyces* sp. from deteriorating bridge structures and its role in concrete deterioration », *International Biodeterioration & Biodegradation*, vol. 97, p. 128-134, janv. 2015.
- [99] O. MACIEJAK et P. AUBERT, « Mesure de dureté par nano-indentation », *Techniques de l'ingénieur Nanosciences: concepts, caractérisation et aspects sécurité*, vol. base documentaire : TIB194DUO., n° ref. article : nm7200, 2013.
- [100] Y.-T. Cheng et C.-M. Cheng, « Relationships between hardness, elastic modulus, and the work of indentation », *Applied Physics Letters*, vol. 73, n° 5, p. 614-616, août 1998.
- [101] Y.-T. Cheng et C.-M. Cheng, « Scaling, dimensional analysis, and indentation measurements », *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 44, n° 4-5, p. 91-149, août 2004.
- [102] W. c. Oliver et G. m. Pharr, « An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments », *Journal of Materials Research*, vol. 7, n° 6, p. 1564-1583, 1992.
- [103] M. f. Doerner et W. d. Nix, « A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments », *Journal of Materials Research*, vol. 1, n° 4, p. 601-609, 1986.
- [104] I. N. Sneddon, « The relation between load and penetration in the axisymmetric boussinesq problem for a punch of arbitrary profile », *International Journal of Engineering Science*, vol. 3, n° 1, p. 47-57, mai 1965.
- [105] W. C. Oliver et G. M. Pharr, « Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology », *Journal of Materials Research*, vol. 19, n° 1, p. 3-20, 2004.
- [106] V. Magnenet, C. Auvray, S. Djordem, et F. Homand, « On the estimation of elastoplastic properties of rocks by indentation tests », *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, vol. 46, n° 3, p. 635-642, avr. 2009.
- [107] V. Magnenet, A. Giraud, et C. Auvray, « About the effect of relative humidity on the indentation response of Meuse/Haute-Marne argillite », *Acta Geotech.*, vol. 6, n° 3, p. 155-166, sept. 2011.
- [108] G. Constantinides, F.-J. Ulm, et K. V. Vliet, « On the use of nanoindentation for cementitious materials », *Mat. Struct.*, vol. 36, n° 3, p. 191-196, avr. 2003.
- [109] N. Ibrahim, M. Sibai, D. Kondo, et J.-F. Shao, « Caractérisation des propriétés mécaniques des roches par micro-indentation », présenté à 18^{ème} Congrès Français de Mécanique, Grenoble, 2007.
- [110] N. Ibrahim, « Caractérisation des propriétés mécaniques des géomatériaux par technique de micro indentation », Thèse de doctorat, Université Lille 1 - Sciences et technologies, France, 2008.
- [111] G. Constantinides et F.-J. Ulm, « The effect of two types of C-S-H on the elasticity of cement-based materials: Results from nanoindentation and micromechanical modeling », *Cement and Concrete Research*, vol. 34, n° 1, p. 67-80, janv. 2004.
- [112] G. Constantinides et F.-J. Ulm, « The nanogranular nature of C-S-H », *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 55, n° 1, p. 64-90, janv. 2007.

- [113] F.-J. Ulm, M. Vandamme, C. Bobko, J. Alberto Ortega, K. Tai, et C. Ortiz, « Statistical Indentation Techniques for Hydrated Nanocomposites: Concrete, Bone, and Shale », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 90, n° 9, p. 2677–2692, 2007.
- [114] J. J. Chen, L. Sorelli, M. Vandamme, F.-J. Ulm, et G. Chanvillard, « A Coupled Nanoindentation/SEM-EDS Study on Low Water/Cement Ratio Portland Cement Paste: Evidence for C–S–H/Ca(OH)₂ Nanocomposites », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 93, n° 5, p. 1484–1493, 2010.
- [115] F.-J. Ulm, M. Vandamme, H. M. Jennings, J. Vanzo, M. Bentivegna, K. J. Krakowiak, G. Constantinides, C. P. Bobko, et K. J. Van Vliet, « Does microstructure matter for statistical nanoindentation techniques? », *Cement and Concrete Composites*, vol. 32, n° 1, p. 92–99, janv. 2010.
- [116] Q. Zhang, R. Le Roy, M. Vandamme, et B. Zuber, « Long-term creep properties of cementitious materials: Comparing microindentation testing with macroscopic uniaxial compressive testing », *Cement and Concrete Research*, vol. 58, p. 89–98, avr. 2014.
- [117] G. Constantinides, K. S. Ravi Chandran, F.-J. Ulm, et K. J. Van Vliet, « Grid indentation analysis of composite microstructure and mechanics: Principles and validation », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 430, n° 1–2, p. 189–202, août 2006.
- [118] K. Durst, M. Göken, et H. Vehoff, « Finite element study for nanoindentation measurements on two-phase materials », *Journal of Materials Research*, vol. 19, n° 1, p. 85–93, 2004.
- [119] M. Miller, C. Bobko, M. Vandamme, et F.-J. Ulm, « Surface roughness criteria for cement paste nanoindentation », *Cement and Concrete Research*, vol. 38, n° 4, p. 467–476, avr. 2008.
- [120] W. Wang, W. Y. Xu, S. Corn, et P. Ienny, « Characterization of mechanical properties of rocks by microindentation test - A new method for testing rock properties », in *Boundaries of rock mechanics recent advances and challenges for the 21st century*, Beijing, China, 2008.
- [121] G. Constantinides, « Invariant mechanical properties of calcium-silicate-hydrates (C–H–S) in cement-based materials : instrumented nanoindentation and microporomechanical modeling », Thesis, Massachusetts Institute of Technology, 2006.
- [122] M. Sonebi, « Utilization of micro-indentation technique to determine the micromechanical properties of ITZ in cementitious materials », *ACI SP-254, Nanotechnology of Concrete: Recent Developments and Future Perspective*, p. 57–67, 2008.
- [123] S. Igarashi, A. Bentur, et S. Mindess, « Microhardness testing of cementitious materials », *Advanced Cement Based Materials*, vol. 4, n° 2, p. 48–57, sept. 1996.
- [124] W. Chen, X. X. Chen, et S. Z. Zhang, « Carbonation Profile of Cement Paste and Concrete Established with Micro-Hardness Analysis », *Key Engineering Materials*, vol. 539, p. 115–119, janv. 2013.
- [125] N. Bur, S. Roux, L. Delmas, Y. Géraud, et F. Feugeas, « Porosité des mortiers et bioréceptivité », *Matériaux & Techniques*, vol. 98, n° 1, p. 31–40, 2010.
- [126] B. Tournier, « Transferts par capillarité et évaporation dans des roches: rôle des structures de porosité », Université Louis Pasteur, Strasbourg, France, 2001.
- [127] H. J. Tiziani et H.-M. Uhde, « Three-dimensional image sensing by chromatic confocal microscopy », *Applied Optics*, vol. 33, n° 10, p. 1838, avr. 1994.
- [128] V.-H. Nguyen, « Couplage dégradation chimique - comportement en compression du béton », phdthesis, Ecole des Ponts ParisTech, 2005.

- [129] C. Le Bellego, « Couplage chimie-mécanique dans les structures en béton attaquées par l'eau: étude expérimentale et analyse numérique », Laboratoire de mécanique et technologie, Cachan, 2001.
- [130] A. C. Redfield, « The biological control of chemical factors in the environment », *American Scientist*, vol. 46, n° 3, p. 205-221, 1958.
- [131] B. Prieto, B. Silva, et O. Lantes, « Biofilm quantification on stone surfaces: comparison of various methods », *Science of The Total Environment*, vol. 333, n° 1-3, p. 1-7, oct. 2004.
- [132] J. Rodier, B. Legube, N. Merlet, et R. Brunet, *L'analyse de l'eau - 9ème édition - Eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer: Eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer.* Dunod, 2009.
- [133] Z. Dubinsky et J. Rotem, « Relations between algal populations and the pH of their media », *Oecologia*, vol. 16, n° 1, p. 53-60, mars 1974.
- [134] T. J. Battin, L. A. Kaplan, J. D. Newbold, X. Cheng, et C. Hansen, « Effects of Current Velocity on the Nascent Architecture of Stream Microbial Biofilms », *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 69, n° 9, p. 5443-5452, janv. 2003.
- [135] B. J. F. Biggs et H. A. Thomsen, « Disturbance of Stream Periphyton by Perturbations in Shear Stress: Time to Structural Failure and Differences in Community Resistance¹ », *Journal of Phycology*, vol. 31, n° 2, p. 233-241, avr. 1995.
- [136] B. Ruot et H. Barberousse, « Quantification and kinetic modeling of the colonisation of façade rendering mortars by algae », présenté à VII SBTA, Recife, Brazil, 2007.
- [137] A. Holzinger et U. Karsten, « Desiccation stress and tolerance in green algae: consequences for ultrastructure, physiological and molecular mechanisms », *Front Plant Sci*, vol. 4, août 2013.
- [138] E. Dalod, A. Govin, R. Guyonnet, P. Grosseau, C. Lors, et D. Damidot, « Influence of the chemical composition of mortars on algal biofouling », in *International Conference on Calcium Aluminates*, Palais des Papes, Avignon, France, 2014, p. 523-534.
- [139] J. M. López et J. Schmittbuhl, « Anomalous scaling of fracture surfaces », *Phys. Rev. E*, vol. 57, n° 6, p. 6405-6408, juin 1998.
- [140] Y.-Y. Kim, K.-M. Lee, J.-W. Bang, S.-J. Kwon, Y.-Y. Kim, K.-M. Lee, J.-W. Bang, et S.-J. Kwon, « Effect of W/C Ratio on Durability and Porosity in Cement Mortar with Constant Cement Amount, Effect of W/C Ratio on Durability and Porosity in Cement Mortar with Constant Cement Amount », *Advances in Materials Science and Engineering, Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2014, 2014, p. e273460, avr. 2014.
- [141] A. M. Neville, *Propriétés des bétons*, 1 vol. Paris, France: Eyrolles, 2000.
- [142] C. D. Lawrence, « Transport of oxygen through concrete », in *The Chemistry and Chemically-related Properties of Cement*, F. P. Glasser., British Ceramic Society, 1984.
- [143] Q. Zhang, « Creep properties of cementitious materials: effect of water and microstructure : An approach by microindentation », phdthesis, Université Paris-Est, 2014.
- [144] S. Kamali, M. Moranville, E. Garboczi, S. Prené, et B. Gérard, « Hydrate dissolution influence on the Young's modulus of cement pastes », *Proc. Fracture Mechanics of Concrete Structures (FraMCoS-V)*, Routledge, Vail, p. 631-638, 2004.
- [145] C.-J. Haecker, E. J. Garboczi, J. W. Bullard, R. B. Bohn, Z. Sun, S. P. Shah, et T. Voigt, « Modeling the linear elastic properties of Portland cement paste », *Cement and Concrete Research*, vol. 35, n° 10, p. 1948-1960, oct. 2005.
- [146] C. Carde, « Caractérisation et modélisation de l'altération des propriétés mécaniques due à la lixiviation des matériaux cimentaires », Thèse de doctorat, S.I, France, 1996.

- [147] J. Marchand, « Résistance et module des pâtes de cimenta hautes performances », LCPC, Paris, Technical Report, 1992.
- [148] A. Boumiz, C. Vernet, et F. C. Tenoudji, « Mechanical properties of cement pastes and mortars at early ages », *Advanced Cement Based Materials*, vol. 3, n° 3, p. 94-106, avr. 1996.
- [149] J. J. Beaudoin et R. F. Feldman, « A study of mechanical properties of autoclaved calcium silicate systems », *Cement and Concrete Research*, vol. 5, n° 2, p. 103-118, mars 1975.
- [150] J. A. Choren, S. M. Heinrich, et M. B. Silver-Thorn, « Young's modulus and volume porosity relationships for additive manufacturing applications », *J Mater Sci*, vol. 48, n° 15, p. 5103-5112, avr. 2013.
- [151] J. ABDO, « Ciments », *Techniques de l'ingénieur Les matériaux de construction traditionnels*, vol. base documentaire : TIB224DUO., n° ref. article : c920, 2015.

Production scientifique

Article de revue :

- K. BEN AHMED, N. SERRES, C. FOND, F. FEUGEAS, « Bioréceptivité de matériaux cimentaires en eau de rivière et technique d'évaluation de la biodétérioration par indentation », *Matériaux et Techniques*, vol. 103, no 2, p. 8, 2015.

Congrès national avec comité de lecture et publication des actes :

- K. BEN AHMED, N. SERRES, C. FOND et F. FEUGEAS, « Bioréceptivité d'une structure en béton au contact d'une eau douce de rivière », 32èmes rencontres universitaires de Génie Civil, Orléans, 4-6 juin 2014.

Congrès national avec comité de sélection :

- K. BEN AHMED, N. SERRES, C. FOND et F. FEUGEAS, « Indentations de surfaces cimentaires et bioréceptivité de bétons au contact d'une eau douce de rivière », *Matériaux 2014*, Montpellier, 25-28 novembre 2014.

Autres communications orales :

- École Thématique CNRS BIODEMAT 2014, XIIème Forum Jeunes Chercheurs, 12 – 17 octobre 2014, La Rochelle.

