



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

Discipline ou spécialité :

Génie civil

Présentée et soutenue par :

Mme CELESTINE VOEGEL

le vendredi 2 juin 2017

Titre :

Impact Biochimique des effluents agricoles et agroindustriels sur les structures/ouvrages en BEtOn dans la filière de valorisation par Méthanisation (ou codigestion anaérobie)

Ecole doctorale :

Mécanique, Energétique, Génie civil, Procédés (MEGeP)

Unité de recherche :

Laboratoire de Génie Chimique (L.G.C.)

Directeur(s) de Thèse :

MME ALEXANDRA BERTRON

M. BENJAMIN ERABLE

Rapporteurs :

Mme CHRISTINE LORS, ECOLE DES MINES DE DOUAI

Mme JOSEE DUCHESNE, UNIVERSITE LAVAL

Membre(s) du jury :

M. ERIC VAN HULLEBUSCH, UNESCO-IHE Institute for Water Education, Président

M. ALEXANDRE GOVIN, ECOLE NLE SUP DES MINES SAINT ETIENNE, Membre

M. BENJAMIN ERABLE, CNRS TOULOUSE, Membre

M. CEDRIC PATAPY, INSA TOULOUSE, Membre

M. MATTHIEU PEYRE-LAVIGNE, INSA TOULOUSE, Membre

Mme ALEXANDRA BERTRON, INSA TOULOUSE, Membre

Titre : Impact biochimique des effluents agricoles et agroindustriels sur les structures /ouvrages en béton dans la filière de valorisation par méthanisation

Résumé :

La digestion anaérobie est une succession d'étapes de dégradation de la matière organique, par l'intermédiaire de microorganismes, opérée industriellement dans des digesteurs en béton. Des métabolites microbiens (acides gras volatils (AGV), NH_4^+ , CO_2) produits au cours du processus de digestion attaquent la matrice cimentaire du béton. Afin d'assurer un développement pérenne de la filière de méthanisation, il est donc nécessaire de comprendre d'abord tous ces phénomènes d'altération pour ensuite proposer des solutions durables pour les matériaux de construction des digesteurs. Les objectifs de la thèse visaient à identifier et quantifier les agents agressifs pour le béton présents dans les milieux de la méthanisation, puis à comprendre leurs rôles dans les mécanismes d'altération des matrices cimentaires. Enfin, l'action de ces milieux a pu être comparée sur un panel de matériaux cimentaires réalisées à partir de différents liants : ciment Portland ordinaire, ciment de haut-fourneau, ciment d'aluminate de calcium et liant alcali activé.

Dans des digesteurs de laboratoire, les concentrations maximales des agents chimiques agressifs mesurées pendant la digestion anaérobie d'un biodéchet modèle étaient de 3000 mg.L^{-1} d'AGV, de 800 mg.L^{-1} de NH_4^+ , et de 140 mg.L^{-1} de CO_2 dissous. La prolifération de microorganismes capables de métaboliser ces composés chimiques agressifs a été observée à la surface des matériaux cimentaires exposés dans le biodéchet au cours de sa digestion. La zone dégradée des matériaux cimentaires exposés est partiellement décalcifiée, vraisemblablement du fait de l'action des AGV et de l'ammonium NH_4^+ , et carbonatée en raison de la présence de CO_2 dissous. Des essais *in situ*, c'est à dire en conditions réelles, réalisées sur une plateforme expérimentale de méthanisation, ont permis de confirmer les phénomènes d'altération observés en laboratoire. En termes de durabilité, le ciment alumineux présente la meilleure résistance face aux attaques biochimiques lorsqu'on le compare au ciment ordinaire ou aux ciments composés de laitier de haut-fourneau au sein de systèmes de méthanisation en laboratoire ou *in situ*.

Mots clés : Matériaux cimentaire ; Biodétérioration ; Attaque acide ; Digesteur anaérobie

Title : Biochemical impact of agricultural and agroindustrial effluents on concrete structures in anaerobic digestion field

Abstract :

Anaerobic digestion consists in the degradation of organic matter by the successive actions of microorganisms, industrially operated in digesters made of concrete. Microbial metabolites (volatile fatty acids (VFA), NH_4^+ , CO_2) produced during this process attack the cementitious matrix of the concrete. To ensure the development of this new industrial field, it appears essential to understand first the alteration phenomena, then to propose durable solutions for digesters' construction materials. The thesis' objectives were first to identify and to quantify the aggressive agents for concrete in anaerobic digestion media, then to understand their impacts on the cementitious materials' alteration mechanisms. Finally, the impacts of those media were compared on different cement pastes made of : ordinary Portland cement, blast furnace slag cement, calcium aluminate cement or alkali activated materials.

During laboratory tests, the maximal concentration in aggressive agents measured during the digestion of a synthetic biowaste were 3 000 mg.L^{-1} of VFA, 800 mg.L^{-1} of NH_4^+ , and 140 mg.L^{-1} of dissolved CO_2 . The colonization of the microorganisms able to produce the aggressive agents has been observed on the cementitious materials' surfaces exposed to the biowaste during digestion. The external degraded layers of the exposed cementitious materials are partially decalcified, most likely regarding to the action of the VFA and the NH_4^+ . Carbonation has also been detected caused by the dissolved CO_2 . *In situ* experiments, in real conditions, achieved in an experimental anaerobic digestion platform, confirmed the alteration phenomena distinguished in the laboratory tests. In terms of durability, calcium aluminate cement present the best performances against the biochemical attacks compared to ordinary cement or blast furnace slag cement in laboratory or *in situ* anaerobic digestion systems.

Key-words : Cementitious materials ; Biodeterioration ; Acid attack, Anaerobic digester

REMERCIEMENTS

Remerciements

Les travaux de thèse présentés dans ce mémoire ont été réalisés de 2013 à 2017 au sein du Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions (LMDC) et du Laboratoire de Génie Civil (LGC, Département Biosym) de Toulouse. Je remercie ainsi les directeurs des laboratoires, Monsieur Gilles Escadeillas et Monsieur Alain Sellier au LMDC ainsi que Madame Béatrice Biscans et Monsieur Pierre Aimar au LGC, d'avoir accepté de m'accueillir au sein de leurs laboratoires respectifs.

Ce projet de thèse associant les sciences des matériaux du génie civil et les sciences du vivant porté par mes deux directeurs de thèse Alexandra Bertron et Benjamin Erable a été lauréat de l'appel à projet PRES Région en 2013. Je tiens ainsi à remercier la région Occitanie pour leur soutien financier qui m'a permis de me consacrer sereinement à l'élaboration de ma thèse.

Je remercie chaleureusement mes deux directeurs de thèse : Alexandra Bertron et Benjamin Erable. J'ai eu la chance d'être encadrée par une équipe soudée de jeunes chercheurs avec un enthousiasme sans faille pour le démarrage d'une nouvelle thématique. J'ai conscience que c'est grâce à eux que ma thèse fut aussi enrichissante et formatrice. Alexandra Bertron, merci de m'avoir fait confiance et de m'avoir encouragé depuis le master, merci aussi de m'avoir permis d'intégrer un groupe de travail international associant des spécialistes du monde entier. Benjamin Erable, merci pour ton suivi, ton soutien et ton implication tout au long de la thèse. Je les remercie tous deux de m'avoir permis de participer à de nombreuses conférences à travers le monde afin de présenter nos travaux et d'enrichir ma culture scientifique. Enfin, merci tout simplement de m'avoir emmené jusque-là.

Je tiens sincèrement à remercier mes deux rapportrices de thèse, Josée Duchesne et Christine Lors. Je les remercie pour la pertinence de leurs questions et leurs critiques constructives. Je souhaite également remercier les autres membres de mon jury de thèse, Alexandre Govin, Erik van Hullebusch qui a présidé le jury, Cédric Patapy, Matthieu Peyre-Lavigne qui m'ont fait l'honneur de discussions très enrichissantes à l'issue de la soutenance.

Ce travail n'aurait pas pu voir le jour sans la participation active et l'aide précieuse de chercheurs et de techniciens de sciences des matériaux, de bioprocédés et de microbiologie. Je tiens ainsi à remercier : Philippe de Perseval pour les analyses par microsonde électronique, Marie-Line de Solan et Vanessa Mazars pour l'imagerie MEB, Maud Schiettekatte pour les analyses HPLC et chromatographie ionique, Guillaume Lambare pour les analyses DRX, Yann Landon pour la profilométrie optique, Elise Blanchet et Nadège Durban pour les analyses de biodiversité microbienne, Yohan Davit et Edith Larue pour les essais de microtomographie. Je tiens particulièrement à remercier Sébastien Pommier et l'équipe du CRITT GPTE du LISBP de nous avoir permis et aidé à mener des essais en conditions in situ.

Remerciements

J'adresse mes remerciements à l'ensemble des personnes qui ont contribué à la réalisation de ces travaux dans les différents laboratoires les membres permanents ou non permanents de l'équipe Biofilm au sein du LGC et aussi mes collègues du LMDC. Je remercie mes nombreux collègues de bureau qui ont été de vrais partenaires au fil de ces quatre années, Ingrid, Elise, Pierre, Pohere, Nadège, Mathilde, Billy, Quan, Khadim et Dalel.

J'ai l'immense chance d'être quelqu'un d'entouré : mes précieuses amies de ma belle région d'origine (Audrey, Emeline et Johanna), ma famille toulousaine (et expatriés) du « traquenard toulousain » ou encore ces collègues devenus des amis (Raphaëlle, Marlène, Ingrid, Manon, Elise, Mathilde, Isabelle...). Merci à tous pour votre soutien, votre joie, vos sourires et bien d'autres choses.

Je remercie de tout mon cœur ma famille : mes parents, Claudine et Gilbert, mon frère, Michaël, et sa compagne Amazona, ma tante, Fabienne, mes grands-mères Germaine et Marie, mes beaux-parents, Edith et Clément et mon Laurent. La fierté dans vos yeux est ma plus grande joie. Je dédie tout particulièrement ce travail à mes parents, cette thèse est la vôtre aussi.

Laurent, la thèse a été entachée par mes doutes. Face à cela, tu as illuminé mon parcours par ton aide, ton soutien et ta confiance en mes capacités. Je souhaite t'accompagner de la même manière dans un avenir proche comme lointain.

J'ai eu la chance de compter sur de nombreux soutiens le jour de ma soutenance, c'est un honneur d'avoir pu vous montrer mon travail et je vous remercie tous d'avoir fait le déplacement.

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS	3
TABLE DES MATIERES	7
INTRODUCTION GENERALE	11
I. ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	21
PARTIE 1 - LA METHANISATION DES DECHETS ORGANIQUES ET DES BIODECHETS EN DIGESTEURS INDUSTRIELS	27
INTRODUCTION.....	27
1 GENERALITES SUR LA METHANISATION INDUSTRIELLE	28
2 FOCUS SUR LA COMPOSITION MICROBIENNE ET CHIMIQUE DANS LA PHASE SOLIDE OU LIQUIDE DES DECHETS	37
CONCLUSION(S).....	48
PARTIE 2 - LES BETONS DANS LA FILIERE DE METHANISATION	51
INTRODUCTION.....	51
1 BETONS ET MATERIAUX CIMENTAIRES	51
2 (BIO)DETERIORATION DES MATERIAUX CIMENTAIRES SPECIFIQUE AU SECTEUR DE LA METHANISATION	68
3 DURABILITE VIS-A-VIS DE LA BIODETERIORATION.....	88
CONCLUSION(S).....	99
CONCLUSION ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	103
REFERENCES.....	106
II. MATERIELS ET METHODES	117
1 MATERIAUX CIMENTAIRES	121
2 EXPOSITION DES MATERIAUX CIMENTAIRES AU MILIEU DE LA DIGESTION ANAEROBIE EN CONDITIONS DE LABORATOIRE	128
3 ANALYSE DES AGENTS AGRESSIFS CHIMIQUES ET BIOLOGIQUES AU COURS DE LA DIGESTION ANAEROBIE DANS LE MILIEU ET SUR LE MATERIAU	132
4 ANALYSE DES MATERIAUX CIMENTAIRES	141
RÉFÉRENCES.....	145
III. CARACTERISATION DES MILIEUX DE LA METHANISATION EN BIOREACTEURS ANAEROBIES DE LABORATOIRE	147

Table des matières

1	CARACTERISATION DES AGENTS CHIMIQUES PRODUITS AU COURS DE LA DIGESTION ANAEROBIE DU BIODECHET ..	151
2	CARACTERISATION DES MICROORGANISMES A LA SURFACE DES PATES DE CIMENTS ET DANS LE MILIEU DE DIGESTION	
	162	
3	DISCUSSION	179
	CONCLUSION	189
	RÉFÉRENCES	190
IV.	<u>BIODETERIORATION DES MATERIAUX CIMENTAIRES EXPOSES A LA DIGESTION ANAEROBIE EN</u>	
	<u>CONDITION DE LABORATOIRE.....</u>	195
1	MECANISMES DE BIODETERIORATION DES MATERIAUX CIMENTAIRES.....	199
2	CINETIQUES DE BIODETERIORATION DES PATES EN BIOREACTEUR EN DIGESTION ANAEROBIE	226
3	DISCUSSIONS.....	229
	CONCLUSION	237
	RÉFÉRENCES.....	238
V.	<u>ESSAI IN SITU : ANALYSE DES MECANISMES D'ALTERATION DES MATRICES CIMENTAIRES</u>	
	<u>EXPOSEES DANS LE DIGESTEUR D'UNE INSTALLATION PREINDUSTRIELLE DE METHANISATION</u>	241
1	CONDITIONS OPERATOIRES DE L'IMMERSION DES PATES DE CIMENT	243
2	MECANISMES DE BIODETERIORATION DES MATERIAUX CIMENTAIRES.....	250
3	DISCUSSIONS.....	264
	CONCLUSION	270
	RÉFÉRENCES.....	271
	<u>CONCLUSION GENERALE</u>	273
	<u>LISTE DES FIGURES.....</u>	285

INTRODUCTION GENERALE

Contexte et enjeux

Depuis octobre 2008 et l'adoption par l'assemblée nationale du projet de loi dit « Grenelle 1 de l'environnement », la France a engagé une politique de transition énergétique visant à préparer l'après-pétrole. Aujourd'hui, cette politique s'appuie sur la Loi de transition énergétique pour la croissance verte, publiée au Journal Officiel en août 2015, dont l'objectif est d'instaurer un modèle énergétique robuste et durable face aux enjeux d'approvisionnement en énergie, à l'évolution des prix, à l'épuisement des ressources et aux impératifs de la protection de l'environnement.