Annexes

Annexe 1 : les ciments courants

Tableau A.1 : Subdivision et composition des ciments courants selon la norme NF EN 197-1 [151]

Principaux types	Notation des 27 produits (types de ciment courant)		Composition (pourcentage en masse) (a)											Constituants secondaires
			Constituants principaux (en %)											
			Clinker K	Laitier de haut-fourneau S	Fumée de silice (b) D	Pouzzolanes		Cendres volantes		Schiste calciné T	Calcaire			
Naturelle P	Naturelle calcinée Q	Siliceuse V				Calciqque W	L	LL						
CEM I	Ciment Portland	CEM I	95-100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
CEM II	Ciment Portland au laitier	CEM II/A-S	80-94	6-20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM II/B-S	65-79	21-35	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
	Ciment Portland à la fumée de silice	CEM II/A-D	90-94	—	6-10	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
	Ciment Portland à la pouzzolane	CEM II/A-P	80-94	—	—	6-20	—	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM II/B-P	65-79	—	—	21-35	—	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM II/A-Q	80-94	—	—	—	6-20	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM II/B-Q	65-79	—	—	—	21-35	—	—	—	—	—	—	0-5
	Ciment Portland aux cendres volantes	CEM II/A-V	80-94	—	—	—	—	6-20	—	—	—	—	—	0-5
		CEM II/B-V	67-79	—	—	—	—	21-35	—	—	—	—	—	0-5
		CEM II/A-W	80-94	—	—	—	—	—	6-20	—	—	—	—	0-5
		CEM II/B-W	65-79	—	—	—	—	—	21-35	—	—	—	—	0-5
	Ciment Portland au schiste calciné	CEM II/A-T	80-94	—	—	—	—	—	—	6-20	—	—	—	0-5
		CEM II/B-T	65-79	—	—	—	—	—	—	21-35	—	—	—	0-5
	Ciment Portland au calcaire	CEM II/A-L	80-94	—	—	—	—	—	—	—	—	6-20	—	0-5
		CEM II/B-L	65-79	—	—	—	—	—	—	—	—	21-35	—	0-5
		CEM II/A-LL	80-94	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6-20	0-5
CEM II/B-LL		65-79	—	—	—	—	—	—	—	—	—	21-35	0-5	
Ciment Portland composé (c)	CEM II/A-M	80-94	←————— 6-20 —————→						—————→				0-5	
	CEM II/B-M	65-79	←————— 21-35 —————→						—————→				0-5	
CEM III	Ciment de haut-fourneau	CEM III/A	35-64	36-65	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM III/B	20-34	66-80	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM III/C	5-19	81-95	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
CEM IV	Ciment pouzzolanique (c)	CEM IV/A	65-89	—	←————— 11-35 —————→				—————→				0-5	
		CEM IV/B	45-64	—	←————— 36-55 —————→				—————→				0-5	
CEM V	Ciment composé (c)	CEM V/A	40-64	18-30	—	←————— 18-30 —————→		—————→		—	—	—	—	0-5
		CEM V/B	20-38	31-50	—	←————— 31-50 —————→		—————→		—	—	—	—	0-5

a) Les valeurs indiquées se réfèrent à la somme des constituants principaux et secondaires.
b) La proportion de fumées de silice est limitée à 10 %.
c) Dans le cas des ciments Portland composés CEM II/A-M et CEM II/B-M, des ciments pouzzolaniques CEM IV/A et CEM IV/B et des ciments composés CEM V/A et CEM V/B, les constituants principaux, autres que le clinker, doivent être déclarés dans la désignation du ciment (voir un exemple à l'article 8).

Annexe 2 : les paramètres de rugosité

Dans cette annexe sont présentés les paramètres de rugosité étudiés n'ayant pas été définis dans le premier chapitre de ce manuscrit.

Paramètres d'amplitude

- S_p : hauteur maximale de pic (par rapport au plan des moindres carrés) (μm).

$$S_p = \max_{\substack{1 \leq i \leq n_X \\ 1 \leq j \leq n_Y}} z_{ij} \quad (\text{A.1})$$

- S_v : profondeur maximale de creux (ou de vallée) (μm).

$$S_v = \left| \min_{\substack{1 \leq i \leq n_X \\ 1 \leq j \leq n_Y}} z_{ij} \right| \quad (\text{A.2})$$

- S_z : hauteur totale de la surface (μm).

Hauteur entre le pic le plus haut et le creux le plus profond. $S_z = S_p + S_v$

- SHT_p : hauteur de taux de portance (μm).

C'est la hauteur séparant deux taux de portance. Ici, les deux seuils sont à 20% et 80%.

Paramètres spatiaux

Les paramètres spatiaux suivants sont définis à partir de la fonction d'autocorrélation. Celle-ci décrit la corrélation entre une surface et la même surface décalée (translatée) latéralement d'un vecteur (t_x, t_y) . Cette fonction est définie comme suit [NF EN ISO 25178-2] :

$$ACF(t_x, t_y) = \frac{1}{\iint_A |z(x, y)|^2 dx dy} \iint_A z(x, y) z(x - t_x, y - t_y) dx dy \quad (\text{A.3})$$

Cela se traduit en version discrète (ce qui est le cas des données expérimentales) par la relation suivante :

$$ACF(k, l) = \frac{1}{\sum_{i=1}^{n_X} \sum_{j=1}^{n_Y} z_{ij}^2} \sum_{i=1}^{n_X} \sum_{j=1}^{n_Y} z_{ij} \cdot z_{i-k, j-l} \quad (\text{A.4})$$

Un exemple de fonction d'autocorrélation d'une surface est représenté sur la Figure A.1.

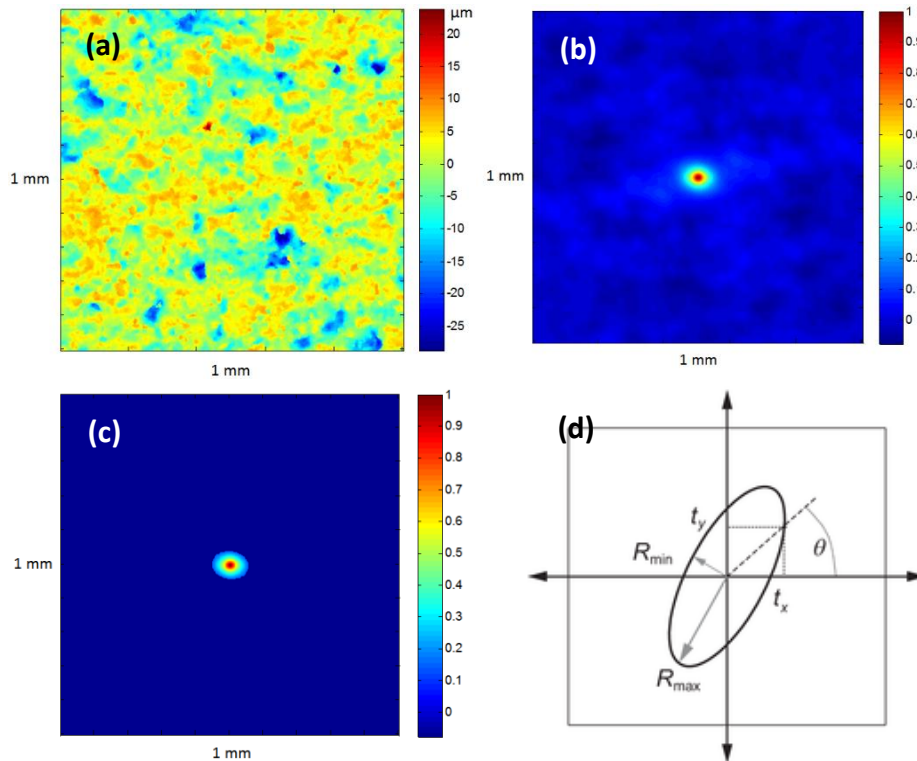


Figure A.1 : exemple de fonction d'autocorrélation : (a) topographie d'un échantillon de CEM III à E/C = 0,3 (b) fonction d'autocorrélation de la surface de l'échantillon (c) seuillage, les points bleus foncés sont situés au dessous du seuil $s = 0,2$ (d) représentation de la limite du seuil à 0,2 (lobe central) [NF EN ISO 25178-2].

Par construction, la fonction d'autocorrélation a des valeurs comprises entre 1 et -1. Elle présente toujours un pic central dont la valeur est de 1 ($ACF(0,0) = 1$).

– S_{al} : longueur d'autocorrélation (μm).

Ce paramètre est défini comme la longueur de la plus rapide décroissance de la fonction d'autocorrélation au seuil $s = 0,2$. Il correspond donc graphiquement au rayon minimum R_{min} du lobe central représenté sur la Figure A.1 et se traduit par l'expression suivante :

$$S_{al} = R_{min} = \min_{\{(t_x, t_y): ACF(t_x, t_y) \leq 0,2\}} \sqrt{t_x^2 + t_y^2} \quad (\text{A.5})$$

S_{al} fournit une indication sur le contenu spectral de la surface. Une surface ne contenant principalement que des basses fréquences (grandes longueurs d'onde) a un S_{al} élevé. Un S_{al} faible témoigne par contre de la présence de hautes fréquences.

– S_{tr} : Rapport d'aspect de la texture (sans unité).

Il est défini comme le ratio de la longueur de la plus rapide décroissance de la fonction d'autocorrélation à 0,2 sur la longueur de la décroissance la plus lente au même seuil de cette fonction. Il correspond graphiquement au rapport du rayon minimum R_{min} par le rayon maximum R_{max} du lobe central (Figure A.1) et se traduit par l'expression suivante :

$$S_{tr} = \frac{R_{min}}{R_{max}} = \frac{\min_{\{(t_x, t_y): ACF(t_x, t_y) \leq 0,2\}} \sqrt{t_x^2 + t_y^2}}{\max_{\{(t_x, t_y): \forall \alpha \in [0,1] ACF(\alpha t_x, \alpha t_y) \geq 0,2\}} \sqrt{t_x^2 + t_y^2}} \quad (A.6)$$

S_{tr} représente un indicateur de l'isotropie de la surface. Il prend des valeurs comprises entre 0 et 1. Une valeur de 1 correspond à une surface parfaitement isotrope et plus l'anisotropie de la surface est importante plus S_{tr} s'approche de 0.

– S_{td} : Direction (ou orientation) de la texture (° : degrés)

Ce paramètre donne la direction principale (privilégiée) de la texture par rapport à une direction donnée (l'axe Y). Il est obtenu à partir du spectre angulaire de puissance (densité spectrale de puissance angulaire) où il correspond à l'angle de puissance la plus élevée.

Ce paramètre n'a pas de sens dans le cas de surfaces isotropes. Le critère d'anisotropie $S_{tr} < 0,5$ est souvent retenu [11].

Paramètres hybrides

– S_{dq} : pente quadratique moyenne ($\mu\text{m}/\mu\text{m}$).

Egalement appelé gradient efficace de la surface à échelle limitée, ce paramètre est définie par l'expression suivante :

$$S_{dq} = \sqrt{\frac{1}{(n_x - 1) \cdot (n_y - 1)} \cdot \sum_{i=1}^{n_x-1} \sum_{j=1}^{n_y-1} \left[\left(\frac{z_{i+1,j} - z_{i,j}}{\Delta x} \right)^2 + \left(\frac{z_{i,j+1} - z_{i,j}}{\Delta y} \right)^2 \right]} \quad (A.7)$$

$$S_{dq} = \sqrt{\frac{1}{A} \cdot \iint_A \left[\left(\frac{\partial z(x,y)}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial z(x,y)}{\partial y} \right)^2 \right] dx dy} \quad (A.8)$$

Il décrit le caractère plus ou moins abrupt des aspérités de la surface. Il est faible pour une surface lisse et de plus en plus élevé quand la « rugosité » (la complexité) de la surface augmente. Il est à la fois affecté par l'amplitude et l'espacement de la texture (pics et creux). A amplitudes (S_a) égales, il est plus faible pour une surface à texture plus espacée.

– S_{sc} : courbure moyenne arithmétique aux sommets (μm^{-1}).

$$\begin{aligned}
S_{sc} &= \frac{-1}{2 \cdot n_S} \cdot \sum_{(i,j) \in S} \left[\frac{\partial^2 z(x,y)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 z(x,y)}{\partial y^2} \right] \Big|_{(x_i, y_j)} \\
&= \frac{-1}{2 \cdot n_S} \cdot \sum_{(i,j) \in S} \left[\frac{z_{i+1,j} + z_{i-1,j} - 2z_{i,j}}{\Delta x^2} + \frac{z_{i,j+1} + z_{i,j-1} - 2z_{i,j}}{\Delta x^2} \right]
\end{aligned} \tag{A.9}$$

où S est l'ensemble des sommets de la surface et n_S est le nombre de ces sommets.

Ce paramètre décrit en moyenne la forme plus ou moins aigüe (à l'inverse, arrondie) des sommets de la surface.

Paramètres fonctionnels

- S_{bi} : indice de portance
- S_{ci} : indice de rétention du noyau
- S_{vi} : indice de rétention des vallées

Annexe 3 : fiches produit des ciments



FICHE PRODUIT

Fabriqué à HEMING

Mise à jour du 05/03/2010

Ciment Portland

NF EN 197-1/A1	CEM I 52,5 N N° de certificat : 0333-CPD-2902	01/06/2001
CE+NF	CEM I 52,5 N CE CP2 NF	03/04/2000
NF P15-318	Ciments à teneur en sulfures limitée pour béton précontraint	CP2
CE+BENOR	CEM I 52,5 N CE BENOR N° de certificat : 10/92/340/1	25/06/2009
CE/CE+Ü	CEM I 52,5 N	01/06/2001

Disponibilités : Vrac

COMPOSITION DÉCLARÉE (en %)

Constituant		Régulateur de prise	
Clinker (K)	95	Gypse	—
Laitier de haut-fourneau (S)	—	Anhydrite	4,8
Filler pouzzolanique (Z)	—	Autre sulfate de calcium	—
Sulfate de calcium (Cs)	—		
Pouzzolanes naturelles (P)	—		
Cendres volantes siliceuses (V)	—	Additif	
Cendres volantes calciques (W)	—	Agent de mouture CXN2	0,056
Calcaires (L ou LL)	—	Sulfate ferreux	0,35
Constituants secondaires	5		

RESISTANCES A LA COMPRESSION (en MPa)

1 jour **25** 2 jours **38** 7 jours **47** 28 jours **59**

CARACTÉRISATION PHYSIQUE

Sur poudre		Sur pâte pure		Sur mortier	
Masse volumique (en g/cm ³)	3,14	Besoin en eau (en %)	31,9	Chal. hydr. 41h (en J/g)	—
Surface massique (en cm ² /g)	4250	Stabilité (en mm)	0,8		
Indice de clarté	63,5	Début de prise (en min)	160		

CARACTÉRISATION CHIMIQUE

PAF	INS	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	S ⁻	Cl ⁻	CO ₂	CaO _{libre}	Na ₂ O éq actif
0,7	0,3	19,8	4,5	3,2	61,3	4,6	3,7	1,07	0,27	0,00	0,05	0,2	1,3	0,97

Composition potentielle du clinker : C3A **7,6** C3S **58,2** C4AF **9,9**



La reproduction partielle ou intégrale de ce document est interdite sans accord préalable de notre part. Les résultats faisant l'objet du présent document sont basés sur des valeurs moyennes et sont donnés à titre purement indicatif. Etant susceptibles de varier dans les limites autorisées par les normes correspondantes, ils ne sauraient engager la responsabilité de Holcim France ou Holcim Belgique.

Ciment de haut-fourneau

NF EN 197-1	CEM III/A 42,5 N-LH N° de certificat : 0333-CPD-2909	28/11/2007
CE+NF	CEM III/A 42,5 N-LH CE PM-ES-CP1 NF	28/11/2007
NF P15-317	Ciments pour travaux à la mer	PM
NF P15-319	Ciments pour travaux en eaux à haute teneur en sulfates	ES
NF P15-318	Ciments à teneur en sulfures limitée pour béton précontraint	CP1
CE/CE+Ü	Ciments à faible chaleur d'hydratation	LH

Disponibilités : Vrac

COMPOSITION DÉCLARÉE (en %)

<u>Constituant</u>		<u>Régulateur de prise</u>	
Clinker (K)	37	Gypse	—
Laitier de haut-fourneau (S)	61	Anhydrite	4,0
Filler pouzzolanique (Z)	—	Autre sulfate de calcium	—
Sulfate de calcium (Cs)	—		
Pouzzolanes naturelles (P)	—		
Cendres volantes siliceuses (V)	—	Additif	
Cendres volantes calciques (W)	—	Agent de mouture CXN2	0,047
Calcaires (L ou LL)	—	Sulfate ferreux —	0,20
Constituants secondaires	2		

RESISTANCES A LA COMPRESSION (en MPa)

1 jour **6** 2 jours **15** 7 jours **37** 28 jours **55**

CARACTÉRISATION PHYSIQUE

<u>Sur poudre</u>		<u>Sur pâte pure</u>		<u>Sur mortier</u>	
Masse volumique (en g/cm ³)	3,00	Besoin en eau (en %)	29,4	Chal. hydr. 41h (en J/g)	242
Surface massique (en cm ² /g)	4400	Stabilité (en mm)	0,4		
Indice de clarté	72,1	Début de prise (en min)	205		

CARACTÉRISATION CHIMIQUE

PAF	INS	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	S ⁻	Cl ⁻	CO ₂	CaO _{libre}	Na ₂ O éq actif
1,5	0,6	28,9	8,7	1,9	48,1	5,5	2,9	0,97	0,39	0,53	0,26	0,9	1,0	0,92

Composition potentielle du clinker : C3A **7,6** C3S **58,2** C4AF **9,9**



La reproduction partielle ou intégrale de ce document est interdite sans accord préalable de notre part. Les résultats faisant l'objet du présent document sont basés sur des valeurs moyennes et sont donnés à titre purement indicatif. Etant susceptibles de varier dans les limites autorisées par les normes correspondantes, ils ne sauraient engager la responsabilité de Holcim France ou Holcim Belgique.

FICHE TECHNIQUE

Fabriqué à HEMING

Mise à jour du 24/02/2014

Ciment composé

NF EN 197-1/A1	CEM V/A (S-V) 32,5 N	01/06/2001
	N° de certificat : 0333-CPR-2907	
CE+NF	CEM V/A(S-V) 32,5 N CE PM-ES-CP1 NF	09/06/1988
NF P15-317	Ciments pour travaux à la mer	PM
NF P15-319	Ciments pour travaux en eaux à haute teneur en sulfates	ES
NF P15-318	Ciments à teneur en sulfures limitée pour béton précontraint	CP1

Disponibilités : Vrac

COMPOSITION DÉCLARÉE (en %)

<u>Constituant</u>	<u>Régulateur de prise</u>		
Clinker (K)	Gypse	52	-
Laitier de haut-fourneau (S)	Anhydrite	23	4,5
Schiste calciné (T)	Autre sulfate de calcium	-	-
Sulfate de calcium (Cs)		-	
Pouzzolanes naturelles (P)		-	
Cendres volantes siliceuses (V)		24	
Cendres volantes calciques (W)		-	
Calcaires (L ou LL)		-	
Constituants secondaires		1	
	<u>Additif</u>		
	Agent de mouture CXN2		0,020
	Sulfate ferreux -		0,250

RESISTANCES A LA COMPRESSION (en MPa)

1 jour **8** 2 jours **16** 7 jours **26** 28 jours **48**

CARACTÉRISATION PHYSIQUE

<u>Sur poudre</u>	<u>Sur pâte pure</u>	<u>Sur mortier</u>
Masse volumique (en g/cm ³)	Besoin en eau (en %)	Chal. hydr. 41h (en J/g)
2,91	31	-
Surface massique (en cm ² /g)	Stabilité (en mm)	
4100	0,6	
Indice de clarté	Début de prise (en min)	
64	290	

CARACTÉRISATION CHIMIQUE (en %)

PAF	INS	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	S ⁻	Cl ⁻	CO ₂	CaO _{libre}	Na ₂ O éq actif
1,3	16,8	29,3	10,1	3,6	44,0	4,4	3,0	0,98	0,37	0,22	0,02	0,5	0,8	0,7
Composition potentielle du clinker :					C3A	7	C3S	61	C4AF	10				



La reproduction partielle ou intégrale de ce document est interdite sans accord préalable de notre part. Les résultats faisant l'objet du présent document sont basés sur des valeurs moyennes et sont donnés à titre purement indicatif. Etant susceptibles de varier dans les limites autorisées par les normes correspondantes, ils ne sauraient engager la responsabilité de Holcim France ou Holcim Belgique.

Ciment Fondu®

Bâtiments, Travaux publics, Industries

Mise à jour - 31/03/2008

1 Description

- ◆ Ciment à durcissement rapide qui permet la mise en service rapide des bétons entre 6 et 24 h après leur mise en place
- ◆ Excellente résistance aux attaques acides, $\text{pH} \geq 4$
- ◆ Très bien adapté aux applications devant résister à de hautes températures
- ◆ Particulièrement bien adapté aux ouvrages soumis à l'abrasion
- ◆ Utilisé en mélange avec les mortiers de ciment courant, il permet de régler la prise entre 3 et 30 minutes selon le dosage de Ciment Fondu®

Ciment Fondu® est un ciment à base d'aluminates de calcium, à la différence du ciment Portland qui est à base de silicates de calcium. Cette différence apporte à Ciment Fondu® des propriétés adaptées à des applications particulières, en complément aux utilisations traditionnelles du ciment Portland.

Ciment Fondu® a un temps de prise similaire au ciment Portland, mais a un durcissement très rapide. Les bétons et mortiers atteignent une résistance mécanique élevée au jeune âge, ce qui permet un décoffrage rapide, et une remise en service rapide (ex : réparation de routes), entre 6 et 24h après leur mise en place.

Ciment Fondu®, à la différence du ciment Portland, ne libère pas de chaux libre durant son hydratation. Cela implique que les bétons à faible porosité (bas ratio Eau/Ciment) ont une excellente résistance aux attaques acides, $\text{pH} \geq 4$, pour une grande variété de substances agressives. Ciment Fondu® est aussi très bien adapté pour la résistance à la chaleur et pour les bétons réfractaires.

Les bétons et mortiers de Ciment Fondu® formulés pour atteindre de hautes résistances et une faible porosité présentent une meilleure résistance à l'abrasion et à l'usure. Des performances encore supérieures peuvent être atteintes en utilisant des granulats adaptés, tels que les granulats Alag®.

C'est un choix idéal pour les applications où le béton est soumis à de l'abrasion: dallages industriels, aires de déchargement et de transfert, déversoirs de barrages, chenaux, piliers etc.

Ciment Fondu® est aussi un accélérateur du ciment Portland, utilisé pour les travaux de scellements rapides et les petites réparations. Le mélange Ciment Fondu®/ciment Portland ne doit pas être utilisé pour des bétons de structure.

Ciment Fondu® est fabriqué dans le cadre d'un système de management de la qualité certifié selon les exigences de la norme ISO 9001.

Au delà des exigences minimales de la norme EN 14647, la production française bénéficie de contrôles et d'exigences complémentaires telles que définies dans le référentiel NF 002 qui lui permettent de bénéficier du label NF-Liant Hydraulique.

2 Spécifications

Les caractéristiques de Ciment Fondu® fabriqué en Europe sont conformes avec les exigences définies dans la norme EN 14647 : "Ciment d'aluminates de calcium".

Les valeurs limites indiquées sont établies à partir d'un niveau de qualité acceptable, NQA, de 2,5% définie dans la norme ISO 3951.

Les valeurs limites strictes sont les limites strictes de conformité du produit et s'appliquent sur des valeurs individuelles.

Les valeurs limites EN s'entendent selon les critères de conformité définis dans la norme EN 14647

Les valeurs usuelles sont les valeurs typiques de la production.

Composition Chimique

Principaux constituants (%) :

	Valeurs usuelles	Valeurs limites
Al_2O_3	37,5 - 41,0	> 37,0
CaO	35,5 - 39,0	< 41,0
SiO_2	3,5 - 5,5	< 6,0
Fe_2O_3	13,0 - 17,5	< 18,5
MgO	-	< 1,5
TiO_2	-	< 4,0

Autres constituants (%) :

	Valeurs limites EN
S à l'état d'ions sulfure (%)	≤ 0,1
Cl à l'état d'ions chlorure (%)	≤ 0,1
Na ₂ O + 0,659 K ₂ O (%)	≤ 0,4
Teneur en sulfate (exprimée en SO ₃)	≤ 0,5

Les caractéristiques chimiques de Ciment Fondu® ont été déterminées selon les normes :

- EN 196-2 : Méthodes d'essais des ciments - Analyse chimique des ciments

Finesse

	Valeurs usuelles	Valeur limite
Surface spécifique Blaine (cm ² /g)	2850 - 3450	> 2700

- Déterminée selon la norme EN 196-6: Méthodes d'essais des ciments - Détermination de la finesse.

Temps de prise en pâte pure

	Valeurs usuelles	Valeur limite
Début de prise (min)	180 - 300	> 120
Fin de prise (min)	210 - 330	< 480

- Modes opératoires selon la norme EN 196-3 : Pâte pure à consistance normalisée ; Malaxage mécanique ; Appareillage Vicat à masse mobile de 300g ; Température 20 °C ; Humidité relative > 90%

Résistances mécaniques

Résistance en compression, MPa		
Echéance	Valeurs usuelles	Valeurs limites strictes
6 h	35 - 50	> 30
24 h	60 - 80	> 50

- Composition du mortier selon EN 14647 : 1350 g sable normalisé, 500g de ciment d'aluminate de calcium, 200 g d'eau
- Conditions des essais selon la norme EN 196-1 : Eprouvette 40x40x160 mm ; Température 20 °C ; Conservation des éprouvettes dans leur moule à > 90 % d'humidité relative jusqu'à 6h, ensuite immersion dans l'eau

3 Données complémentaires

Ces informations sont données à titre indicatif.