L'objectif concret est d'accroître à 32 % la part d'énergie renouvelable dans la consommation énergétique nationale, d'ici 2030. Parmi les principales filières d'énergie renouvelable, l'ADEME (Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie) présente la méthanisation comme un exemple en termes d'application locale des valeurs de la transition énergétique et du développement durable. La méthanisation présente en effet plusieurs intérêts. D'abord, elle assure le traitement des déchets organiques à la source. Elle permet également de produire un vecteur énergétique vert, le biogaz, qui peut être soit converti en chaleur et en électricité, soit être utilisé comme carburant en substitution des combustibles d'origine fossile. Par ailleurs, ce procédé permet la réduction des gaz à effet de serre ou encore l'augmentation des revenus des agriculteurs pour la méthanisation à la ferme.

La ressource en déchets organiques est conséquente. En France, plus de 30 millions de tonnes de matières brutes de déchets organiques sont générés chaque année. Le secteur de l'agriculture reste actuellement le plus important producteur de ce type de déchets (plus de 90%). Le développement de la méthanisation dans le secteur agricole est attractif. Il s'agit d'un procédé innovant qui, à partir d'effluents d'élevage, auxquels on ajoute des déchets variés issus de la ferme ou de l'extérieur, produit de l'électricité, de la chaleur, mais aussi des matières résiduelles au pouvoir fertilisant. La filière de la méthanisation à la ferme a ainsi retenu l'intérêt des ministères de l'agriculture et de l'environnement qui offrent aux futurs maîtres d'ouvrages et/ou exploitants aujourd'hui un soutien public sous la forme d'aides à l'investissement initial, et de tarifs d'achat garantis pour l'électricité et le biogaz. L'objectif est de doubler le parc de « digesteurs », structure dans laquelle se fait la méthanisation, sur le territoire français à l'horizon 2020 (270 digesteurs en 2016).

À l'instar des ouvrages agricoles et agroindustriels, le béton armé s'est imposé comme le matériau de choix pour la construction des ouvrages des installations de méthanisation (pré-fosses, digesteurs, post-digesteurs, fosses de stockage...) en France et dans le monde entier. Le béton armé est un matériau de construction composite associant du béton (composé de granulats et d'une matrice cimentaire) et d'acier. Ce matériau est économique, résistant, facile à mettre en œuvre et il présente un avantage supplémentaire intéressant dans le contexte de la méthanisation : une bonne inertie

thermique, qui facilite le maintien des températures optimales pour la méthanisation (37°C). Or, malgré ces avantages, les phénomènes biochimiques de la méthanisation constituent un risque pour le béton des digesteurs car s'y développent des agents potentiellement très agressifs pour les constituants du béton.

L'agressivité de ces milieux a pour conséquence la détérioration du béton de la structure ; ce qui est susceptible d'entraîner (i) des pertes économiques pour l'exploitant liées à la baisse du rendement du processus de méthanisation suite à la perte d'étanchéité au gaz du réservoir et au coût de réparation des structures; (ii) des conséquences environnementales puisque la perte d'étanchéité des structures génère des fuites d'effluents polluants vers l'environnement, ou encore (iii) des conséquences sur la sécurité des usagers et des exploitants occasionnés par la fuite éventuelle de gaz inflammables depuis la structure.

L'acier inoxydable ou les matériaux plastiques sont deux matériaux alternatifs au béton offerts aux constructeurs pour la construction des structures de méthanisation. Il semble donc aujourd'hui important d'apporter des solutions pour assurer la durabilité du béton dans ce secteur en pleine expansion et ainsi pérenniser la filière de production de biogaz. Pour ce faire, il faut d'abord comprendre les mécanismes et quantifier les cinétiques de détérioration du béton dans les digesteurs. Ainsi, il sera possible de proposer des recommandations ou des solutions technologiques qui garantissent la durabilité des futurs digesteurs en béton.

Problématique et pistes envisagées

Pour appréhender les éventuels dommages occasionnés sur le béton (Koenig et Dehn, 2016), il faut d'abord se pencher sur le principe du procédé de méthanisation lui-même. La méthanisation, également appelée digestion anaérobie, est la dégradation biologique, c'est-à-dire catalysée par l'intermédiaire de microorganismes, de matières organiques en l'absence d'oxygène. Au cours du procédé de digestion anaérobie microbienne, la dégradation des déchets génère la production et/ou consommation successive de composés chimiques dont certains sont agressifs pour les structures en béton (acides organiques, CO₂, ammonium, etc.) (Pavlík, 1994; Escadeillas et Hornain 2008, Bertron et Duchesne 2013, Escadeillas 2013). La présence des microorganismes directement sur le béton, ou au voisinage très proche de sa surface, est susceptible d'intensifier les phénomènes et les cinétiques de détérioration puisque les concentrations en composés chimiques agressifs sont localement plus importantes (Magniont et al., 2011). Néanmoins, le facteur d'aggravation des phénomènes d'altération du béton engendrés par la présence des microorganismes est très mal connu car difficilement quantifiable en l'état actuel des connaissances. En effet, il n'existe aujourd'hui aucun outil générique permettant de dissocier l'action seule des produits chimiques de celle combinée des produits

chimiques et des microorganismes les produisant (Bertron, 2014). Cette problématique liée à la détérioration du béton, et plus largement de tous les matériaux, sous l'action d'une activité biologique ou biochimique, est connue sous le nom de biodétérioration. La biodétérioration des matériaux résulte des interactions entre trois composants : le matériau (ici le béton), le milieu réactionnel et les microorganismes (Figure I-1). L'état des connaissances dans ce domaine sera développé dans le 1^{er} chapitre de ce manuscrit.

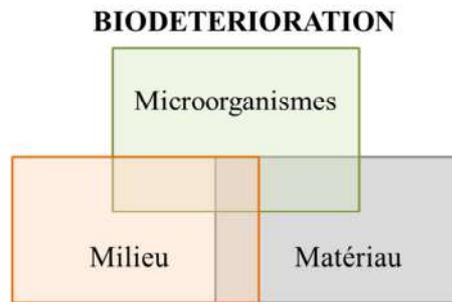


Figure 1 : Interactions des composants conduisant à la biodétérioration des matériaux

Par ailleurs, si l'action individuelle des différents « agents » chimiques agressifs pour la matrice cimentaire ordinaire est renseignée dans la littérature (Escadeillas et Hornain, 2008; Bertron et Duchesne, 2013; Escadeillas, 2013), leur action combinée a en revanche été très peu étudiée d'un point de vue mécanistique et cinétique.

En supplément des agressions d'origines chimique et biologique imputables aux milieux de la méthanisation, s'ajoutent des actions mécaniques liées à la circulation des engins de remplissage dans les digesteurs (essentiellement pour le remplissage des enceintes avec les substrats solides fumiers, ensilages...) et au nettoyage mécanique de la fosse (raclage, nettoyage haute pression) lors de la vidange.

La combinaison des altérations chimiques, biologiques et mécaniques aboutit, sur une installation industrielle, à une perte d'alcalinité, à une chute des résistances mécaniques, et à la perte d'étanchéité du béton d'enrobage ou encore à l'érosion progressive prématurée des structures en exploitation. La progression du front d'altération dans le béton d'enrobage est susceptible d'initier, à terme, la corrosion des aciers d'armatures et d'amener à la ruine de la structure.

Pour retarder le vieillissement des digesteurs en béton, l'application de résines (type époxy) ou encore d'enrobé bitumineux sont des solutions temporaires de protection. Or, les défauts d'adhérence

suite à la mauvaise compatibilité des polymères et du bitume avec l'eau induit des cloquages. Le passage fréquent d'engins agricoles dans les ouvrages d'installation de méthanisation est susceptible également de dégrader ces protections de surface. Leur application doit donc être souvent réitérée tout au long de la vie de l'ouvrage.

Ces revêtements ne sont donc pas des solutions pérennes. Il paraît légitime de se tourner vers des solutions basées sur l'utilisation de ciments ou de liants ayant des propriétés de résistance vis-à-vis des attaques biologiques et biochimiques. Il existe aujourd'hui un large panel de ciments commerciaux du ciment Portland ordinaire, seul ou avec additions, aux ciments spéciaux, ou encore des liants alternatifs. Ce panel de liants répond à de nombreuses contraintes de conception ou encore de durabilité des ouvrages. Parmi les ciments courants et les ciments spéciaux, les ciments de haut-fourneau et les ciments d'aluminat de calcium font partie des liants évoqués de nombreuses fois dans la littérature pour leur performance en termes de durabilité notamment vis-à-vis des agents agressifs retrouvés dans les milieux biologiques (Belie et al., 1997 ; Fryda et al., 2008; Larreur-Cayol et al. ; 2011B ; Gruyaert et al. 2012 ; Cyr, 2013 ; Escadeillas, 2013 ; Herisson et al., 2013, 2014; Peyre-Lavigne et al., 2016). Par ailleurs, des liants innovants en cours de développement, comme les matériaux cimentaires à base de liants alcali-activés, sont également des solutions à explorer.

Enfin, nous avons souhaité évaluer l'efficacité de traitements de surfaces dont la nature chimique et minéralogique est voisine de celle des matériaux cimentaires, afin d'éviter des défauts d'adhérence entre le traitement et le matériau rencontrés dans le cas des matériaux polymériques. Les travaux de Larreur-Cayol et al. 2011 ont mis en évidence les qualités protectrices d'un sel de calcium obtenu à partir de la réaction d'un acide organique (acide oxalique) avec les matériaux à base de ciments ordinaires. L'acide oxalique pourrait constituer un traitement pour le béton de peau à l'instar de traitements déjà mis en œuvre pour la protection d'autres matériaux minéraux à haute teneur en calcium, tels que le marbre (Doherty et al. 2007).

Objectifs des travaux et démarche expérimentale

Les principaux objectifs de la thèse sont de :

- Caractériser l'évolution du mélange de déchets organiques en termes d'agents chimiques agressifs, de pH et de population microbienne au cours des différentes étapes de la méthanisation pour y déceler les conditions les plus agressives pour la matrice cimentaire.
- Analyser les mécanismes et les cinétiques de biodétérioration des bétons exposés aux milieux de la méthanisation.
- Proposer et valider des solutions pour assurer la durabilité des bétons destinés à la construction des ouvrages agro-industriels en général et plus spécifiquement des installations de méthanisation.

Le 1^{er} objectif a nécessité une bibliographie orientée sur le procédé de la méthanisation lui-même et sa mise en œuvre afin de mettre en évidence les agents agressifs présents au cours de ce procédé. La présence d'agents agressifs chimiques ou encore la flore microbienne en jeu a été particulièrement mise en lumière. Ensuite, un protocole robuste permettant de reproduire des cycles de digestion anaérobie constants en termes d'évolution du pH et de production des agents agressifs a été développé en laboratoire. L'agressivité pour les matériaux cimentaires du milieu complexe de la méthanisation recréé en laboratoire a ainsi pu être éclairée. Pour cela, un travail analytique a été mené pour préciser la composition des milieux en termes d'agents agressifs chimiques dans la phase liquide. La flore microbienne responsable de la production de ces agents agressifs dans le milieu a également pu être observée et analysée.