- * Phase minéralogique principale* : CA
- * Phases minéralogiques secondaires* : C₁₂A₇ C₂S C₂AS C₄AF
- * Densité apparente : 1100 kg/m³
- * Masse volumique : 3,2 - 3,3 g/cm³
- * Résistance pyroscopique : 1270 - 1290 °C
- * Chaleur d'hydratation 6 h : 340 kJ/kg
24 h : 445 kJ/kg
5 j : 445 kJ/kg
- * C=CaO, A=Al₂O₃, S=SiO₂, F=Fe₂O₃

Au delà des exigences minimales de la norme EN 14647, la production française bénéficie de contrôles et d'exigences complémentaires telles que définies dans le référentiel NF 002 qui lui permettent de bénéficier du label NF-Liant Hydraulique.

Maniabilité - Production française

La méthode d'étalement sur table à chocs selon ASTM C230 a été retenue pour évaluer l'aptitude à la mise en place de Ciment Fondu®. Les essais sont réalisés à partir d'un mortier de sable siliceux normalisé.

	Valeur limite
Etalement à 15 min (%)	> 30

- Composition du mortier : 1350 g sable normalisé, 500g de ciment d'aluminate de calcium, 225 g d'eau
- Réalisé avec 25 chocs après 15 min de repos dans un moule tronconique, d1=100 mm. Etalement (%) = d2 (mm) - d1 (mm).

Temps de prise mortier - Production Française

	Valeurs usuelles	Valeurs limites
Début de prise (min)	130 - 200	> 120
Fin de prise (min)	140 - 220	< 240

- Composition du mortier selon EN 14647 : 1350 g sable normalisé, 500g de ciment d'aluminate de calcium, 200 g d'eau
- Préparation du mortier selon la norme EN 196-1
- Technique d'essais selon la norme NF P15-431 : Appareillage Vicat selon EN 196-3 mais avec une masse mobile de 1000 g ; Température 20 °C ; Eprouvette immergée dans l'eau ou > 90 % d'humidité relative
- Fin de prise selon NF P15-330 : L'aiguille Vicat ne pénètre plus dans le mortier.

Résistances mécaniques - Production Française

Résistance en MPa		
Echéance	Flexion Valeurs limites strictes	Compression Valeurs limites strictes
6 h	> 4	> 30
24 h	> 5	> 50
28 j	> 6.5	> 60

- Composition du mortier selon EN 14647 : 1350 g sable normalisé, 500g de ciment d'aluminat de calcium, 200 g d'eau
- Conditions des essais selon la norme EN 196-1 : Eprouvettes 40x40x160 mm ; Température 20 °C ; Conservation des éprouvettes dans leur moule à > 90 % d'humidité relative jusqu'à 6h, ensuite immersion dans l'eau

4 Conservation

Comme tous liants hydrauliques, Ciment Fondu® doit être stocké dans un endroit sec, sans contact direct avec le sol. Ainsi, dans sa sacherie d'origine non ouverte, il conserve ses propriétés pendant 12 mois.

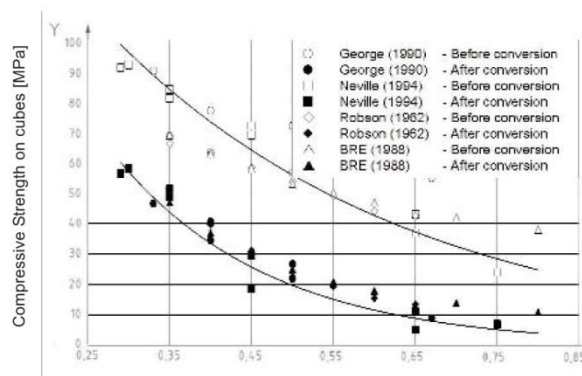
5 Durabilité et Conversion

Comme tous les liants hydrauliques, la résistance mécanique à long terme du béton de Ciment Fondu® dépend des paramètres de formulation et des constituants, notamment du rapport Eau/Ciment et de la nature des granulats.

Une particularité du béton de Ciment Fondu® est le phénomène de conversion. Ce phénomène se caractérise par l'obtention d'une résistance transitoire élevée qui évolue avec le temps, vers une résistance mécanique moindre. Lorsque la conversion des hydrates est terminée, la résistance mécanique est alors stable à long terme. Seule la résistance après conversion doit être prise en compte pour fins de dimensionnement.

A titre indicatif, il peut être estimé qu'un béton de Ciment Fondu® fabriqué selon les règles de l'art (notamment $E/C \leq 0,40$) et avec des granulats de bonne qualité, permet d'obtenir, après conversion, une résistance à la compression de l'ordre de 25 MPa constatée sur cylindre ou de 30 MPa sur cube.

Il est possible d'obtenir des résistances mécaniques supérieures en adaptant la formulation du béton (réduction du rapport Eau/Ciment, utilisations d'adjuvants plastifiants adaptés, nature et proportion des granulats). L'influence du rapport Eau/Ciment sur la résistance à la compression, avant et après conversion, est illustrée par le graphe ci-après, extrait de l'annexe A de la norme EN 14647 - "Ciment d'aluminat de Calcium - Composition, spécifications et critères de conformité".



Pour toute application en construction, il est recommandé d'utiliser un minimum de 400 kg/m³ de Ciment Fondu® avec un rapport Eau/Ciment $\leq 0,40$.

Kerneos garantit uniquement que les produits sont conformes aux spécifications, à l'exclusion de toute autre garantie expresse ou implicite. Kerneos ne garantit aucunement, que ce soit de manière expresse ou implicite, l'utilisation des produits pour un usage spécifique. La garantie sera limitée au choix de Kerneos, au remplacement des produits non conformes ou au remboursement du prix des produits non conformes. Les conseils techniques, recommandations ou informations sont donnés par Kerneos sur la base de sa connaissance actuelle des produits et de son expérience, qui sont considérées comme exactes. Cependant, Kerneos ne pourra encourir aucune responsabilité au titre de ces conseils pour lesquels elle ne donne aucune garantie, expresse ou implicite. Les utilisateurs sont invités à vérifier qu'ils sont en possession de la dernière version de ce document.

Annexe 4 : contexte environnemental et normatif

La norme béton NF EN 206-1 définit des classes d'exposition regroupées en cinq classes par types d'actions dues aux environnements auxquels le béton peut être soumis. Les risques de corrosion liés aux chlorures (classes XD et XS) sortent du cadre de cette étude puisque le milieu n'est pas marin et qu'il n'y a pas d'usage de sels de déverglaçage. Les classes considérées se limitent ainsi à XC (corrosion par carbonatation), XF (attaque par gel-dégel) et XA (attaque chimique).

Aux différentes classes d'exposition sont associées, dans la norme, des exigences minimales que le béton doit respecter. Afin de respecter la norme NF EN 206-1 (en vigueur au moment de l'étude), il est tout d'abord nécessaire de définir l'ensemble des classes d'exposition auxquelles l'ouvrage est soumis, l'ouvrage en question dans le cadre de cette étude étant formé par l'ensemble de la structure porteuse de la MCH et de la passe à poissons. Ces classes dépendent de la localisation géographique de l'ouvrage (zones de gel...) ainsi que de la nature et notamment de la chimie de son environnement (eau : pH, CO₂, sulfates, ammonium...). Ainsi, les classes d'exposition diffèrent entre les ouvrages de génie civil installés sur différents cours d'eau et il en est donc de même pour les exigences normatives qui en découlent. Cela justifie le recours à l'approche statistique présentée par la suite.

D'un point de vue général, en ce qui concerne les ouvrages fluviaux, comme dans le cadre du projet MCH, selon le tableau 3 du fascicule 4 du « guide d'aide au choix des classes d'exposition » mis en place par l'Ecole Française du Béton [1], les classes rencontrées sont :

- Pour le risque de corrosion induite par carbonatation : XC2 et XC4 ;
- Pour l'attaque gel/dégel : XF1 pour une zone de gel faible ou modéré et XF3 pour une zone de gel sévère ;

Pour l'agressivité chimique, la classe (XA) est à choisir selon l'agressivité chimique éventuelle des eaux en contact avec l'ouvrage. Les limites des classes d'agressivité chimique pour les différentes caractéristiques chimiques responsables (Tableau A.2) sont définies par la norme NF EN 206-1 et le fascicule FD P 18-011 complémentaire.

Pour le choix des ciments, la norme NF EN 206-1 renvoie au fascicule FD P 18-011 qui donne des recommandations sur le choix du type de ciment pour chaque nature d'environnement chimiquement agressif (milieux contenant des sulfates, milieux acides...) et chaque degré d'agressivité associé (XA1 à XA3).

Les différentes exigences et recommandations relatives à ces classes d'exposition sont principalement propres aux bétons (classe de résistance, teneur en liant, granulats...). Etant donné le choix de se limiter aux pâtes de ciment dans le cadre de cette thèse, les aspects liés à la pâte de ciment et notamment les nuances cimentaires sont particulièrement pris en

considération et présentés. Les aspects propres aux bétons sont brièvement présentés en fin d'annexe (Tableau A.4).

Tableau A.2 : définitions des classes d'agressivité chimique pour les eaux de surface et souterraines (extrait du tableau 1 du fascicule FD P 18-011).

Caractéristiques chimiques	Méthode d'essai de référence	XA1	XA2	XA3
Eaux de surfaces et souterraines				
SO₄²⁻ (mg/l)	NF EN 196-2	≥ 200 et ≤ 600	> 600 et ≤ 3000	> 3000 et ≤ 6000
pH	NF T 90-008	≤ 6,5 et ≥ 5,5	< 5,5 et ≥ 4,5	< 4,5 et ≥ 4,0
CO₂ agressif (mg/l)	NF EN 13577	≥ 15 et ≤ 40	> 40 et ≤ 100	> 100 jusqu'à saturation
NH₄⁺ (mg/l)	ISO 7150-1 ou ISO 7150-2	≥ 15 et ≤ 30	> 30 et ≤ 60	> 60 et ≤ 100
Mg²⁺ (mg/l)	NF EN ISO 7980	≥ 300 et ≤ 1000	> 1000 et ≤ 3000	> 3000 jusqu'à saturation
TAC⁴³ (°f)	NF EN ISO 9963-1 et NF EN ISO 9963-2	≤ 5 et ≥ 2	< 2 et ≥ 0,5	< 0,5

➤ Etude statistique sur les cours d'eau

Une étude statistique effectuée à partir des données brutes de l'agence de l'eau Rhin-Meuse (SIERM) sur la qualité de l'eau des cours d'eau du bassin, a permis de déterminer la répartition des stations de mesure sur les classes d'exposition en termes d'agressivité chimique. Les risques envisagés parmi ceux du FD P 18-011 sont ceux liés à l'acidité (pH), aux sulfates (SO₄²⁻), à la dureté de l'eau (TAC), aux ions magnésium (Mg²⁺) et ammonium (NH₄⁺). Cependant, les risques engendrés par le CO₂ agressif ne sont pas pris en compte puisque les données ne sont pas disponibles.

Les répartitions des stations sur les classes d'exposition avec prise en compte d'un seul paramètre à la fois ont été étudiées (Figure A.2Figure A.). Ce sont les valeurs les plus défavorables qui sont ici prises en compte, c'est-à-dire qu'une station est classée selon la valeur mesurée la plus défavorable du paramètre considéré. Les graphiques correspondants aux ions magnésium et ammonium ne sont pas représentés car le pourcentage des stations représentant un risque (classe XA1 au moins) est très faible (le maximum est de 1,95% de classe XA1 pour l'ammonium).

⁴³ TAC : titre alcalimétrique complet (unité : degré français °f ou °fH)

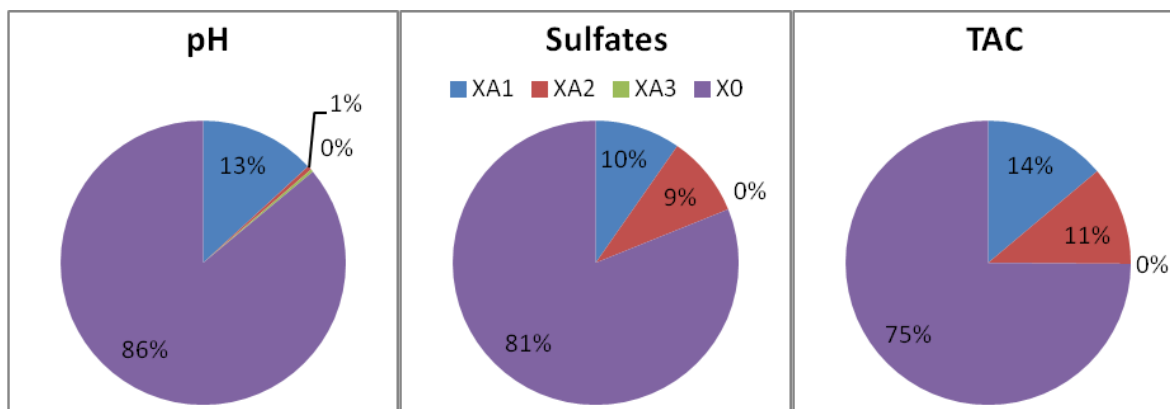


Figure A.2 : répartition des stations de mesure sur les classes d'exposition à l'agressivité chimique avec prise en compte indépendante des paramètres agressifs : pH, sulfates et TAC (valeurs les plus défavorables).

Les mêmes répartitions, mais avec prise en compte des valeurs moyennes des paramètres sont également représentées (Figure A.3). La figure correspondant au pH n'est plus représentée car, avec ce critère, le nombre de stations représentant un risque devient très négligeable (trois stations en XA1 et une en XA3 sur un ensemble de 630 stations).

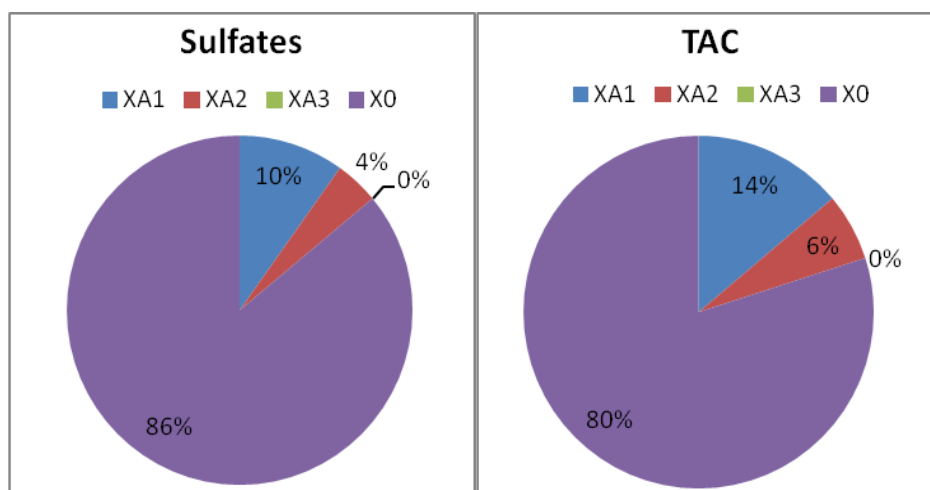


Figure A.3 : répartition des stations de mesure sur les classes d'exposition à l'agressivité chimique avec prise en compte indépendante des paramètres agressifs : sulfates et TAC (valeurs moyennes).

La Figure A.4 représente la répartition des stations sur les classes d'exposition avec la prise en compte de l'ensemble des paramètres ainsi que leurs recouvrements traités par la norme. Les critères adoptés sont les valeurs les plus défavorables (Figure A.4(a)) et les valeurs moyennes (Figure A.4(b)). Cette répartition des stations de mesure donne une idée de celle des cours d'eau dans le bassin Rhin-Meuse.

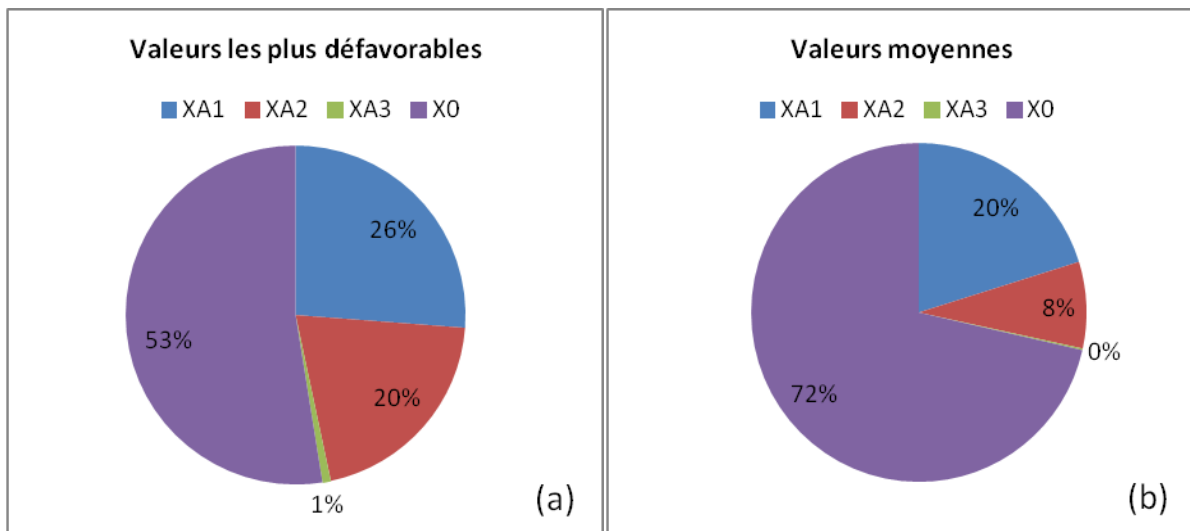


Figure A.4 : répartition des stations de mesure sur les classes d'exposition à l'agressivité chimique : (a) selon les valeurs les plus défavorables, (b) selon les valeurs moyennes.

En se basant sur cette étude statistique, une hypothèse peut être adoptée pour le cas général des structures en béton sur les cours d'eau du bassin Rhin-Meuse. Cette hypothèse consiste à considérer une classe d'exposition XA2 en termes d'agressivité chimique du milieu. Cette classe est considérée comme étant due aux sulfates et/ou à la pureté de l'eau.

Avec cette hypothèse (XA2), en ce qui concerne les nuances cimentaires, la résistance aux eaux pures combinée à la résistance aux sulfates conduit aux recommandations suivantes (Tableau A.3) :

- Ciments CEM III/A, CEM V/A et B (ES) conformes à la norme NF P 15-319⁴⁴ ;
- Ciments d'aluminates de calcium CAC ;
- Ciments sursulfatés CSS⁴⁵.

Ces mêmes ciments sont par ailleurs préconisés pour des milieux acides très agressifs (classe XA3, Tableau A.3), ce qui peut être le cas localement pour des structures biocolonisées à cause des acides métabolisés par les microorganismes.

Trois de ces ciments sont donc retenus pour l'étude dans le cadre de ces travaux de thèse (CEM III/A, CEM V/A et CAC).

Concernant les risques de carbonatation (XC), la classe d'exposition retenue est XC2. Elle correspond à celle adoptée pour la structure du premier prototype de MCH installée sur la Lauch à Guebwiller (Alsace).

⁴⁴ Ciments désignés « ES » : Ciments pour travaux en eaux à haute teneur en sulfates.

⁴⁵ Conformés à la norme NF EN 15743.

Tableau A.3 : choix du ciment en fonction du milieu (extrait du tableau 2 du fascicule FD P 18-011).

Milieu	Classe d'exposition	Choix du ciment
Milieu contenant des Sulfates (solutions) à l'exclusion de l'eau de mer	XA1	Pas de recommandations particulières
	XA2	(au-dessous de 1 500 mg/l) Ciments conformes à la norme NF P 15-317 (PM) ou NF P 15-319 (ES)
		(au-dessus de 1 500 mg/l) Ciments conformes à la norme NF P 15-319 (ES)
XA3	Ciments conformes à la norme NF P 15-319 (ES)	
Milieux acides	XA1	CEM II/B-S, CEM II/B-V, CEM II/B-P, CEM II/B-Q, CEM II/B-M (S-V) CEM III/A conformes à la norme NF EN 197-1 CEM III/A conformes à la norme NF EN 197-4 Ciments conformes à la norme NF P 15-317 (PM) ou NF P 15-319 (ES) CEM IV/A et B conformes à la norme NF EN 197-1
	XA2	CEM II/B-S, CEM II/B-V, CEM II/B-P, CEM II/B-Q, CEM II/B-M (S-V) CEM III/A conformes à la norme NF EN 197-1 CEM III/A conformes à la norme NF EN 197-4 Ciments conformes à la norme NF P 15-319 (ES) CEM IV/A et B conformes à la norme NF EN 197-1
	XA3	CEM III/A, B et C, CEM V/A et B conformes à la norme NF P 15-319 (ES)
Eaux pures	XA1	Ciment sursulfaté CSS conforme à la norme NF P 15-313
	XA2	Ciments d'aluminates de calcium conformes à la norme NF EN 14647
	XA3	CEM IV/B conformes à la norme NF EN 197-1

Enfin, en ce qui concerne la résistance au gel, en plus de la norme NF EN 206-1, le fascicule FD P18-326 définit plus en détails les zones de gel en France. En Alsace, la sévérité du gel reste majoritairement modérée et n'est sévère qu'en altitude (350 mètre au moins). L'hypothèse ici adoptée correspond aux conditions extrêmes, à savoir un gel sévère mais en l'absence de sels de déverglaçage, cela implique une classe XF3.

Le Tableau A.4 regroupe les exigences du tableau NA.F.1 de la norme NF EN 206-1 pour les différentes classes d'exposition auxquelles sont soumis les ouvrages selon les hypothèses retenues (XC2, XF3, XA2). En cas de combinaison de plusieurs classes comme c'est ici le cas, le béton doit respecter la sélection des plus sévères exigences définies pour chaque classe. Ces exigences retenues sont représentées par la dernière colonne du Tableau A.4. Le rapport E/C maximal utilisé dans le cadre de la thèse est de 0,5 conformément à ces exigences.

Ces exigences ne s'appliquent qu'au cas des bétons coulés sur place. Etant donné qu'un recours à la préfabrication est éventuellement envisagé dans le cadre du projet MCH, il est à noter que la norme NF EN 206-1 prescrit des exigences spécifiques pour les produits en bétons préfabriqués. Ces exigences sont données dans le tableau NA.F.2. de la norme.

Tableau A.4 : exigences normatives pour le béton pour les classes d'exposition retenues dans le cas général selon NA.F.1 de la norme de la NF EN 206-1 (bétons coulés sur place).

		XC 2	XA 2	XF 3	Exigences retenues
Rapport E_{eff}/Liant_{éq} maximal		0,65	0,50	0,55	0,50
Classe de résistance minimale		C20/25	C35/45	C30/37	C35/45
Teneur minimale en liant éq (kg/m³)		260	350	315	350
Teneur minimale en air (%)		-	-	4	4
Granulats		-	-	non gélifs	non gélifs
Rapport maximal A / (A+C)	Cendres volantes	0,30	0,30	0,30	0,30
	Fumées de silice	0,10	0,10	0,10	0,10
	Laitier moulu	0,30	0,30	0,30	0,30
	Addition calcaire	0,25	0	0,25	0
	Addition siliceuse	0,20	0	0,20	0

Annexe 5 : résultats détaillés du taux de recouvrement

CAC 8 jours Les taux de recouvrement rapportés dans les différents tableaux de cette annexe sont donnés en pourcentage (%).

Colonnes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12					
E/C	0,5	0,4	0,3	0,5	0,4	0,3	0,5	0,4	0,3	0,5	0,4	0,3	Moyenne		0,3	0,4	0,5
L1	1,74	1,95	1,62	3,07	2,98	2,12	1,12	3,02	1,69	1,22	2,40	2,95	2,16		2,10	2,59	1,78
L2	1,61	2,40	1,02	1,93	2,07	1,37	1,43	2,19	1,67	1,82	1,90	1,77	1,76		1,46	2,14	1,70
L3	2,19	1,25	1,44	2,71	2,50	2,44	1,52	1,85	1,34	1,52	1,47	1,30	1,79		1,63	1,77	1,98
Moyenne	1,85	1,87	1,36	2,57	2,51	1,98	1,35	2,36	1,57	1,52	1,92	2,01			1,73	2,16	1,82
Blocs	B1			B2			B3			B4							
	1,69			2,35			1,76			1,82							

CAC 21 jours

Colonnes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12					
E/C	0,5	0,4	0,3	0,5	0,4	0,3	0,5	0,4	0,3	0,5	0,4	0,3	Moyenne		0,3	0,4	0,5
L1	28,81	10,85	7,63	32,58	8,13	2,58	25,79	14,76	10,15	29,96	17,83	18,58	17,30		9,73	12,89	29,29
L2	18,25	10,10	4,63	20,28	2,28	1,43	11,44	10,71	8,59	31,72	19,25	14,38	12,75		7,25	10,58	20,42
L3	7,42	3,72	3,69	8,91	2,24	2,78	6,23	3,52	2,78	8,32	5,57	5,76	5,08		3,75	3,77	7,72
Moyenne	18,16	8,22	5,31	20,59	4,22	2,26	14,48	9,66	7,17	23,34	14,22	12,91			6,91	9,08	19,14
Blocs	B1			B2			B3			B4							
	10,56			9,02			10,44			16,82							

CAC 47 jours

Colonnes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12					
E/C	0,5	0,4	0,3	0,5	0,4	0,3	0,5	0,4	0,3	0,5	0,4	0,3	Moyenne		0,3	0,4	0,5
L1	58,26	24,10	22,14	77,48	25,75	19,29	75,77	27,70	25,48	54,85	21,98	28,86	38,47		23,94	24,88	66,59
L2	38,17	23,49	21,56	56,28	21,66	16,89	53,52	40,31	36,19	88,10	34,58	15,30	37,17		22,48	30,01	59,02
L3	16,74	10,67	11,43	21,68	12,47	16,78	19,38	10,42	12,09	17,51	9,86	6,71	13,81		11,75	10,86	18,83
Moyenne	37,72	19,42	18,37	51,81	19,96	17,65	49,56	26,14	24,59	53,48	22,14	16,96			19,39	21,92	48,14
Blocs	B1			B2			B3			B4							
	25,17			29,81			33,43			30,86							