La stratégie opérée pour le 2^{ème} objectif a été l'immersion de matériaux cimentaires dans les milieux réels (i) contrôlés à travers le protocole expérimental élaboré en laboratoire, mais aussi (ii) sur site industriel de méthanisation en conditions *in situ*. Les expériences en laboratoire et en conditions *in situ* ont permis d'étudier la durabilité des matériaux cimentaires à travers la mise en évidence des mécanismes et des cinétiques de biodétérioration après plusieurs échéances d'immersion.

Afin de répondre au 3^{ème} objectif, en plus du ciment Portland ordinaire d'autres ciments ont été sélectionnés afin de trouver des solutions pour augmenter la durée de vie des bétons des digesteurs. Un ciment ordinaire, ciment de haut-fourneau, et un ciment spécial, ciment d'aluminate de calcium, commercialisés et recommandés dans la littérature et l'environnement normatif pour les milieux agressifs chimiques et/ou biologiques ont été testés dans le dispositif en laboratoire et en conditions *in situ*. En parallèle des solutions commerciales, de nouvelles pistes telles que les matériaux cimentaires innovants (ciment alcali activé) ou encore le traitement surfacique de matrices cimentaires de CEM I à

Introduction générale

l'acide oxalique ont aussi été testées. Ces expériences visent à mettre en évidence des pistes pour des matériaux cimentaires durables dans les milieux de la méthanisation.

Organisation du manuscrit

Ce mémoire de thèse est organisé en 5 chapitres. Le chapitre 1 présente l'état de l'art nécessaire pour appréhender les phénomènes de biodétérioration des bétons dans le contexte de la méthanisation. Le procédé de méthanisation et les phénomènes biologiques et chimiques qui s'y développent sont d'abord présentés. Cette étude bibliographique est centrée sur l'identification des composés agressifs pour le béton présents au sein du mix de déchets au cours de la digestion anaérobie et l'évaluation de leurs gammes de concentration. La suite du chapitre est axée sur la description des matériaux cimentaires, et des phases constituant le béton durci. Le contexte normatif auquel le béton doit répondre dans le cas de son usage pour la construction de digesteurs est aussi détaillé. Ensuite, la notion générale de biodétérioration des bétons est décrite, un focus est dédié aux mécanismes particuliers d'altération induits par les agents chimiques et biologiques agressifs identifiés dans les milieux de la méthanisation. Enfin, la durabilité des bétons dans les milieux agroindustriels est abordée, et les propriétés des matériaux cimentaires influençant leurs performances face aux agents agressifs de la méthanisation sont détaillées.

Le Chapitre 2 regroupe les matériels et les protocoles expérimentaux utilisés pendant la thèse pour étudier la durabilité des bétons dans les milieux de la méthanisation. D'abord, les différents matériaux cimentaires testés au cours de la thèse sont présentés. Quatre types de ciments (trois ciments commerciaux dont deux ciments courants et un ciment spécial, et un ciment innovant non commercialisé) ont été testés. Un traitement chimique surfacique protecteur pour les matériaux cimentaires à base de liant ordinaire a aussi été testé. Ensuite, le protocole expérimental, développé en laboratoire, permettant l'exposition des matériaux cimentaires au déchet en cours de méthanisation est décrit. Les méthodes utilisées pour caractériser les agents agressifs dans la phase liquide des milieux de méthanisation et sur les matériaux cimentaires sont détaillées. Elles comprennent les méthodes analytiques pour la détermination de l'agressivité chimique des milieux de méthanisation (chromatographie liquide, ionique...) ainsi que les méthodes d'observation au MEB ou en microscopie à épifluorescence et de caractérisation de la flore microbienne (pyroséquençage) des biofilms développés en surface des pâtes de liants. Enfin, les méthodes de caractérisation des matériaux cimentaires (imagerie microscopique, analyses chimiques et minéralogiques) pour la détermination des mécanismes de détérioration et l'évaluation de la durabilité sont présentées.

Le chapitre 3 rapporte les résultats de l'évaluation de la composition chimique et biologique des milieux synthétiques de méthanisation au cours de la digestion anaérobie mise en œuvre en laboratoire. Les agents chimiques agressifs, préalablement définis par rapport aux données bibliographiques, et les agents biologiques sont successivement identifiés. Les agents biologiques sont

observés à la surface des matériaux cimentaires (imagerie MEB, microscopie à épifluorescence) afin de distinguer leur capacité à proliférer sur les différents matériaux cimentaires. Enfin, la diversité des communautés microbiennes est caractérisée à la surface des matériaux et dans le milieu réactionnel par pyroséquençage de l'ADNr 16S.

Le chapitre 4 expose les résultats des analyses des altérations des différents matériaux cimentaires immergés dans un bioréacteur de digestion anaérobie en laboratoire. Les analyses minéralogiques, chimiques et de l'imagerie MEB de la microstructure des différentes matrices cimentaires sont présentées. À partir de ces résultats, les mécanismes de détérioration dans les milieux modèles recréés en laboratoire ainsi que la durabilité des différents liants testés sont mis en évidence.

Le chapitre 5 détaille les résultats des essais réalisés *in situ* sur la plateforme préindustrielle de méthanisation SOLIDIA à Bélestat-en-Lauragais gérée par le CRITT du LISBP de Toulouse. Cette plateforme expérimentale est dédiée à la valorisation par méthanisation en voie solide (ou sèche) et en voie liquide de résidus agricoles. Les conditions d'immersion *in situ* sont décrites en détail. Les analyses des trois nuances de ciments commerciaux testés sont présentées. Ces expériences permettent de vérifier/valider les mécanismes de détérioration au sein d'une structure réelle de méthanisation et de les comparer avec ceux déjà établis à partir des expériences en laboratoire.

Le mémoire de thèse s'achève par une conclusion générale dressant un bilan du travail réalisé et des perspectives qui en résultent.

Chapitre I :

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

TABLE DES MATIERES:

I. <u>ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE</u>	21
PARTIE 1 - LA METHANISATION DES DECHETS ORGANIQUES ET DES BIODECHETS EN DIGESTEURS INDUSTRIELS	27
INTRODUCTION.....	27
1 GENERALITES SUR LA METHANISATION INDUSTRIELLE	28
1.1 La méthanisation (ou digestion anaérobie)	28
1.2 Les déchets valorisables par digestion anaérobie.....	31
1.3 Le produit d'intérêt principal de la méthanisation : le biogaz	32
1.4 La méthanisation à l'échelle industrielle.....	32
1.4.1 Les installations de méthanisation.....	32
1.4.2 Focus sur le « digesteur ».....	33
1.4.3 Les intoxications des digesteurs en fonctionnement.....	35
2 FOCUS SUR LA COMPOSITION MICROBIENNE ET CHIMIQUE DANS LA PHASE SOLIDE OU LIQUIDE DES DECHETS	37
2.1 Caractéristiques et modes de vie de la flore microbienne au cours de la digestion anaérobie ..	37
2.2 Composition chimique de la phase liquide des biodéchets en cours de digestion anaérobie (focus sur les digesteurs en voie liquide)	40
2.2.1 Composition en acides gras volatils (AGV).....	40
2.2.2 Présence d'ammoniac et d'ammonium	43
2.2.3 Présence de CO ₂ dissous	43
2.2.4 Autres composés chimiques.....	43
2.3 Paramètres environnementaux appliqués aux digesteurs.....	44
2.3.1 Conditions de température.....	44
2.3.2 Conditions de pH et alcalinité	45
2.3.3 Conditions anaérobies.....	46
2.3.4 Conditions hydrodynamiques	47
CONCLUSION(S).....	48
PARTIE 2 - LES BETONS DANS LA FILIERE DE METHANISATION	51
INTRODUCTION.....	51
1 BETONS ET MATERIAUX CIMENTAIRES	51
1.1 Constituants de la matrice cimentaire	53
1.1.1 Composés anhydres de la matrice cimentaire et leur hydratation.....	54
1.1.2 Hydrates des matrices cimentaires.....	61

Chapitre I : Etude bibliographique

1.2	Prescriptions normatives de la composition de bétons des digesteurs.....	64
2	(BIO)DETERIORATION DES MATERIAUX CIMENTAIRES SPECIFIQUE AU SECTEUR DE LA METHANISATION	68
2.1	Impact des métabolites microbiens	69
2.1.1	Attaques par les acides gras volatils (AGV)	69
2.1.2	Attaques par les sels d'ammonium	73
2.1.3	Attaques par le CO ₂ dissous	73
2.1.4	Autres attaques	77
2.2	Impact des microorganismes sur le matériau cimentaire.....	78
2.2.1	Détérioration dans les milieux biologiques réels	78
2.2.2	Microorganismes à la surface des matériaux.....	85
2.2.3	L'impact des biofilms sur la biodétérioration des matériaux cimentaires.....	86
3	DURABILITE VIS-A-VIS DE LA BIODETERIORATION.....	88
3.1	Performance vis-à-vis des attaques chimiques des métabolites	88
3.1.1	Influence de la nature chimique et minéralogique du ciment.....	88
3.1.2	Influence de la porosité.....	95
3.2.3	Traitements chimiques de surface	96
3.2	Performance vis-à-vis de la colonisation microbienne	97
3.2.1	Compositions chimiques ou minéralogiques à la surface des matériaux cimentaires	98
3.2.2	Influence des caractéristiques physiques de la surface des matériaux cimentaires	98
	CONCLUSION(S).....	99
	CONCLUSION ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	103
	REFERENCES.....	106

La méthanisation est un procédé de valorisation des déchets en énergie par l'intermédiaire de microorganismes. Ce procédé a séduit de nombreux pays dont la France pour promouvoir les énergies renouvelables sur leur territoire. Les structures dans lesquelles se fait ce bioprocédé sont construites principalement en béton et subissent d'ores et déjà des détériorations. La flore microbienne responsable de la dégradation des déchets au sein des digesteurs produit de nombreux métabolites agressifs pour le béton.

La problématique mise en évidence ici est la détérioration du béton liée à l'activité biologique, aussi appelée **biodétérioration**, au sein des digesteurs anaérobies. La biodétérioration est le résultat des interactions entre les 3 composants : le matériau (ici le béton), le milieu réactionnel et les microorganismes (Figure I-1).

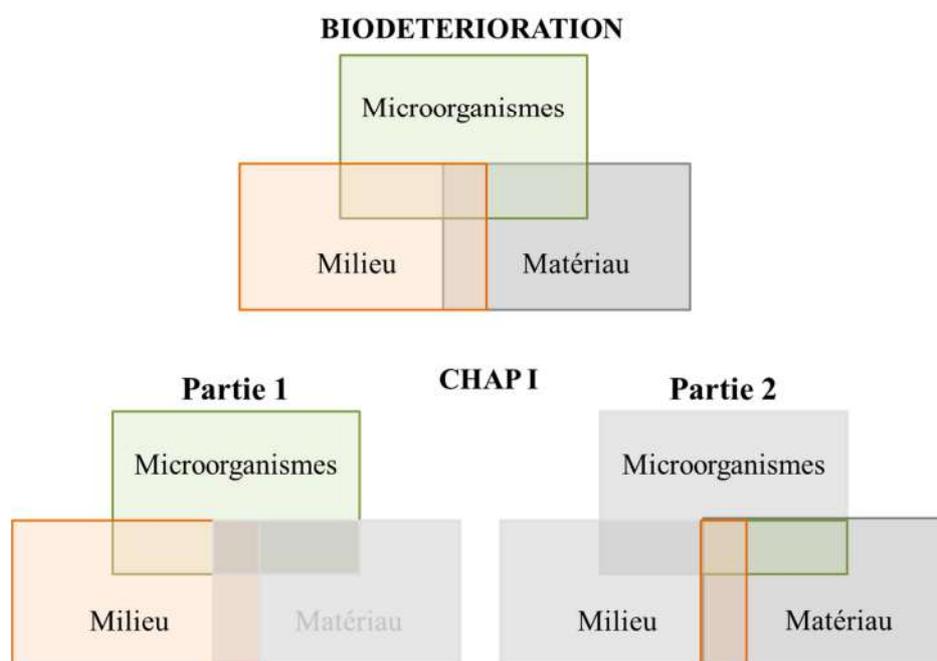


Figure I-1 : Schéma des composants de la biodétérioration de matériau et description des contenus principaux de la partie 1 et 2 de ce chapitre bibliographique

La première partie de ce travail de bibliographie (Partie 1, Figure I-1) se concentre sur la définition de la digestion anaérobie, dresse un inventaire des déchets valorisés par ce procédé et présente l'organisation des installations industrielles de méthanisation (digesteurs). Ensuite, cette partie se focalise spécifiquement sur le milieu réactionnel de la digestion anaérobie, il décrit la flore microbienne en jeu, les produits métabolisés agressifs pour le béton au cours de ce procédé ainsi que des conditions environnementales opérées dans les digesteurs.