CAC 77 jours

Colonnes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12					
E/C	0,5	0,4	0,3	0,5	0,4	0,3	0,5	0,4	0,3	0,5	0,4	0,3	Moyenne		0,3	0,4	0,5
L1	95,80	83,87	83,94	94,93	88,59	86,79	95,48	91,13	90,96	96,85	92,32	94,99	91,30		89,17	88,98	95,76
L2	85,02	73,15	76,76	93,04	82,02	75,23	87,37	88,95	94,43	98,74	97,71	93,90	87,19		85,08	85,46	91,04
L3	60,02	55,13	66,25	67,45	59,51	71,40	59,65	35,32	52,72	65,57	64,88	71,84	60,81		65,55	53,71	63,17
Moyenne	80,28	70,71	75,65	85,14	76,70	77,81	80,83	71,80	79,37	87,05	84,97	86,91			79,93	76,05	83,33
Blocs	B1			B2			B3			B4							
	75,55			79,88			77,33			86,31							

CEM I 7 jours

Colonnes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12					
E/C	0,5	0,4	0,3	0,5	0,4	0,3	0,5	0,4	0,3	0,5	0,4	0,3	Moyenne		0,3	0,4	0,5
L1	0,47	0,28	1,93	0,12	0,11	0,97	0,17	0,11	1,97	0,48	0,14	1,00	0,65		1,47	0,16	0,31
L2	0,32	0,29	2,50	0,15	0,10	0,87	0,26	0,16	1,89	0,47	0,21	1,07	0,69		1,58	0,19	0,30
L3	0,19	0,22	1,00	0,13	0,07	1,41	0,26	0,24	1,26	0,21	0,18	0,90	0,51		1,14	0,18	0,19
Moyenne	0,32	0,27	1,81	0,13	0,09	1,08	0,23	0,17	1,71	0,38	0,18	0,99			1,40	0,18	0,27
Blocs	B1			B2			B3			B4							
	0,80			0,44			0,70			0,52							

CEM I 20 jours

Colonnes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12					
E/C	0,5	0,4	0,3	0,5	0,4	0,3	0,5	0,4	0,3	0,5	0,4	0,3	Moyenne		0,3	0,4	0,5
L1	16,80	9,82	15,03	5,94	6,17	9,87	6,21	5,71	18,82	11,00	6,53	10,52	10,20		13,56	7,06	9,99
L2	13,57	7,47	10,53	5,66	3,01	5,24	2,88	2,58	10,09	5,48	4,27	9,89	6,72		8,94	4,33	6,90
L3	4,47	0,83	5,59	2,76	1,30	6,57	4,55	3,06	6,02	3,79	3,20	7,89	4,17		6,52	2,10	3,89
Moyenne	11,61	6,04	10,38	4,79	3,49	7,23	4,55	3,78	11,65	6,76	4,66	9,43			9,67	4,49	6,93
Blocs	B1			B2			B3			B4							
	9,35			5,17			6,66			6,95							

CEM I 47 jours

Colonnes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12					
E/C	0,5	0,4	0,3	0,5	0,4	0,3	0,5	0,4	0,3	0,5	0,4	0,3	Moyenne		0,3	0,4	0,5
L1	21,89	3,44	30,49	22,63	21,38	18,41	21,69	12,38	31,24	21,24	9,12	1,05	17,91		20,30	11,58	21,86
L2	29,45	16,47	32,43	28,14	20,03	18,41	9,15	3,68	12,55	6,02	4,25	1,62	15,18		16,25	11,11	18,19
L3	3,11	0,71	1,88	6,57	2,27	4,12	5,23	3,03	3,90	5,74	1,23	0,90	3,22		2,70	1,81	5,16
Moyenne	18,15	6,87	21,60	19,11	14,56	13,65	12,02	6,36	15,90	11,00	4,87	1,19			13,08	8,17	15,07
Blocs	B1			B2			B3			B4							
	15,54			15,77			11,43			5,69							

CEM I 77 jours

Colonnes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12					
E/C	0,5	0,4	0,3	0,5	0,4	0,3	0,5	0,4	0,3	0,5	0,4	0,3	Moyenne		0,3	0,4	0,5
L1	96,66	95,62	97,09	96,27	97,00	95,83	92,50	96,08	97,21	96,69	96,74	96,21	96,16		96,59	96,36	95,53
L2	96,90	93,57	95,96	93,50	87,78	94,58	85,12	85,49	93,69	85,05	91,69	96,43	91,65		95,16	89,63	90,14
L3	74,59	63,86	82,11	77,51	73,19	88,00	84,88	82,82	85,56	83,44	89,83	92,87	81,55		87,13	77,43	80,10
Moyenne	89,38	84,35	91,72	89,09	85,99	92,80	87,50	88,13	92,15	88,39	92,75	95,17			92,96	87,81	88,59
Blocs	B1			B2			B3			B4							
	88,48			89,30			89,26			92,11							

CEM III 7 jours

Colonnes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12					
E/C	0,5	0,4	0,3	0,5	0,4	0,3	0,5	0,4	0,3	0,5	0,4	0,3	Moyenne		0,3	0,4	0,5
L1	1,12	0,18	0,28	1,08	0,65	0,24	1,32	1,16	0,67	1,87	0,88	1,37	0,90		0,64	0,72	1,35
L2	1,14	0,88	0,28	1,18	0,30	0,28	1,87	2,27	1,28	3,60	1,32	1,18	1,30		0,75	1,19	1,95
L3	1,41	0,41	0,20	1,38	0,51	0,07	1,10	0,58	0,29	1,36	0,92	0,49	0,73		0,26	0,60	1,31
Moyenne	1,22	0,49	0,25	1,22	0,49	0,20	1,43	1,34	0,75	2,28	1,04	1,01			0,55	0,84	1,54
Blocs	B1			B2			B3			B4							
	0,65			0,63			1,17			1,44							

CEM III 20 jours

Colonnes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12					
E/C	0,5	0,4	0,3	0,5	0,4	0,3	0,5	0,4	0,3	0,5	0,4	0,3	Moyenne		0,3	0,4	0,5
L1	25,16	21,04	14,89	32,25	24,90	14,02	31,34	24,50	24,16	36,77	25,79	32,43	25,60		21,37	24,06	31,38
L2	26,58	23,49	12,31	30,84	11,44	10,73	40,28	30,55	27,12	50,66	34,58	33,80	27,70		20,99	25,01	37,09
L3	22,88	13,47	11,66	27,34	14,25	8,59	27,58	13,72	8,13	35,52	20,76	16,16	18,34		11,13	15,55	28,33
Moyenne	24,88	19,33	12,95	30,14	16,86	11,11	33,07	22,92	19,80	40,98	27,04	27,46			17,83	21,54	32,27
Blocs	B1			B2			B3			B4							
	19,05			19,37			25,26			31,83							

CEM III 42 jours

Colonnes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12					
E/C	0,5	0,4	0,3	0,5	0,4	0,3	0,5	0,4	0,3	0,5	0,4	0,3	Moyenne		0,3	0,4	0,5
L1	94,51	55,89	21,96	95,87	79,15	24,84	97,21	85,27	51,16	97,35	72,31	58,18	69,47		39,03	73,16	96,23
L2	97,24	77,84	14,63	96,55	57,33	23,50	97,85	98,34	56,75	99,03	94,08	60,84	72,83		38,93	81,90	97,67
L3	97,08	51,55	11,05	96,00	64,28	4,84	97,72	82,53	13,34	98,80	80,54	9,26	58,91		9,62	69,72	97,40
Moyenne	96,28	61,76	15,88	96,14	66,92	17,73	97,59	88,72	40,42	98,39	82,31	42,76			29,20	74,93	97,10
Blocs	B1			B2			B3			B4							
	57,97			60,26			75,58			74,49							

CEM III 50 jours

Colonnes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12					
E/C	0,5	0,4	0,3	0,5	0,4	0,3	0,5	0,4	0,3	0,5	0,4	0,3	Moyenne		0,3	0,4	0,5
L1	94,76	93,38	79,07	94,15	93,13	85,52	96,46	96,07	95,96	95,29	94,46	93,68	92,66		88,56	94,26	95,17
L2	95,47	93,93	70,54	92,99	92,18	86,32	98,29	98,47	98,34	98,18	98,49	97,40	93,38		88,15	95,77	96,23
L3	-	81,17	46,41	91,91	89,62	25,24	92,43	97,28	67,63	97,27	97,28	60,85	77,01		50,03	91,34	93,87
Moyenne	95,12	89,49	65,34	93,02	91,64	65,69	95,72	97,27	87,31	96,91	96,74	83,97			75,58	93,79	95,09
Blocs	B1			B2			B3			B4							
	83,32			83,45			93,43			92,54							

CEM III 77 jours

Colonnes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12					
E/C	0,5	0,4	0,3	0,5	0,4	0,3	0,5	0,4	0,3	0,5	0,4	0,3	Moyenne		0,3	0,4	0,5
L1	93,03	95,23	96,00	91,60	94,70	96,87	94,08	95,39	97,99	94,07	95,68	97,23	95,16		97,02	95,25	93,19
L2	94,53	94,93	92,27	87,74	94,69	97,62	96,71	97,26	98,58	97,78	98,39	98,22	95,73		96,67	96,32	94,19
L3	-	93,44	91,37	86,12	90,79	81,88	93,70	98,20	98,71	98,62	98,69	98,78	93,66		92,68	95,28	92,81
Moyenne	93,78	94,53	93,21	88,49	93,40	92,12	94,83	96,95	98,43	96,82	97,59	98,08			95,46	95,62	93,40
Blocs	B1			B2			B3			B4							
	93,84			91,34			96,73			97,49							

CEM V 8 jours

Colonnes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12					
E/C	0,5	0,4	0,3	0,5	0,4	0,3	0,5	0,4	0,3	0,5	0,4	0,3	Moyenne		0,3	0,4	0,5
L1	1,97	0,29	0,45	0,76	0,18	0,51	0,58	0,26	0,58	1,16	0,47	1,64	0,74		0,79	0,30	1,12
L2	4,12	0,76	0,82	0,73	0,16	0,53	1,88	0,21	0,61	2,52	2,78	1,35	1,37		0,83	0,98	2,31
L3	1,06	0,56	0,92	0,57	0,30	0,85	1,09	0,57	0,83	1,81	0,31	1,09	0,83		0,92	0,43	1,13
Moyenne	2,38	0,53	0,73	0,69	0,21	0,63	1,18	0,35	0,67	1,83	1,19	1,36			0,85	0,57	1,52
Blocs	B1			B2			B3			B4							
	1,21			0,51			0,73			1,46							

CEM V 21 jours

Colonnes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12					
E/C	0,5	0,4	0,3	0,5	0,4	0,3	0,5	0,4	0,3	0,5	0,4	0,3	Moyenne		0,3	0,4	0,5
L1	36,68	22,12	29,96	31,12	9,44	6,71	9,19	5,10	8,51	11,72	8,78	11,67	15,92		14,21	11,36	22,18
L2	36,08	34,19	23,32	35,76	16,05	9,52	11,13	2,15	5,70	12,40	3,96	7,91	16,51		11,61	14,09	23,84
L3	55,29	6,03	8,48	8,39	4,00	5,69	4,32	4,62	6,47	10,06	6,70	7,56	6,57		7,05	5,34	7,59
Moyenne	36,38	20,78	20,59	25,09	9,83	7,30	8,21	3,96	6,89	11,40	6,48	9,05			10,96	10,26	17,87
Blocs	B1			B2			B3			B4							
	25,92			14,08			6,35			8,97							