La seconde partie (Partie 2, Figure I-1) vise d'abord à définir le béton qui est un matériau cimentaire ainsi que le contexte normatif auquel il est soumis lors de son utilisation pour la

Chapitre I : Etude bibliographique

construction des digesteurs. Ensuite, cette partie se concentre sur la détérioration du béton induite par les environnements biologiques. Enfin, un dernier point présente les matériaux cimentaires performants vis-à-vis de la biodétérioration. L'utilisation de ciments non ordinaires (ciment aux laitiers de haut-fourneau, ciment alumineux...) dotés de compositions chimiques et/ou minéralogiques performantes vis-à-vis des attaques des agents agressifs est abordée. L'impact des caractéristiques dimensionnelles et du volume du réseau poreux du matériau cimentaire sur des propriétés de transfert des espèces agressives est décrit. La piste encourageante de l'acide oxalique en tant que traitement chimique visant à limiter les détériorations liées aux métabolites est aussi présentée.

PARTIE 1 - LA METHANISATION DES DECHETS ORGANIQUES ET DES BIODECHETS EN DIGESTEURS INDUSTRIELS

INTRODUCTION

La méthanisation est un procédé de valorisation des déchets organiques et de biodéchets en énergie renouvelable, appelée le biogaz (Khanal, 2009) (Figure I-2). D'après le décret n° 2002-540 du 18/04/02, les déchets organiques sont les résidus ou sous-produits organiques de l'agriculture (lisier, fumier...), des industries agroalimentaires ou encore des collectivités (boues de station d'épuration des eaux usées (STEP)). Les biodéchets sont quant à eux les déchets biodégradables de jardin ou de parc, les déchets alimentaires issus des ménages, des restaurants, des cantines scolaires... d'après la Directive n° 2008/98/CE du 19/11/08 (2008). Les gisements de déchets organiques sont nombreux (exploitations agricoles, industries agroalimentaires, restauration collective...).

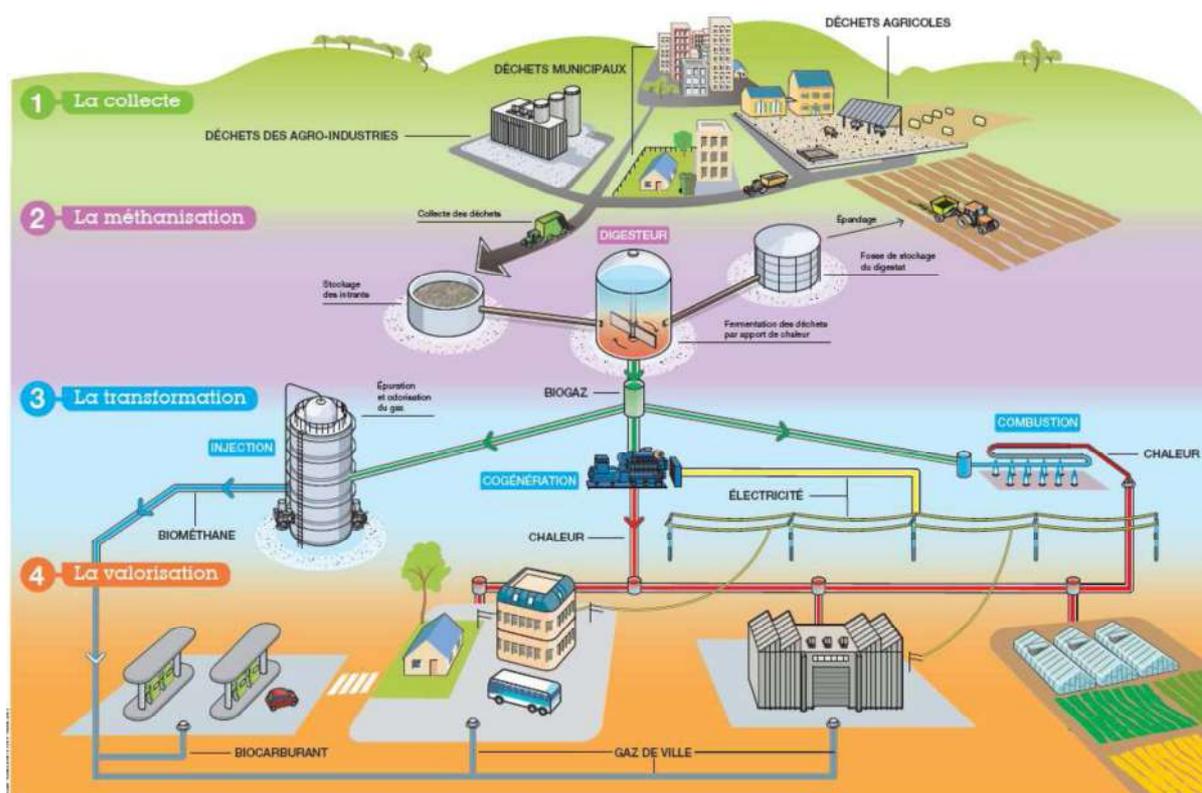


Figure I-2 Intégration de la méthanisation dans le processus de valorisation des déchets organiques et des biodéchets en énergie renouvelable (ADEME, dossier de presse, 2013)

La collecte des déchets organiques ou des biodéchets se fait à l'échelle locale. Suite à l'acheminement de ces déchets au digesteur, le procédé de digestion des déchets produit le biogaz. Le biogaz est ensuite transformé en électricité et en chaleur par des technologies comme la cogénération,

la combustion (chaleur uniquement) ou encore l'injection (en réseau ou stockage). Les déchets sont donc *in fine* valorisés en énergie disponible pour l'exploitant de l'installation ou bien par les consommateurs environnants (Figure I-1).

En France, le gisement global de déchets mobilisables pour la méthanisation à l'horizon 2030 (déchets organiques et biodéchets) est évalué à 130 millions de tonnes de matière brute. Cette quantité de déchet correspond à 56 TWh (Térawatt-heure) d'énergie primaire en production de biogaz (ADEME, 2013). Cette énergie correspond à la consommation annuelle d'électricité de 8 millions de Français (calcul basé sur la consommation moyenne d'électricité par habitant en 2011). Devant ce fort potentiel, les pouvoirs publics souhaitent encourager cette filière de valorisation des déchets par la mise en place de mesures incitatives fortes (loi de transition énergétique pour la croissance verte).

1 GENERALITES SUR LA METHANISATION INDUSTRIELLE

1.1 LA METHANISATION (OU DIGESTION ANAEROBIE)

En France, le terme de « méthanisation » est utilisé pour désigner le secteur industriel de production de biogaz. Néanmoins, la méthanisation est en réalité la dernière étape du procédé global de « digestion anaérobie ». La digestion anaérobie est la dégradation de la matière organique en méthane par l'intermédiaire de microorganismes en l'absence d'oxygène. Le produit d'intérêt de ce procédé est le biogaz composé principalement de méthane (CH₄) valorisable en énergie électrique ou thermique, et de CO₂. Le coproduit solide de la digestion est le digestat utilisable comme fertilisant agricole. La digestion anaérobie est la succession de plusieurs étapes réactionnelles de dégradation de la matière organique : hydrolyse, acidogénèse, acétogénèse et méthanogénèse comme illustrées par la Figure I-3.

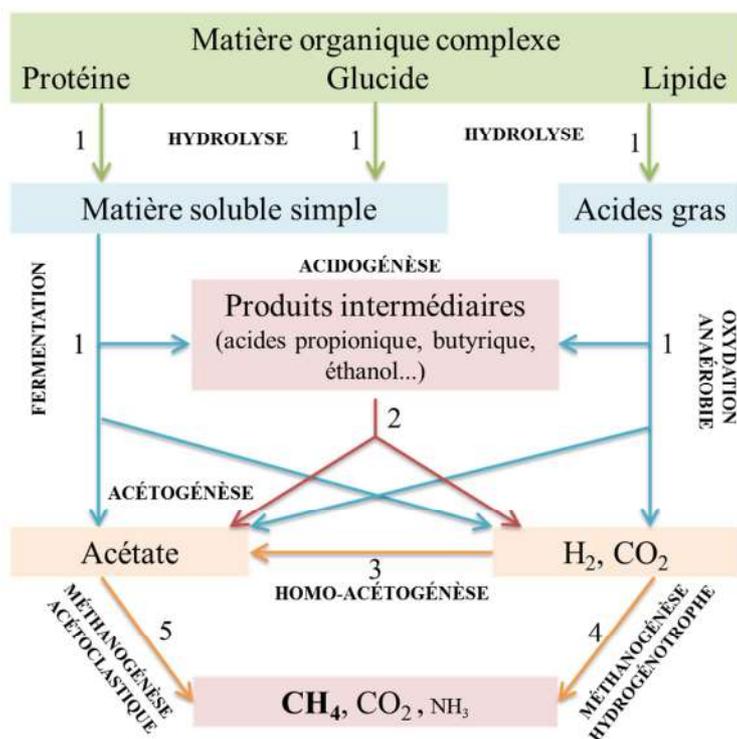


Figure I-3 : Étapes réactionnelles de dégradation de la matière organique en digestion anaérobie (adaptée de Khanal, 2009) (Groupes microbiens : (1) bactéries hydrolytiques, (2) bactéries acétogènes productrices obligées d'hydrogène (OHPA), (3) homo-acétogènes, (4) méthanogènes acétoclastiques et (5) méthanogènes hydrogénéotrophes).

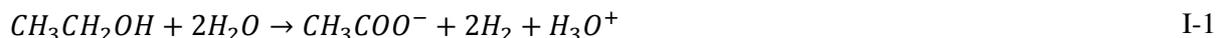
Toutes ces étapes sont opérées par différents groupes microbiens :

La première étape est une étape d'« hydrolyse », au cours de laquelle la matière organique complexe est dégradée en composés solubles simples (protéines, glucides et lipides) par l'intermédiaire de bactéries hydrolytiques (groupe 1). La fermentation et l'oxydation anaérobie de ces produits solubles par les bactéries fermentatives produisent des acides organiques (acides gras à longue chaîne carbonée), de l'hydrogène (H₂) et du dioxyde de carbone (CO₂).

Ensuite, l'étape d'acidogénèse correspond à la production d'acides gras volatils (AGV) (composés de plus de 2 carbones) comme les acides propioniques ou butyriques par les bactéries fermentatives (groupe 1).

Puis, l'étape d'acétogénèse est l'étape de dégradation des AGVs et de l'éthanol en acide acétique, H₂ et CO₂ par les bactéries acétogènes productrices obligées d'hydrogène (ou OHPA pour « Obligate Hydrogen Producing Acetogens »). Les OHPA sont dites hétéro-acétogènes car elles produisent en plus de l'acide acétique, du H₂ et du CO₂ (groupe 2). La production de l'acide acétique a majoritairement lieu lors de cette étape. L'acide acétique est le principal précurseur du méthane (CH₄).

À titre d'exemple, l'équation I-1 présente la dégradation de l'éthanol en acide acétique, dihydrogène et H⁺.



D'autres groupes bactériens appelés homo-acétogènes (groupe 3) sont responsables de la production d'acide acétique à partir de H₂ et CO₂. Cette voie métabolique ne correspond cependant qu'à un faible pourcentage de la production d'acide acétique total produit au cours de la digestion anaérobie.

L'acide propionique est l'acide gras le plus difficilement dégradé par les OHPA. Les OHPA ne survivent qu'à de faibles concentrations en hydrogène. Ainsi, leur activité dépend de la consommation de l'hydrogène par les méthanogènes hydrogénotrophes.

La dernière étape de méthanogénèse produit le méthane (CH₄) ainsi que du CO₂ et plus faiblement de l'ammoniac (NH₃) à partir des substrats primaires qui sont l'acide acétique, le dihydrogène et le CO₂. On distingue deux groupes métaboliques de microorganismes capables de métaboliser le méthane appelés les méthanogènes :

- les méthanogènes acétoclastiques (groupe 4) utilisent directement l'acide acétique comme le principal précurseur du méthane. La voie acétoclastique (ou acétotrophique ou acétogénique) contribue à plus de 2/3 de la production de méthane suivant la réaction I-2. La fermentation du propionate (CH₃CH₂COOH) et du butyrate (CH₃CH₂CH₂COOH) sont des voies métaboliques minoritaires de production de méthane.
- Les méthanogènes hydrogénotrophes (groupe 5) dont les substrats H₂ et CO₂ sont dégradés en méthane selon l'équation I-3. La voie hydrogénotrophe produit environ 1/3 du méthane total à partir de l'H₂ produit par les bactéries hydrolytiques ou les OHPA.



Au final, le biogaz produit est théoriquement composé de 2/3 de CH₄ et de 1/3 de CO₂.

Cette cascade de réactions de dégradation illustre les relations syntrophiques¹ entre les groupes microbiens de la digestion anaérobie. Les groupes microbiens situés à proximité s'associent pour réaliser des fonctions métaboliques complémentaires. Citons par exemple l'H₂ produit par les

¹ Relation syntrophique : association entre deux espèces microbiennes au cours de laquelle chaque espèce produit un élément nutritif essentiel au développement de l'autre

OHPA (groupe 2) qui sert ensuite de substrat aux méthanogènes hydrogénotrophes (groupe 4) pour métaboliser le méthane. Ces relations étroites témoignent de la fragilité du procédé de digestion anaérobie. L'absence ou l'inhibition d'un seul groupe microbien suffit à mettre en péril l'ensemble du procédé.