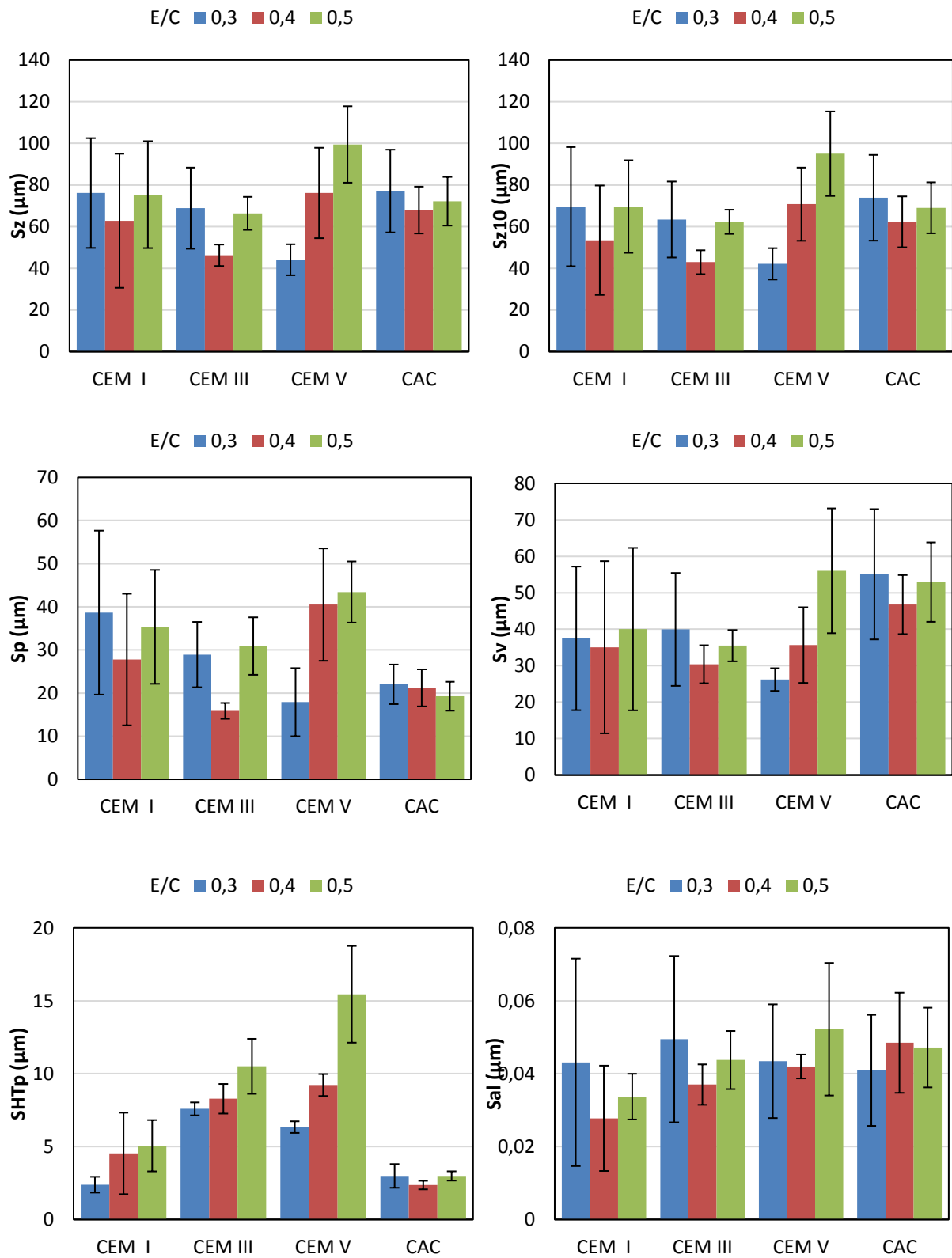
CEM V 47 jours

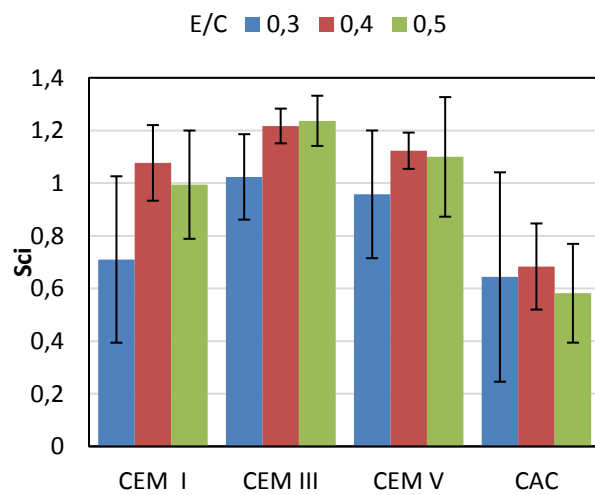
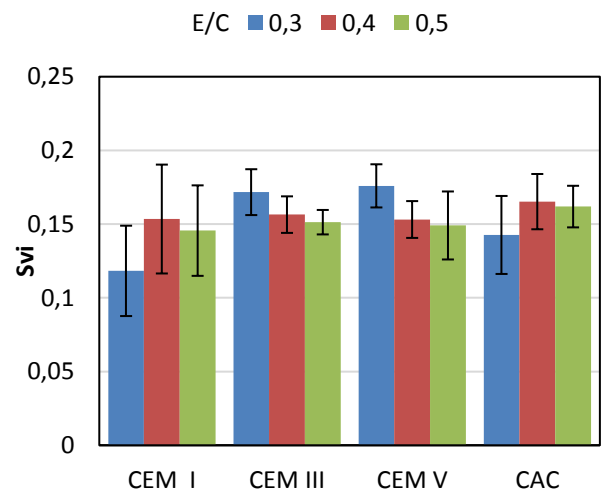
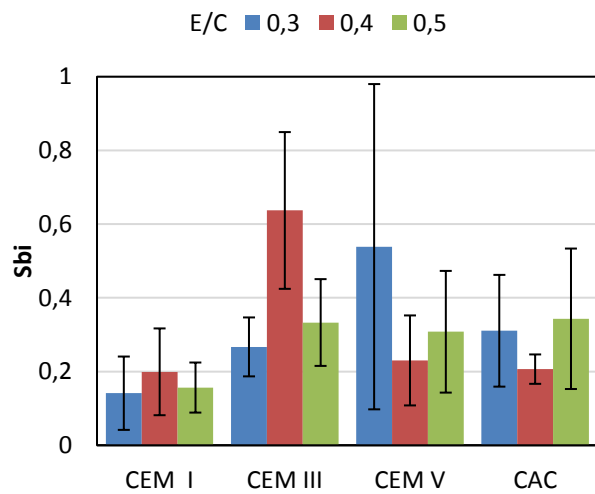
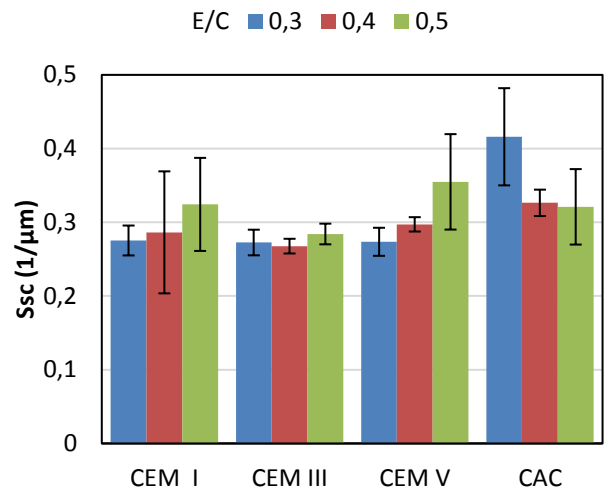
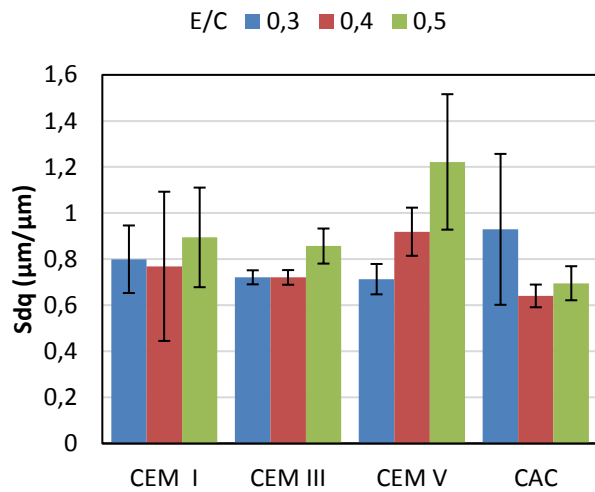
Colonnes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12					
E/C	0,5	0,4	0,3	0,5	0,4	0,3	0,5	0,4	0,3	0,5	0,4	0,3	Moyenne		0,3	0,4	0,5
L1	87,24	61,24	89,87	76,91	33,07	69,65	13,79	17,55	59,90	46,22	8,18	50,73	51,19		67,53	30,01	56,04
L2	97,77	70,67	93,00	95,46	96,61	89,60	66,18	10,43	48,00	34,37	22,07	34,70	63,24		66,33	49,94	73,44
L3	-	42,62	51,90	93,15	50,02	33,22	54,76	35,46	34,95	88,02	23,96	41,93	50,00		40,50	38,02	78,64
Moyenne	92,50	58,18	78,26	88,51	59,90	64,16	44,91	21,15	47,62	56,20	18,07	42,45			58,12	39,32	69,37
Blocs	B1			B2			B3			B4							
	76,31			70,85			37,89			38,91							

CEM V 77 jours

Colonnes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12					
E/C	0,5	0,4	0,3	0,5	0,4	0,3	0,5	0,4	0,3	0,5	0,4	0,3	Moyenne		0,3	0,4	0,5
L1	97,68	95,74	91,58	96,92	95,83	94,91	95,62	93,58	94,92	97,77	95,75	97,32	95,64		94,69	95,23	97,00
L2	99,07	99,23	99,45	99,00	99,07	98,90	97,95	82,71	98,19	97,50	96,79	98,28	97,18		98,70	94,45	98,38
L3	-	98,11	96,31	98,58	96,34	94,45	97,35	94,00	96,97	98,04	94,09	98,66	96,63		96,60	95,64	97,99
Moyenne	98,38	97,69	95,78	98,17	97,08	96,08	96,97	90,10	96,69	97,77	95,54	98,09			96,66	95,10	97,79
Blocs	B1			B2			B3			B4							
	97,28			97,11			94,59			97,13							

Annexe 6 : résultats de mesure des différents paramètres de rugosité





Annexe 7 : analyse de topographie d'empreinte d'indentation

Cette annexe présente la méthode d'analyse utilisée sur les topographies d'empreintes d'indentation afin d'en extraire les paramètres géométriques.

Etant donné la forme de la pointe Vickers utilisée pour l'indentation, la géométrie de l'empreinte résiduelle est supposée pyramidale à base carrée. La pyramide est caractérisée par sa hauteur h et l'angle θ entre la verticale passant par le sommet et la hauteur d'une des faces (Figure A.5). L'aire de la base carrée de la pyramide représente l'aire projetée de l'empreinte notée $A_{p.res}$ (Figure A.5) et elle est donnée par la relation :

$$A_{p.res} = 4 \cdot \tan^2 \theta \cdot h^2 \quad (\text{A.10})$$

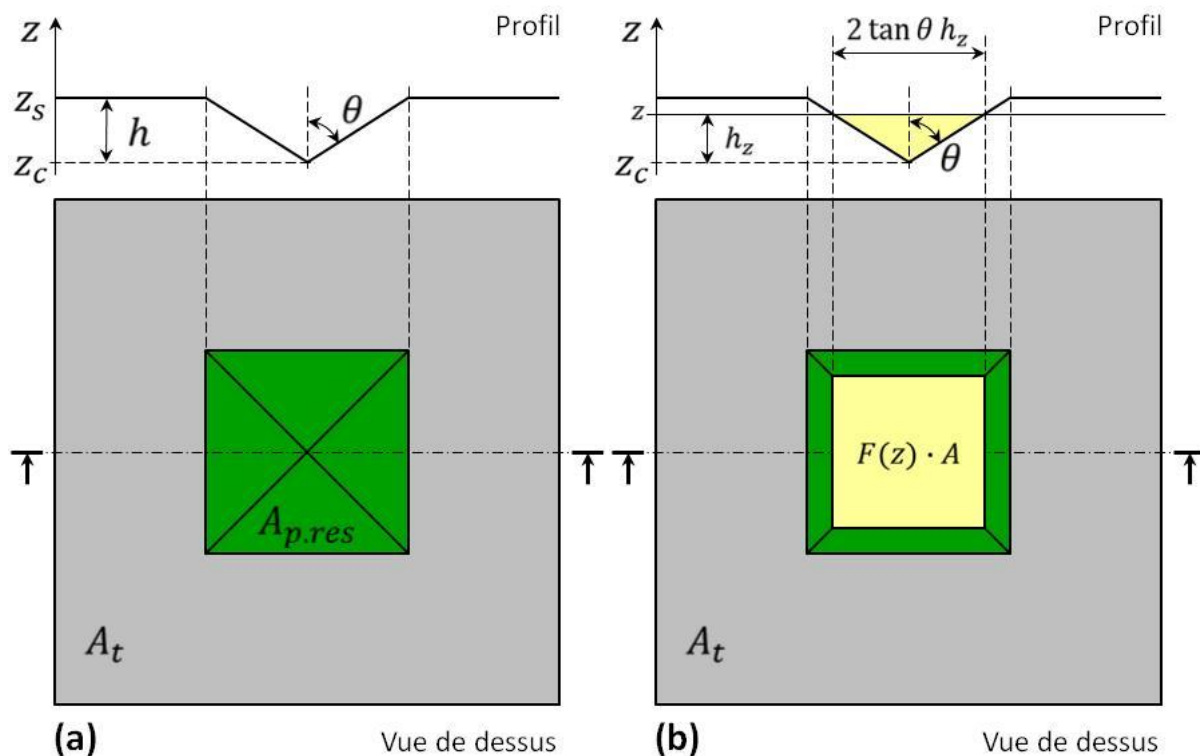


Figure A.5 : empreinte pyramidale à base carrée sur une surface parfaite.

Etant donné cette relation, la géométrie de l'empreinte peut être indifféremment caractérisée par 2 des 3 paramètres θ , h et $A_{p.res}$. Dans le cadre de cette étude, l'angle θ et l'aire $A_{p.res}$ sont déterminés à partir de la microtopographie de l'empreinte.

Une approche statistique est employée pour l'exploitation de la microtopographie. Celle-ci permet en effet de déterminer la fonction de répartition F de la variable z (altitude).

- Cas d'une surface parfaite

Dans le cas où la surface de l'échantillon est parfaite (plane et lisse, sans rugosité) (Figure A.5(a)), l'ensemble des points de la surface (gris) ont la même altitude notée z_s . Les autres points, mesurés dans l'empreinte (vert), ont des altitudes strictement inférieures à z_s , couvrant l'ensemble d'un intervalle ayant pour borne inférieure l'altitude du creux de l'empreinte z_c (sommet de la pyramide) ($z_c \leq z < z_s$).

Pour une altitude donnée z , $F(z)$ représente la fraction des points ayant une altitude Z inférieure à z ($Z \leq z$) (en jaune sur la Figure A.5(b) pour $z_c \leq z < z_s$) parmi l'ensemble des points mesurés. La densité des points de mesure étant uniforme sur le plan (x,y) , $F(z)$ représente donc le rapport de l'aire projetée engendrée par ces points (Figure A.5(b) : carré jaune) sur l'aire totale A_t et s'écrit donc en appliquant l'expression A.10 comme suit :

$$F(z) = \frac{4 \cdot \tan^2 \theta}{A_t} \cdot h_z^2 = \frac{4 \cdot \tan^2 \theta}{A_t} \cdot (z - z_c)^2 \quad (\text{A.11})$$

Etant donné les dimensions fixes des surfaces étudiées ($200 \times 200 \mu\text{m}^2$), l'aire totale est une constante $A_t = 40000 \mu\text{m}^2$.

Dans le cas d'une surface parfaite, la fonction de répartition F (Figure A.6) est donc donnée par :

$$F(z) = \begin{cases} 0, & z < z_c \\ R_s \cdot \left(\frac{z - z_c}{z_s - z_c}\right)^2, & z_c \leq z < z_s \text{ avec } R_s = \frac{4 \cdot \tan^2 \theta}{A_t} \cdot (z_s - z_c)^2 \\ 1, & z \geq z_s \end{cases} \quad (\text{A.12})$$

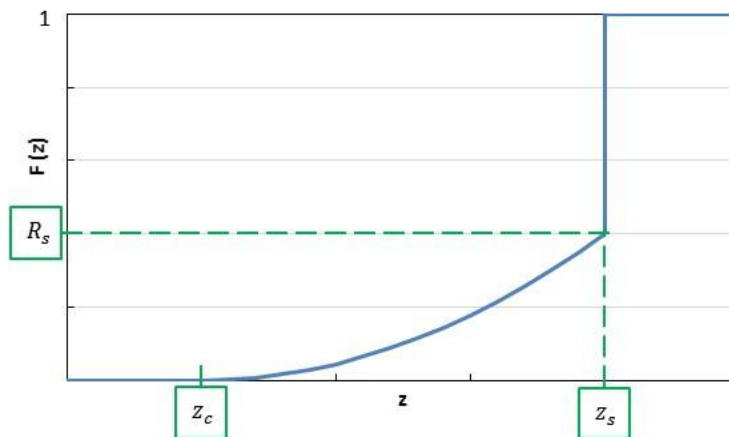


Figure A.6 : fonction de répartition F de l'altitude z dans le cas d'une surface parfaite.

Le coefficient R_s correspond à la fraction que représente l'aire projetée $A_{p.res}$ par rapport à l'aire totale A_t . Il peut être déterminé, ainsi que z_s et z_c , à partir de la courbe de la fonction de répartition (Figure A.6), ce qui permet de déterminer les paramètres géométriques de l'empreinte :

$$\begin{cases} h = z_s - z_c \\ A_{p.res} = R_s \cdot A_t \\ \tan^2 \theta = \frac{R_s \cdot A_t}{4(z_s - z_c)^2} \end{cases} \quad (A.13)$$

➤ Cas d'une surface réelle

Les fonctions de répartition des topographies traitées dans cette thèse présentent des allures différentes du modèle présenté ci-dessus (Figure A.6). L'exemple d'une fonction de répartition obtenue à partir d'une topographie réelle est aussi présenté (Figure A.7).

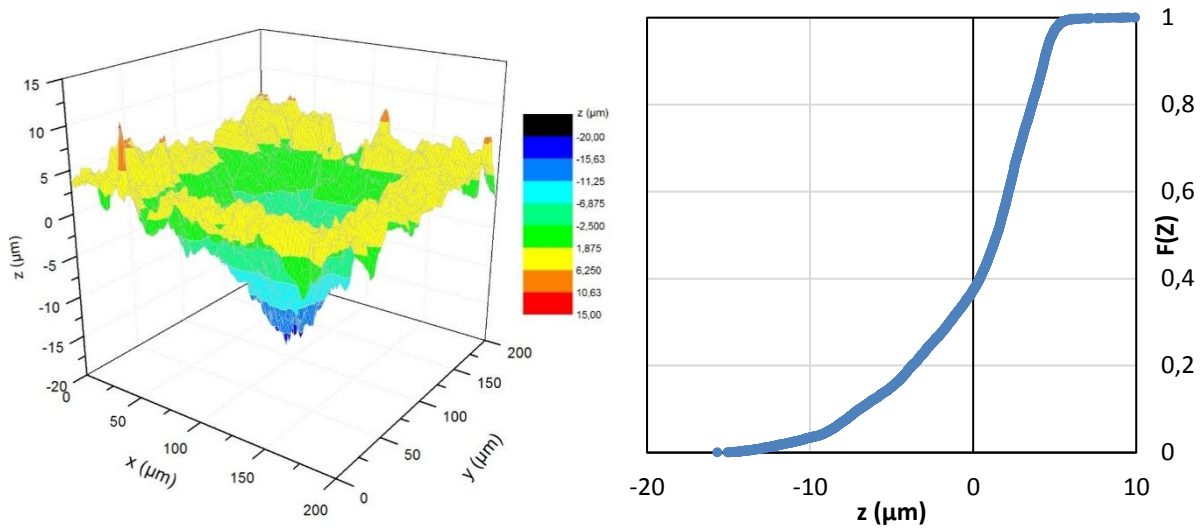


Figure A.7 : topographie d'empreinte (gauche) et fonction de répartition correspondante (droite).

L'écart principal que présente le cas réel réside en l'absence du point de discontinuité présent dans le modèle de la surface parfaite. Ce point résulte de l'hypothèse de la surface lisse tandis que les pâtes de ciment étudiées sont rugueuses. Il a par ailleurs une importance centrale puisqu'il permet de déterminer les paramètres z_s et R_s (Figure A.6).

La rugosité a donc été prise en compte dans une modélisation améliorée de la surface (Figure A.8). La rugosité est considérée d'une manière simplifiée en supposant une répartition uniforme des altitudes en dehors de l'empreinte d'indentation. Cela est traduit par un segment linéaire sur $[z_{s1}, z_{s2}]$ qui remplace de manière continue le saut discontinu en z_s du modèle de la surface parfaite (Figure A.6). z_{s1} et z_{s2} étant les altitudes des extrémités basses et hautes (respectivement) de la surface. La nouvelle fonction de distribution est donnée par :

$$Ff(z) = \begin{cases} 0, & z < z_c \\ R_{s1} \cdot \left(\frac{z - z_c}{z_{s1} - z_c} \right)^2, & z_c \leq z < z_{s1} \\ (1 - R_{s1}) \cdot \left(\frac{z - z_{s1}}{z_{s2} - z_{s1}} \right) + R, & z_{s1} \leq z < z_{s2} \\ 1, & z \geq z_{s2} \end{cases} \quad (A.14)$$

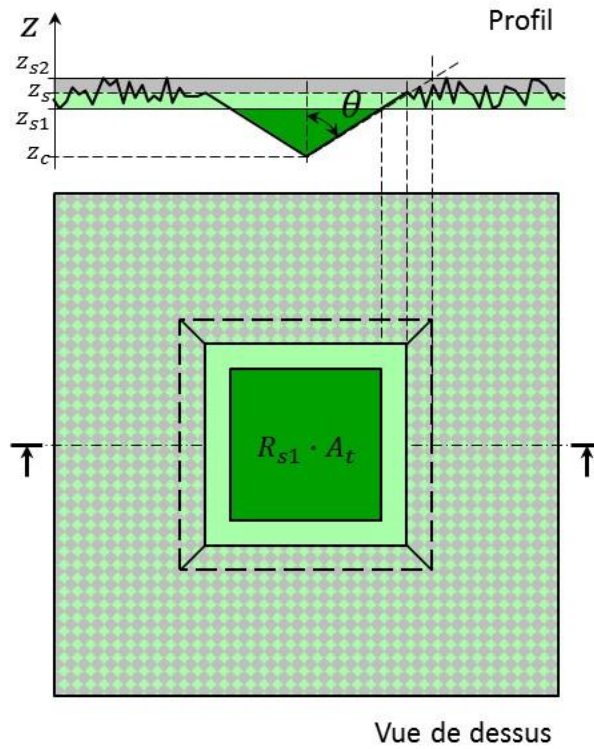


Figure A.8 : empreinte pyramidale à base carrée sur une surface rugueuse (modèle amélioré).

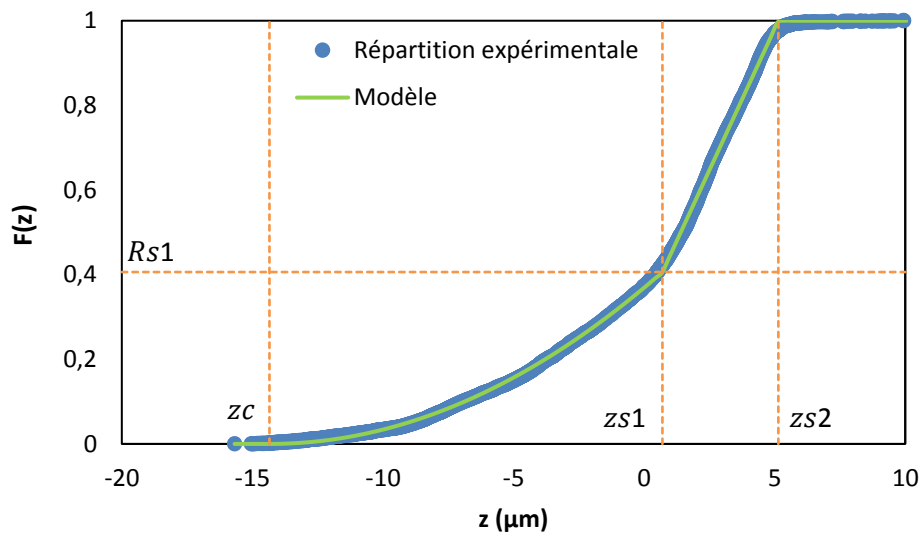


Figure A.9 : Ajustement du modèle à la fonction de répartition d'une empreinte réelle (Figure A.7).

Après ajustement (Figure A.9), les différents paramètres géométriques de l'empreinte sont calculés comme suit :

$$\begin{cases} h = z_{s2} - z_c \\ A_{p.res} = R_{s1} \cdot A_t \\ \tan^2 \theta = \frac{R_{s1} \cdot A_t}{4(z_{s1} - z_c)^2} \end{cases} \quad (\text{A.15})$$

Etude de l'encrassement biologique de matériaux cimentaires en eau de rivière

Analyse de l'influence des paramètres de surface des pâtes cimentaires

Résumé

Les aspects biologiques ne sont généralement pas considérés lors de la conception des ouvrages de génie civil, malgré que la biocolonisation puisse affecter leur durabilité. Cette thèse s'intéresse à l'encrassement biologique des matériaux cimentaires en eau de rivière. Un essai de biocolonisation phototrophe accélérée, simulant les conditions en rivière a été mis au point et validé. Il a permis l'étude de pâtes cimentaires de différentes formulations. La colonisation a été évaluée par le taux de recouvrement de la surface, estimé par une méthode proposée d'analyse d'images. Une étude de l'influence de la rugosité sur la bioréceptivité du matériau a été réalisée à travers plusieurs paramètres de différentes natures et la densité de pics (paramètre d'espacement) a montré l'influence la plus déterminante. Un modèle a été proposé pour expliquer cette influence et a donné des résultats satisfaisants. Les influences de la porosité et du pH semblent être limitées dans les conditions de l'essai. Enfin, la micro-indentation a été adaptée pour l'évaluation mécanique de la détérioration des pâtes cimentaires sur de faibles épaisseurs. Cette technique pourra être utilisée pour évaluer la biodétérioration.

Mots clés : Bioréceptivité, rugosité, essai accéléré, micro-indentation, biodétérioration, densité de pics, modélisation, pâtes de ciment

Abstract

The biological aspects are generally not considered in the design of civil engineering works, although the biocolonisation may affect their durability. This thesis focuses on biofouling of cementitious materials in river water. A laboratory accelerated test of phototrophic biocolonisation, simulating the river conditions, was developed and validated. It allowed the study of cement pastes of different formulations. Colonization was assessed by the recovery rate of the surface, estimated by a proposed method of image analysis. A study of the roughness influence on the bioreceptivity of the material was conducted through several roughness parameters of different natures, and the peaks density (a spacing parameter) showed the most decisive influence. A model was proposed to explain this influence and gave satisfactory results. The influences of porosity and pH appeared to be limited in the test conditions. Finally, micro-indentation was adapted to the mechanical evaluation of the deterioration of thin layers of cement pastes. This technique may be used to evaluate the biodeterioration.

Keywords: Bioreceptivity, roughness, accelerated test, micro-indentation, biodeterioration, peaks density, modelling, cement pastes