1.2 LES DECHETS VALORISABLES PAR DIGESTION ANAEROBIE

Les déchets valorisables par méthanisation sont les déchets organiques et les biodéchets. Le déchet pour être valorisé par méthanisation doit être riche en matière organique. Mais, cette condition n'est pas suffisante. La matière organique doit également être biodégradable en digestion anaérobie pour que le déchet puisse être converti en méthane. Cette condition de biodégradabilité en digestion anaérobie exclut les produits ligneux (bois, tailles de haies, branchages...) ou encore les produits pouvant contenir des produits tels que les métaux lourds, les antibiotiques, ou les siloxanes... Cette capacité, appelée « pouvoir méthanogène », est évaluée par la quantité de méthane produit au cours d'un cycle de digestion d'une quantité donnée de déchet (Zhang et al., 2016).

La Figure I-4 donne la répartition des gisements mobilisables en tonnage de matière brute (INRS, 2013).

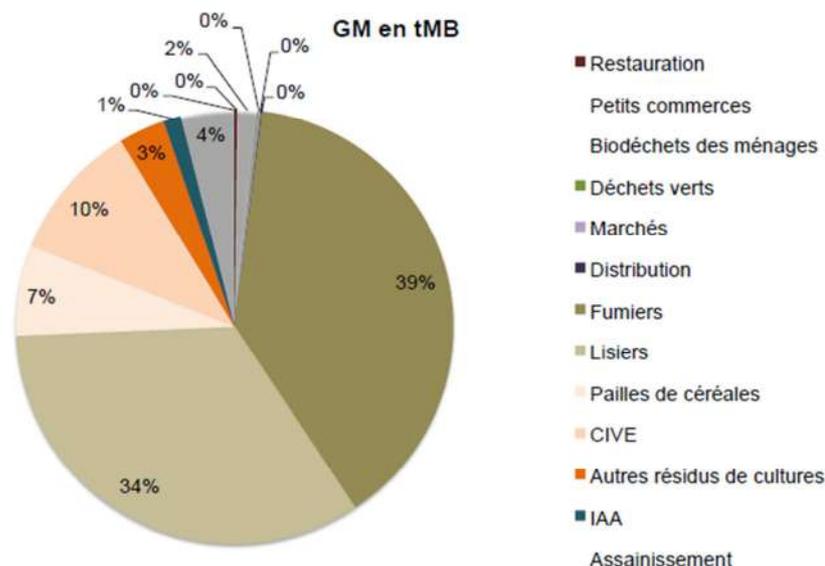


Figure I-4 : Répartition des gisements mobilisables (GM) en tonnage de matière brute (TMB) (CIVE : culture intermédiaire à vocation énergétique, IAA : industrie agroalimentaire)(INRS, 2013)

Quatre-vingt-dix pour cent des 130 millions de tonnes de matière brute mobilisable pour la méthanisation à l'horizon 2030 en France sont surtout des déchets d'origine agricole avec principalement des fumiers et des lisiers (ADEME, 2013).

1.3 LE PRODUIT D'INTERET PRINCIPAL DE LA METHANISATION : LE BIOGAZ

La composition théorique du biogaz est de 66% de CH₄ et de 33% de CO₂. Un biogaz est considéré de bonne qualité lorsqu'il est composé d'au minimum 50% de CH₄ (Chynoweth et al., 1993; Salminen and Rintala, 2002; Lesteur et al., 2010; Weiland, 2010). Le second principal composant du biogaz après le CH₄ est le CO₂ à hauteur de 30 à 45%. Le biogaz contient aussi des composés en plus faibles proportions comme le dioxygène (O₂) (0-1%) et l'azote (N₂) (2-17%). En plus des composés précédemment cités, le biogaz contient également des traces d'ammoniac (NH₃) (< 500 ppm) et d'H₂S (200-5000 ppm) (Rasi et al., 2007; Zdanevitch et al., 2009).

1.4 LA METHANISATION A L'ECHELLE INDUSTRIELLE

1.4.1 Les installations de méthanisation

La digestion anaérobie à l'échelle industrielle a lieu dans des installations centralisées de méthanisation situées à proximité des gisements de déchets organiques (fermes, industries agroalimentaires...)(Figure I-5).

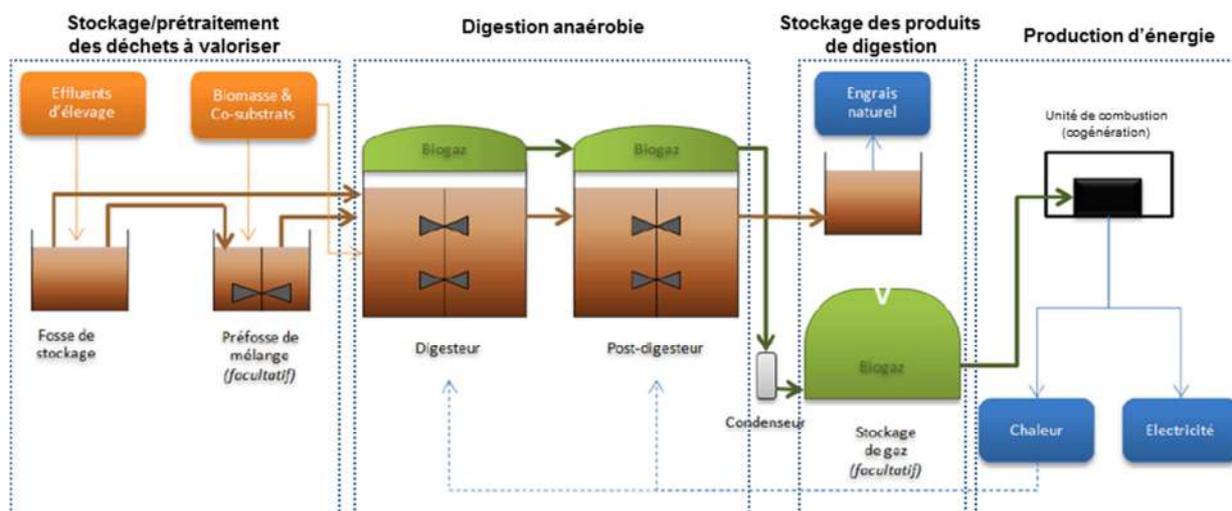


Figure I-5 : Schéma d'une installation industrielle de méthanisation (INERIS, 2011)

Le cœur de l'installation est le digesteur dans lequel a lieu la digestion anaérobie. Un post-digesteur peut également faire partie de l'installation, son rôle est de finaliser la production d'un biogaz de meilleure qualité. En amont du digesteur, on retrouve des structures de stockage et de prétraitement des déchets à valoriser (fosses de stockage et préfosse). Les déchets sont soit produits directement sur le site de méthanisation (installation de méthanisation à la ferme) soit acheminés depuis des producteurs extérieurs localisés à proximité du site. En sortie du digesteur, des structures

de stockage des produits de la digestion anaérobie (biogaz et digestat) ainsi qu'une unité de transformation du biogaz en énergie (électricité et chaleur) font partie intégrante de l'installation de méthanisation à l'échelle industrielle. L'énergie produite est directement utilisée pour le fonctionnement du digesteur et/ou redistribuée à des installations ou utilisateurs environnants.

1.4.2 Focus sur le « digesteur »

Les digesteurs industriels consistent en une structure hermétique maintenue aux conditions optimales (température, pH...) pour la croissance et l'activité de la flore microbienne de la digestion anaérobie. On distingue deux catégories de digestion anaérobie en fonction de la composition en matière sèche (MS) du déchet (Evans and Furlong, 2011; ADEME Bourgogne, 2013). On définit donc :

- La digestion par voie sèche pour les déchets dont la teneur en MS est supérieure à 15% par exemple les fumiers, les déchets de fruits et les légumes, les tontes, ou encore les déchets de céréales,
- La digestion par voie liquide pour les déchets dont la teneur en MS est inférieure à 15% par exemple les lisiers, les jus de méthanisation sèche, les boues de station d'épuration, les effluents agroindustriels...

Ces deux catégories de digestion ont donné lieu à l'élaboration de deux technologies de digesteurs différentes : celle en voie liquide et celle en voie sèche (Figure I-6).

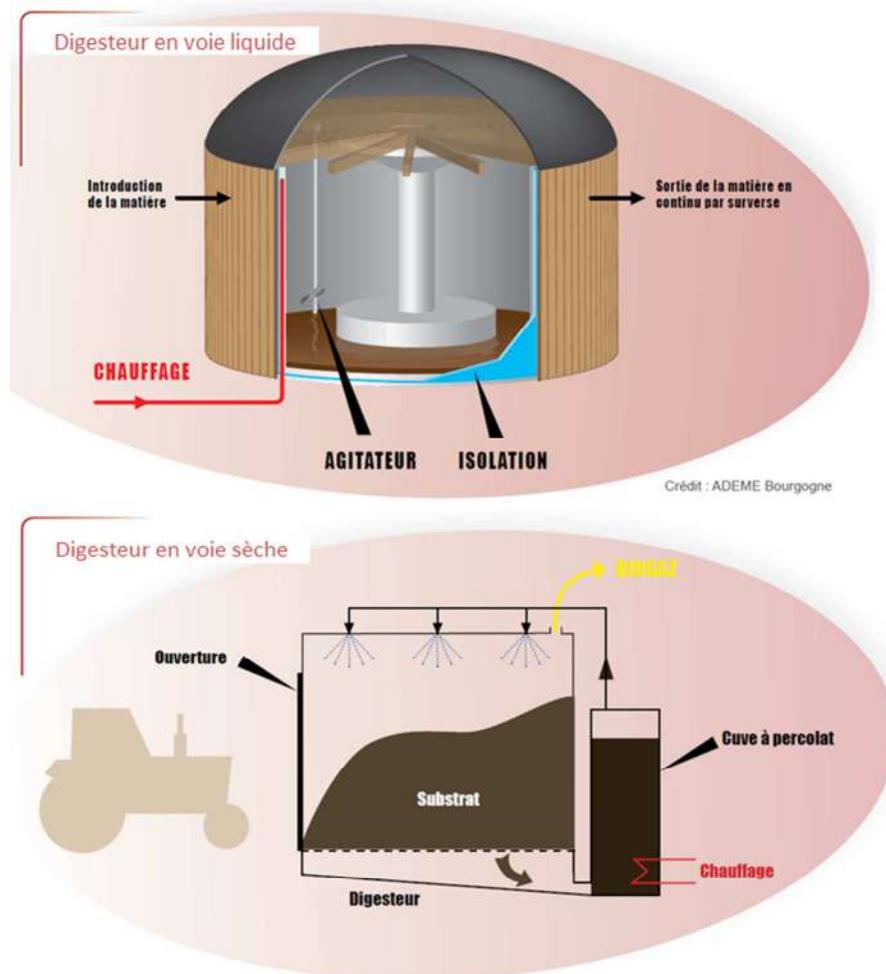


Figure I-6 : Technologies de digesteurs en voie liquide (haut) et en voie sèche (bas) (ADEME Bourgogne, 2013)

Le digesteur en voie liquide est généralement une cuve cylindrique fermée. Les déchets à l'intérieur sont brassés mécaniquement. Ce type de digesteur est approvisionné continuellement en déchet liquide et est très peu vidangé. Le digesteur en voie sèche est une enceinte rectangulaire, dite « en garage », capable d'accueillir des engins mécaniques agricoles dédiés à la manutention des déchets. Les digesteurs en voie sèche sont alimentés en déchet de manière discontinue par des engins agricoles.

Les digesteurs contiennent deux phases distinctes :

- La « phase hétérogène solide ou liquide » : la « phase liquide » pour les digesteurs liquides ou la « phase solide » pour les digesteurs en voie sèche, majoritairement constitués par le déchet organique à traiter. La phase liquide de la digestion liquide contient également des éléments solides sous forme de résidus présents initialement dans le déchet ou sous forme de digestat produit au cours de la digestion. De la même manière, la digestion en voie

sèche contient nécessairement une phase liquide sous forme d'eau, essentielle à l'activité microbienne. Cette phase liquide est très chargée en produits solubles issus de la digestion.

- La « phase homogène gazeuse » contient le biogaz produit.

1.4.3 Les intoxications des digesteurs en fonctionnement

Différents types d'intoxications biologiques inhibitrices de la digestion anaérobie menacent le bon fonctionnement des digesteurs (Chen et al., 2008; Yenigün and Demirel, 2013). Les principaux types d'intoxications sont : l'acidose, l'alcalose, les intoxications au sulfure d'hydrogène (H_2S), au dihydrogène (H_2) et à l'oxygène. Toutes ces intoxications aboutissent à la diminution radicale ou à l'arrêt de la production de biogaz ou bien à la production de biogaz de mauvaise qualité (composé de moins de 50% de méthane).

L'acidose se caractérise par la chute brutale du pH dans le digesteur, de sa valeur optimale comprise entre 7 et 8 à des valeurs pouvant atteindre 4. Elle est causée par l'introduction dans le digesteur d'une part trop importante de substrat fermentescible (Neves et al., 2004; Raposo et al., 2006; Rzsn et al., 2012). Cela engendre une forte activité d'hydrolyse et d'acidogénèse et donc l'accumulation des acides gras volatils (AGV). Cette accumulation d'AGV, en impactant le pH, engendre l'inhibition de l'activité des microorganismes acétogènes et méthanogènes. Hill et al. (1988a) ont prescrit une concentration totale maximale en AGV de 2000 mg.L^{-1} pour prévenir l'acidose (Hill and Holmberg, 1988a).

L'alcalose est l'intoxication par l'ammoniac. L'ammoniac est toxique pour les populations bactériennes acidogènes et acétogènes. L'apport d'un substrat trop riche en protéines est principalement à l'origine de l'alcalose. L'accumulation de produits de l'hydrolyse est caractéristique de ce type d'intoxication. L'alcalose se traduit généralement par une diminution du rendement de production et non par un arrêt complet du processus. Le caractère inhibiteur de l'ammoniac est attribué à l'ammoniac libre (NH_3) plutôt qu'à l'ion ammonium (NH_4^+) (Yenigün and Demirel, 2013). Dans la revue bibliographique de Yenigün et Demiral 2013, les auteurs ont rapporté des valeurs de concentration seuils inhibitrices très variables selon les substrats digérés allant de $1700\text{-}1800 \text{ mg.L}^{-1}$ à 11000 mg.L^{-1} (Yenigün and Demirel, 2013).

L'intoxication à l' H_2S provoque les mêmes conséquences que l'alcalose dans le digesteur. Dans la littérature, les concentrations tolérables en H_2S ne doivent pas dépasser 250 mg.L^{-1} (pH 6,4-7,2) ou 90 mg.L^{-1} (pH 7,8-8,0) (Chen et al., 2008). L' H_2S est produit par les bactéries sulfato-réductrices à partir de sulfates (SO_4^{2-}) présents initialement dans les déchets (Colleran et al., 1995) par les réactions I-4 et I-5.



Les bactéries sulfato-réductrices sont en compétition avec les microorganismes méthanogènes pour l'accès à l'hydrogène et à l'acide acétique (Figure I-7).

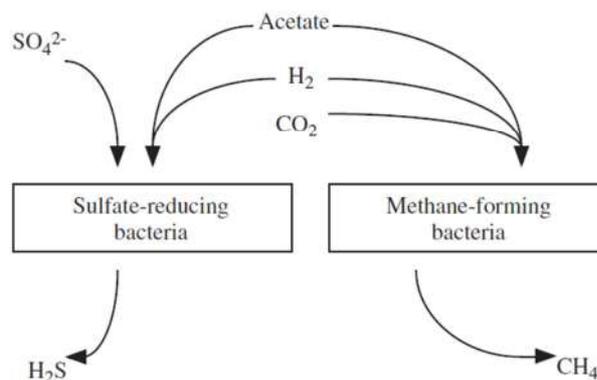


Figure I-7 : Compétition dans les digesteurs entre les bactéries sulfato-réductrices et les méthanogènes (Gerardi, 2003a)

Cette compétition est expliquée par les affinités de ces deux catégories de microorganismes pour les mêmes substrats. Ainsi, la teneur en sulfates est un indicateur de présence des bactéries sulfato-réductrices. Plus la concentration en sulfate est importante plus les bactéries sulfato-réductrices prennent le pas sur les méthanogènes. Ainsi, l'apport en sulfate dans les déchets à valoriser par digestion anaérobie doit être minimal pour favoriser la croissance des méthanogènes. C'est pourquoi des prétraitements en amont de la digestion pour les déchets enrichis en sulfates sont de plus en plus préconisés pour minimiser la quantité de sulfates entrants dans le digesteur. Ces prétraitements peuvent consister en une simple dilution des déchets, ou peuvent relever de procédés physico-chimiques (*stripping*²) ou encore impliquer des réactions chimiques (coagulation, oxydation, précipitation). Au final, l'hydrogène sulfuré est obligatoirement éliminé du biogaz produit dans les installations à cause de son caractère nocif pour l'homme et corrosif pour les matériaux.

L'intoxication à l' H_2 est due au caractère thermodynamiquement défavorable de la réaction d'acétogénèse. Cette réaction est seulement possible si la pression partielle en H_2 est maintenue en dessous de 10^{-3} atmosphère. Une consommation efficace de l' H_2 par les microorganismes méthanogènes hydrogénotrophes et homo-acétogènes permet le maintien de cette pression partielle

² *Stripping* : opération pour laquelle un soluté gazeux est chassé de l'eau par l'action d'un autre gaz appelé gaz laveur et dont le rôle est de provoquer dans la phase gazeuse une chute de la pression partielle du constituant à éliminer et d'entraîner ainsi son dégazage

en H₂ en deçà de 10⁻³ atmosphère. Si la pression en H₂ augmente suite à un défaut de la consommation de l'H₂ par les méthanogènes, la réaction d'acétogénèse est inhibée.

Enfin, l'intoxication à l'oxygène inhibe toutes les étapes de la digestion anaérobie à l'exception de l'hydrolyse. L'accumulation des produits de l'hydrolyse et l'arrêt de la production du CH₄ sont les indicateurs de cette intoxication. Les conditions anaérobies sont essentielles dans le digesteur, toute entrée d'air doit être évitée.

Les nombreuses intoxications répertoriées témoignent de la difficulté de maintenir les digesteurs en bon état de fonctionnement. Une surveillance particulière doit être opérée pour prévenir ces intoxications et maintenir un bon rendement et une bonne qualité de biogaz.

Cette étude se focalise sur la détérioration du béton dans la partie basse du digesteur soit suite à son exposition à la phase liquide ou solide des déchets en cours de digestion anaérobie. Dans le point suivant, la description des compositions microbiennes responsables de la dégradation de la matière organique et chimique des déchets en cours de méthanisation fait l'inventaire des composés agressifs présents dans cette phase.

2 FOCUS SUR LA COMPOSITION MICROBIENNE ET CHIMIQUE DANS LA PHASE SOLIDE OU LIQUIDE DES DECHETS

La partie supérieure du digesteur contient le biogaz (§ 1.2). Notre intérêt se porte ici sur la phase hétérogène qui contient les déchets puisque cette phase, solide ou liquide selon le type de digesteur, est chargée en espèces chimiques susceptibles de dégrader le matériau de construction du digesteur.

Étant donné la grande variabilité des substrats entrant dans les digesteurs, la composition de cette phase reste complexe et changeante. Cette partie a pour objectif d'apporter de l'information sur la flore microbienne et les composés chimiques systématiquement et majoritairement retrouvés dans la phase liquide au cours de la fermentation de substrats en digestion anaérobie de substrats organiques. Les conditions environnementales essentielles au bon fonctionnement du digesteur sont également décrites.

2.1 CARACTERISTIQUES ET MODES DE VIE DE LA FLORE MICROBIENNE AU COURS DE LA DIGESTION ANAEROBIE

La flore microbienne qui intervient dans les différentes étapes de la digestion anaérobie appartient à différents groupes microbiens responsables de la dégradation de la matière organique : les bactéries hydrolytiques, les bactéries acétogènes productrices d'hydrogènes (OHPA), les homo-

acétogènes, les méthanogènes acétoclastiques et hydrogénotrophes. Ces microorganismes sont procaryotes³ et font partie de deux domaines taxonomiques distincts : les bactéries et les archées. Seuls les méthanogènes font partie du domaine des archées.

Les microorganismes procaryotes présentent de nombreuses morphologies distinctes dont les principales sont présentées dans la Figure I-8 .

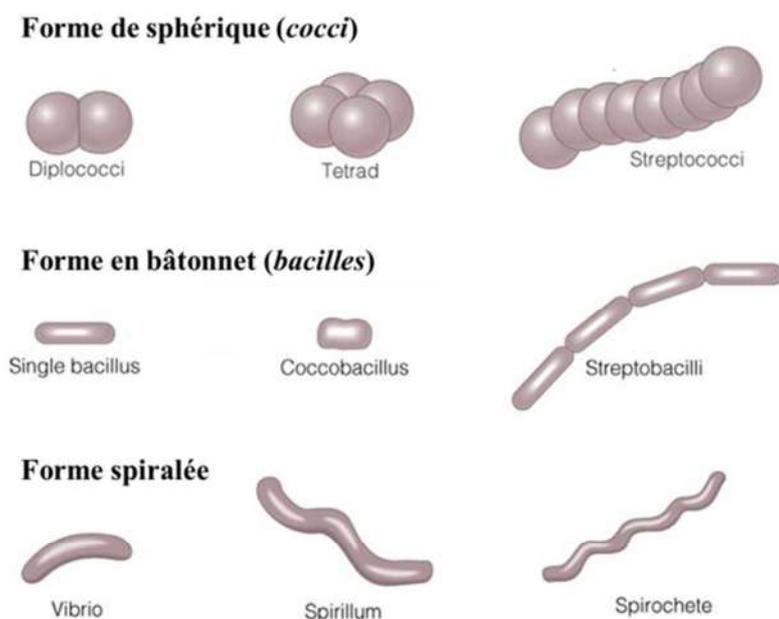


Figure I-8 : Représentations schématiques des trois formes principales des procaryotes

Les procaryotes ont différentes formes caractéristiques, les trois principales étant : les formes sphériques (cocci), les formes cylindriques ou en bâtonnets (bacilles) et les formes spiralées (vibrio, spirilles, spirochète). Elles sont parfois regroupées entre elles selon différents arrangements comme des paires (diplocoque), des amas ou "grappes de raisin" (tétrade) et des chaînettes (streptocoques, streptobacilli).

Les microorganismes présents au cours de la digestion anaérobie sont classés selon leurs participations aux étapes réactionnelles de la digestion (hydrolyse, acidogénèse, acétogénèse et méthanogénèse) et leurs sensibilités à différents composés, les substrats qu'ils consomment ou encore les métabolites produits (Tableau I-1).

³ Procaryote : les procaryotes sont des êtres unicellulaires, dépourvus de noyau et bordés d'une membrane.

Chapitre I : Etude bibliographique

Tableau I-1 : Classification spécifique des microorganismes de la digestion anaérobie (McCarty, 1964; Gerardi, 2003a; Prescott et al., 2010; Evans and Furlong, 2011)

	Microorganismes				
	Bactéries hydrolytiques	Bactéries acétogènes		Méthanogènes	
		Productrices d'hydrogènes (OHPA)	Homo-acétogènes	Acétoclastiques	Hydrogéntrophes
Étapes de la digestion	Hydrolyse, acidogénèse, acétogénèse	Acétogénèse	Méthanogénèse		
Robustesse	Résistantes	Fragiles			
pH optimal	4,5 - 6,3	6,8 – 7,5	7,8-8,2		
Temps de division	Quelques heures	1 – 4 jours	5 – 15 jours		
Sensibilité à O ₂	Tolérantes	Sensibles			
Autres sensibilités	H ₂ S, NH ₃ , sels	H ₂ en excès, H ₂ S, NH ₃ , variations de température		Variations de pH et température	
Substrats	Polymères organiques	Butyrate, propionate, lactate, succinate, éthanol	H ₂ et CO ₂	Acide acétique	H ₂ et CO ₂
Métabolites	Acétate, butyrate, propionate, lactate, succinate, éthanol, H ₂ , CO ₂ , NH ₃	Acétate, H ₂ , CO ₂	Acide acétique	CH ₄ , CO ₂	CH ₄
Domaines taxonomiques	<i>Bactérie</i>			<i>Archée</i>	
Genres et espèces taxonomiques (Embranchement)	<i>Clostridium</i> (Firmicutes), <i>Peptococcus</i> (Firmicutes), <i>Bacteroides</i> (Bacteroidetes), <i>Peptostreptococcus</i> (Firmicutes), <i>Eubacterium</i> , <i>Lactobacillus</i> (Firmicutes), <i>Enterobacter</i> (Proteobacteria)	<i>Syntrophomonas wolfei</i> (Firmicutes), <i>Syntrophobacter wolinii</i> (Proteobacteria), <i>Syntrophomonas sapovorans</i> (Firmicutes), <i>Syntrophospora bryantii</i> (Firmicutes)	<i>Clostridium aceticum</i> , <i>Acetobacterium woodii</i> (Firmicutes)	<i>Methanosaeta</i> , <i>Methanosarcina</i>	<i>Methanothrix</i> , <i>Methanobrevibacter</i> , <i>Methanomicrobium</i> , <i>Methanobrevibacterium</i> , <i>Methanogenium</i> , <i>Methanobacterium</i> , <i>Methanococcus</i> , <i>Methanospirillum</i>

Plusieurs catégories de microorganismes de la méthanisation sont dites « fragiles » à cause de plages étroites de pH optimaux, de temps de division longs et de sensibilités à divers composés. Ces fragilités sont prises en compte dans les conditions opératoires des digesteurs pour garantir la pérennité de la génération du biogaz. Dans la digestion anaérobie, les microorganismes les plus fragiles sont les méthanogènes. Les conditions environnementales opérées au sein du digesteur nécessitent de limiter les entrées d'oxygène dans la cuve ou encore de contrôler strictement le pH (§ 2.3.2). Lorsque le contrôle est négligé, le processus complet est défaillant (§ 1.4.3).

Le Tableau I-1 souligne le syntrophisme existant entre les groupes microbiens puisque les métabolites des uns sont les substrats des autres (Schink and Stams, 2013). En particulier, les acétogènes métabolisent les substrats nécessaires aux méthanogènes (acétate, H₂ et CO₂) pour produire le méthane (CH₄). Ces relations syntrophiques sont favorisées par un mode de vie communautaire en biofilm (Pelmont, 2005). En laboratoire, le mode de vie en biofilm améliore les performances du procédé de digestion en bioréacteur (Ahring, 2003; Langer et al., 2014). L'effet positif des biofilms vient de la densité et de la proximité microbienne au sein du biofilm. Les travaux de Langer et al. (2014) montrent des taux de production de biogaz largement améliorés par l'augmentation du taux de recouvrement de biofilm et du nombre de cellules par volume de biofilm sur des supports en polypropylène. L'introduction de supports solides de biofilm (par exemple sous forme de paille) dans des réacteurs de digestion anaérobie ou des digesteurs augmente la productivité en biogaz (Andersson and Björnsson, 2002; Bengelsdorf et al., 2015). Enfin, le Tableau I-1 donne les principaux genres et espèces des groupes microbiens identifiés dans la flore microbienne d'écosystème de digestion anaérobie. Cette flore microbienne est composée de bactéries et d'archées. Le principal phylum bactérien représenté est celui des *Firmicutes* avec par exemple les genres *Clostridium* et *Peptococcus*. Les phyla *Bacteroidetes* et *Proteobacteria* sont aussi largement représentées dans la flore bactérienne de la digestion anaérobie avec notamment les genres *Bacteroides* et *Enterobacter*.

2.2 COMPOSITION CHIMIQUE DE LA PHASE LIQUIDE DES BIODECHETS EN COURS DE DIGESTION ANAEROBIE (FOCUS SUR LES DIGESTEURS EN VOIE LIQUIDE)

2.2.1 Composition en acides gras volatils (AGV)

L'acide acétique est le principal précurseur du méthane dans la digestion anaérobie (Gerardi, 2003a). Les acides propioniques et butyriques sont également des AGV produits majoritairement au cours de la digestion (Jeris and McCarty, 1965; Breure and Andel, 1984; Cohen et al., 1979; Chen and

Chapitre I : Etude bibliographique

Hashimoto, 1996). Les acides formiques, valériques, lactiques, isobutyriques et isovalérique sont présents en plus faibles quantités (McCarty, 1964). Comme dit précédemment, pour prévenir l'acidose, Hill et Holmberg (1988) recommandent de ne pas excéder une concentration totale maximale de 2000 mg.L⁻¹ en AGV et de 15 mg.L⁻¹ en acides à longues chaînes carbonées (acides valériques, lactiques, isobutyriques et isovalérique).

Le Tableau I-2 donne les concentrations maximales en acides organiques relevées dans la littérature lors de la digestion anaérobie de différents déchets organiques et de biodéchets industriels ou synthétiques.

Chapitre I : Etude bibliographique

Tableau I-2 : Concentrations maximales en mg.L⁻¹ (mmol.L⁻¹) en acides organiques relevées pendant la digestion anaérobie des substrats renseignés (n.r. : non renseigné) (Breure and Andel, 1984; Cohen et al., 1979; Hill and Holmberg, 1988b; Wang et al., 1999; Lata et al., 2002)

Substrat	Acides organiques								Références
	Acétique	Propionique	Butyrique	Formiquee	Valérique	Lactique	Iso-butyrique	Iso-valérique	
Glucose à 1%	1054 (17,55)	95 (1,28)	5673 (64,39)	261 (5,67)	n.r.	20 (0,22)	n.r.	n.r.	Cohen et al. (1979)
Gélatine	2074 (34,5)	358 (4,83)	99 (1,12)	n.r	437 (4,28)	n.r.	64 (0,73)	121 (1,18)	Breure et al. (1984)
Effluents de porc	990 (16,4)	1954 (26,38)	516 (5,86)		456 (4,46)		143 (1,62)	259 (2,54)	Hill et al. (1988)
Légumes	4000 (66.61)	1500 (20,25)	3500 (39,72)	n.r.	70 (0,69)	n.r.	100 (1,13)	n.r.	Lata et al. (2002)
Thé	4000 (66.61)	500 (6,75)	n.r	n.r.	n.r.	n.r.	1000 (11,35)	200 (1.96)	
Mélanges éthanol + acides acétiques/ propioniques/ butyriques	4125 (68.69)	2856 (38,55)	3456 (39,22)	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	Wang et al. (2009)
	1600 (26.6)	300 (4,05)	1800 (20,43)	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	

Le Tableau I-2 met en évidence la présence majoritaire des acides acétiques, propioniques et butyriques. Il illustre aussi l'hétérogénéité des compositions en AGV selon les substrats digérés. Il montre aussi que les recommandations de Hill et al. (1988) sont trop restrictives puisque les concentrations au cours de la fermentation excèdent bien souvent 2000 mg.L^{-1} . Par exemple, Lata et al. (2002) ont relevé des concentrations en acide acétique allant jusqu'à 4000 mg.L^{-1} lors de la digestion de légumes ou de thé dans des digesteurs industriels (Lata et al., 2002).

2.2.2 Présence d'ammoniac et d'ammonium

L'ammoniac est présent sous forme d'ammoniac libre (NH_3) mais principalement sous forme d'ion ammonium (NH_4^+) ($\text{pKa}(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,25$) d'après les conditions de pH neutres de la phase liquide du digesteur (Chen et al., 2008; Yenigün and Demirel, 2013). La littérature préconise des concentrations en ammoniac entre 50 et 200 mg.L^{-1} dans la phase liquide pour assurer le bon fonctionnement du procédé de digestion anaérobie sans causer d'intoxication de la flore microbienne par l'ammoniac libre (McCarty, 1964). Or, plusieurs études ont pourtant montré des concentrations bien plus importantes par exemple celle de Karakashev et al. qui ont relevé de 3000 mg.L^{-1} à 6000 mg.L^{-1} dans la phase liquide de digesteurs industriels en parfait fonctionnement (Karakashev et al., 2005).

2.2.3 Présence de CO_2 dissous

Dans la phase liquide à pH neutre, le CO_2 dissous désigné sous le terme d'alcalinité (sous forme de bicarbonate (HCO_3^-) au pH de la méthanisation) est mesuré pour contrôler le bon fonctionnement du procédé de digestion (Jenkins et al., 1991; Lahav and Morgan, 2004). Les bicarbonates permettent de maintenir le pH neutre contrairement aux AGV qui eux ont plutôt tendance à acidifier. La concentration en bicarbonate varie entre 2000 à 5000 mg.L^{-1} dans un digesteur en activité (Jenkins et al., 1983).

2.2.4 Autres composés chimiques

Les déchets organiques utilisés comme substrat de la digestion anaérobie sont également susceptibles d'apporter d'autres composés chimiques responsables de la détérioration du béton. On peut citer les chlorures principalement présents dans les effluents industriels agroalimentaires ou encore dans des déchets provenant de la mer (algues) et aussi les sulfates présents dans les eaux usées. Mais, ces composés ne font pas partie des métabolites produits au cours du procédé de digestion anaérobie. Leur présence est ainsi le résultat d'un apport extérieur.

2.3 PARAMETRES ENVIRONNEMENTAUX APPLIQUES AUX DIGESTEURS

2.3.1 Conditions de température

La sensibilité des populations méthanogènes aux variations de température entraîne une importante dépendance du procédé de digestion anaérobie aux conditions de température. Les méthanogènes sont actifs dans les trois plages de températures suivantes : cryophile (< 20°C), mésophile (20 - 45°C) et thermophile (> 45°C). Chaque plage de température montre un optimum de croissance entre 5 et 15°C pour les conditions psychrophiles, de 35 à 40°C pour les conditions mésophiles et environ 55°C pour les conditions thermophiles (Lettinga et al., 2001). En dehors de ces optimums de température de croissance, le taux de croissance des méthanogènes est plus faible. Il est recommandé de maintenir les conditions de température constantes dans les digesteurs. Les variations de température ne doivent pas excéder 2°C pour un traitement efficace des déchets et une production optimale en biogaz. En illustration pour une flore adaptée à travailler à 35°C, on voit qu'une chute brutale de la température à 28°C entraîne une perte de plus de 50% de la production de biogaz (Figure I-9).

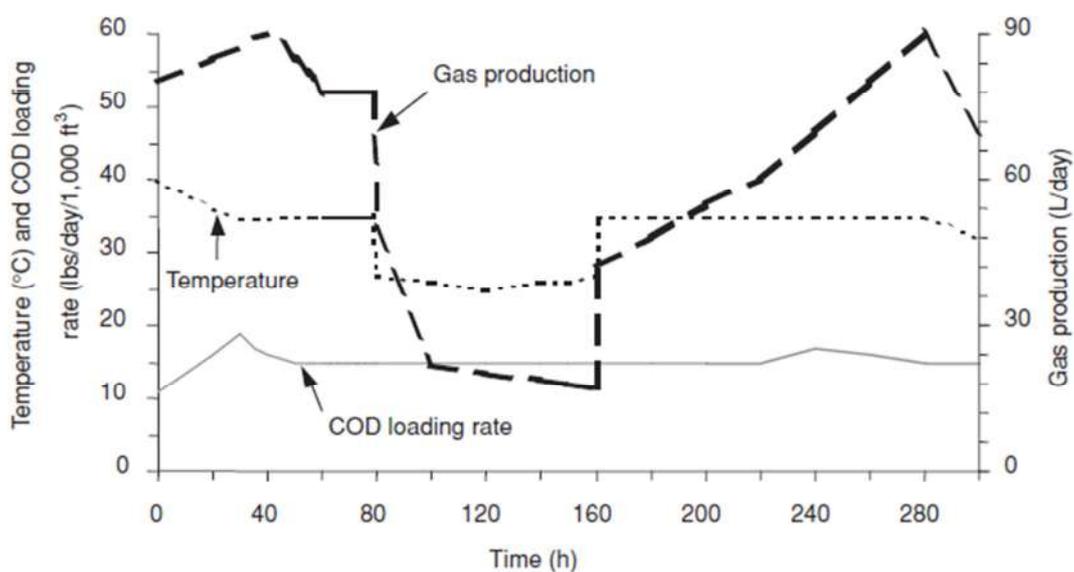


Figure I-9 : Effet d'un changement de température sur la production du biogaz (Speece, 1983)

Les conditions mésophiles, c'est-à-dire 20-45°C, minimisent l'autoconsommation et assurent des performances de production intéressantes. En effet, seule une faible quantité du biogaz est réutilisée pour chauffer le digesteur. Elles sont donc majoritairement retenues pour les installations industrielles. Un optimum de 35°C offre une production énergétique maximale une fois le digesteur autoalimenté (McCarty, 1964; Chynoweth and Pullammanappallil, 1996; Espinoza-Escalante et al., 2009).

2.3.2 Conditions de pH et alcalinité

De légères variations de pH suffisent à affecter les performances du procédé de digestion anaérobie. Ces perturbations sont liées à la sensibilité des populations microbiennes du procédé au pH. Comme vu précédemment, le groupe spécifique des méthanogènes est le plus sensible aux variations de pH. Des conditions de pH entre 6,8 à 7,4 semblent donc optimales à l'ensemble des groupes microbiens de la digestion anaérobie. L'accumulation d'AGV dans le milieu occasionne la chute du pH. En cas d'acidification, le métabolisme des méthanogènes est sévèrement limité. Un temps d'acclimatation leur est nécessaire pour produire à nouveau du méthane lorsque le pH est rétabli dans une zone proche de la neutralité (Figure I-13).

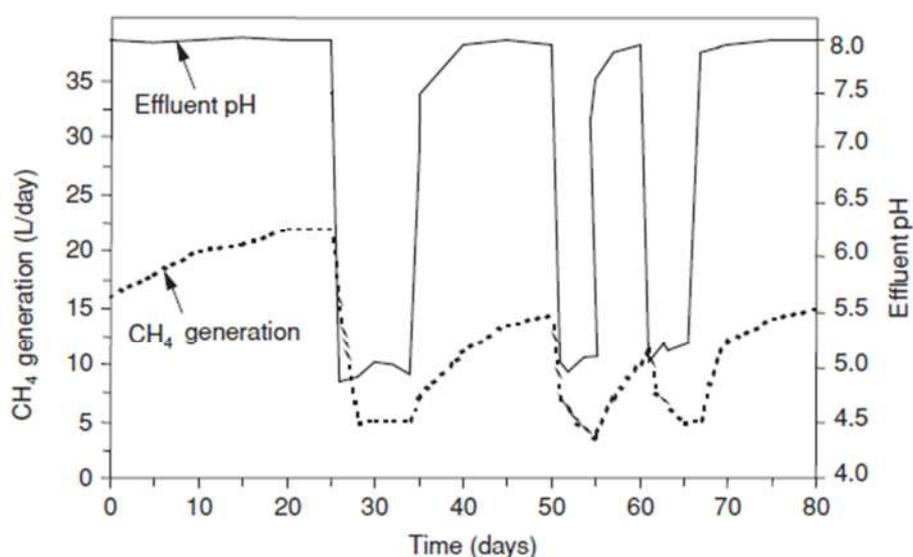


Figure I-10 : Influence du pH sur la production de méthane en digestion anaérobie (Speece, 1996)

La production de méthane est possible à pH acide mais occasionne une baisse sensible de productivité (seulement 25% de la production à pH neutre). La capacité du milieu à tamponner le pH est liée à son alcalinité (concentrations d'ions bicarbonate, carbonate et d'hydroxyde, exprimée en concentration équivalente de CaCO_3). L'alcalinité contrebalance l'acidité apportée par la production d'AGV au sein du procédé pour conserver les conditions de pH neutre optimales. Cette alcalinité peut être produite lors de la dégradation du déchet lui-même comme pour les déchets riches en protéines. La dégradation de ces déchets produit en effet de l'ammoniac qui en réaction avec l'eau et le CO_2 produisent du bicarbonate d'ammonium. Les déchets enrichis en sulfates/soufre vont également produire des bicarbonates responsables de l'alcalinité lors de la réduction des sulfates. Pour certains déchets, l'ajout de bicarbonate de sodium, de carbonate de sodium, d'hydroxyde d'ammonium ou encore de chaux est nécessaire pour maintenir l'alcalinité du milieu.

L'accumulation d'AGV dans le digesteur est ainsi neutralisée par l'alcalinité présente dans le réacteur pour maintenir un pH stable selon la réaction I-6.



Aux pH neutres de la digestion anaérobie, l'alcalinité est principalement représentée par la concentration en bicarbonate (Figure I-11). À partir de 10% de CO₂ dans le biogaz, une alcalinité de 250 mg.L⁻¹ exprimée en CaCO₃ suffit à maintenir le pH aux conditions favorables d'après l'abaque présenté sur la Figure I-11. Le CO₂ dans le biogaz peut excéder 30% ce qui entraîne une concentration en CaCO₃ de 1000 mg.L⁻¹ en solution maintenant alors le pH autour de 6,8 dans le milieu de la méthanisation. L'alcalinité dans le digesteur varie normalement entre 1000 et 5000 mg.L⁻¹ en fonction de la teneur en CO₂ dans le biogaz.

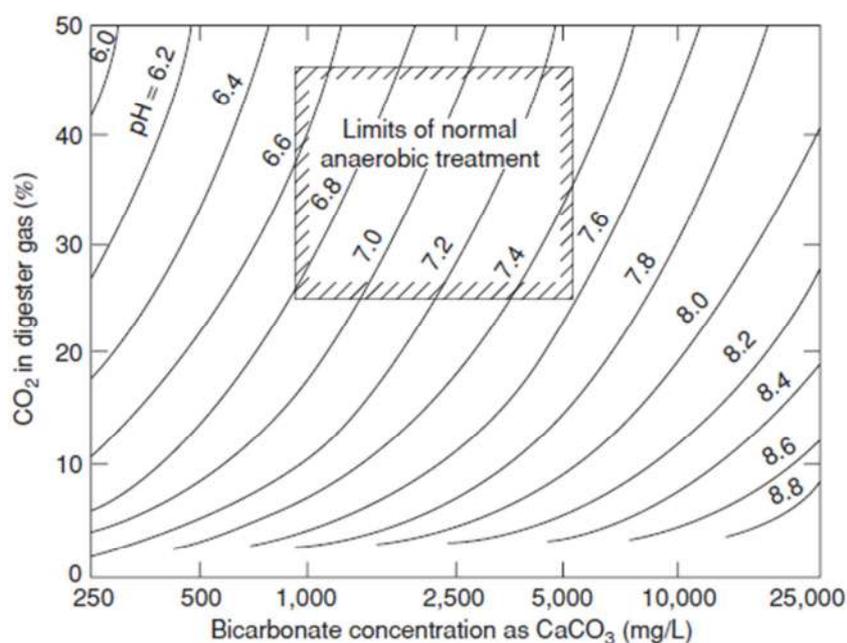


Figure I-11 : Relation entre le pH, les bicarbonates (CaCO₃) et le CO₂ dans la phase gazeuse (Sawyer et al., 2002)

2.3.3 Conditions anaérobies

Le groupe microbien constitué par les espèces méthanogènes, est complètement intolérant à l'oxygène. Des conditions anaérobies sont donc obligatoires dans les digesteurs pour prévenir cette intoxication (§ 2.2.1). Les cinétiques d'intoxication varient selon les espèces. À titre d'exemple, l'étude de Kiener et Leisinger (1983) a montré que la vitalité des espèces méthanogènes *Methanobacterium thermoautotrophicum*, *Methanobrevibacter arboriphilus* et *Methanosarcina barkeri* diminue après 30h d'exposition à l'oxygène. Dans cette même étude, il a été observé que 10h d'exposition à l'oxygène

suffisaient à occasionner la mort de 99% des cellules pour les espèces méthanogènes : *Methanococcus voltae* et *Methanococcus vannielii*.

2.3.4 Conditions hydrodynamiques

L'agitation augmente les performances du procédé de digestion anaérobie par l'homogénéisation de la distribution des microorganismes, des substrats, des nutriments, des conditions de pH ou encore des conditions de températures (Pinho et al., 2004). Elle empêche la stratification des composés et des conditions environnementales dans le digesteur. On retient également l'importance de l'homogénéisation notamment pour faciliter les relations syntrophiques entre les groupes microbiens. Les risques d'intoxication localisée sont également réduits par la dispersion et la dilution des éléments toxiques dans le digesteur.

L'agitation est généralement opérée dans les digesteurs en voie liquide par des systèmes mécaniques (par exemple des pales) ou par recirculation des gaz. Les pales mécaniques sont plus largement utilisées dans les systèmes industriels. Mais, ce système souffre souvent de l'encrassement causé par les éléments solides présents dans les déchets (Gerardi, 2003b).

CONCLUSION(S)

La digestion anaérobie est une succession d'étapes de dégradation de la matière organique complexe (hydrolyse, acidogénèse, acétogénèse et méthanogénèse) par l'intermédiaire de microorganismes spécifiques. Le produit principal de la digestion anaérobie est un mélange gazeux, le biogaz, composé principalement de CH_4 (50 à 70%) et de CO_2 (30 à 50%) et en moindre mesure d'ammoniac, d' H_2S ... La méthanisation à l'échelle industrielle de déchets organiques ou de biodéchets se fait dans un digesteur. Le digesteur, qui est un bioréacteur fermé, contient une phase gazeuse, le biogaz, et une phase solide et liquide riche en déchets, en microorganismes et en métabolites microbiens.

La phase gazeuse a une composition peu variable et bien caractérisée contenant deux espèces connues dans la littérature comme agressives pour le béton, le CO_2 et l' H_2S . L'intoxication du procédé de digestion par des composés soufrés engendre l'augmentation de la concentration en H_2S . Mais, les sulfates tendent à être éliminés en amont pour éviter la mise en défaut du procédé et minimiser la présence d' H_2S toxique dans le biogaz. La composition de la phase liquide est beaucoup plus complexe. Sa composition est variable selon les déchets digérés. Elle contient également les populations microbiennes nécessaires à la méthanisation. Cette flore microbienne de la digestion anaérobie constituée de bactéries et d'archées est abondante, diversifiée mais elle est fragile. Les microorganismes en jeu métabolisent principalement des acides gras volatils, du NH_4^+ et du CO_2 connus dans la littérature pour avoir des effets néfastes sur les matériaux cimentaires. Un mode de vie communautaire en biofilms amplifie les interactions microbiennes et les performances globales du procédé.

L'analyse fine des travaux sur la caractérisation des mix de déchets en cours de digestion anaérobie nous a permis de définir les concentrations maximales en composés agressifs susceptibles d'être retrouvées dans les milieux liquides d'une part et dans la phase gazeuse d'autre part (Figure I-12).

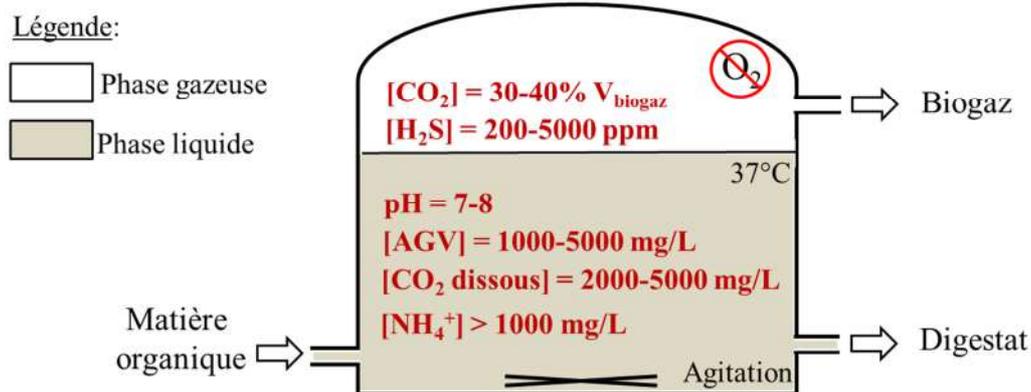


Figure I-12 : Bilan des conditions environnementales et des concentrations en composés chimiques agressifs pour le béton dans les phases liquides et gazeuses du digesteur anaérobie

La phase liquide des déchets en digestion est principalement composée des acides acétiques, propioniques et butyriques ; d'ammoniac et aussi de CO_2 dissous sous forme de bicarbonates. La composition chimique notamment celle en acides organiques est très influencée par la diversité des substrats introduits dans les digesteurs selon les gisements de déchets disponibles. Les concentrations renseignées dans la Figure I-12 sont valables pour des digesteurs en bon état de marche. La plupart des défauts de fonctionnement du procédé de digestion anaérobie provoquent une accumulation importante en AGV.

PARTIE 2 - LES BETONS DANS LA FILIERE DE METHANISATION

INTRODUCTION

Les digesteurs sont principalement construits en béton en France et dans le monde. Le béton est un matériau durci fabriqué à partir de ciment ou de liant, d'eau et de granulats. Il est majoritairement associé à l'acier pour obtenir un matériau de construction composite appelé le « béton armé ». Le béton armé associe ainsi les performances mécaniques de compression du béton et de traction de l'acier.

Une grande variété de bétons peut être utilisée dans les constructions grâce à une large gamme de ciments présents sur le marché. Cette seconde partie bibliographique commence par définir les différents ciments ainsi que leurs produits de réactions avec l'eau qui constituent la matrice cimentaire du béton. Enfin, les prescriptions normatives de compositions des bétons pour les ouvrages sont détaillées.

Notre étude se focalise sur le béton exposé à la phase liquide ou solide (selon les digesteurs) des déchets en cours de digestion anaérobie. Cette phase liquide contient une flore microbienne abondante productrice de métabolites microbiens agressifs. C'est donc l'activité biologique au sein du digesteur qui occasionne de détérioration du béton d'où l'utilisation de la dénomination « biodétérioration » des bétons. Ici, la biodétérioration des bétons spécifique au secteur de la méthanisation est abordée avec les impacts sur le béton (i) des métabolites microbiens de la digestion anaérobie ainsi que ceux (ii) des microorganismes dans les milieux biologiques réels et sous forme de biofilm en tant qu'organisation microbienne préférentielle. Enfin, la durabilité des matériaux cimentaires vis-à-vis des phénomènes de biodétérioration est également abordée.

1 BETONS ET MATERIAUX CIMENTAIRES

En France, le béton représente plus de 30 millions de m³ produits par an et un marché de plus de 3 milliards d'euros (chiffre de 2014 d'UNICEM). Le béton est utilisé depuis le début du XX^e siècle. En plus de ses performances mécaniques, le béton est aussi connu pour sa durabilité lui permettant d'être recommandé pour des durées de vie d'ouvrage importantes dans de nombreux types d'environnements (ouvrages enterrés, maritimes, industriels, agricoles...). C'est spécifiquement la durabilité du béton qui est au centre de ce travail de thèse.

Le béton est le résultat du mélange à minima de ciment, d'eau et de granulats de différentes granulométries (sables 0/4 mm, graviers 4/12 mm...). Les bétons peuvent également contenir des additions minérales (filler calcaire, laitier de haut-fourneau, cendre volante...). Ces additions permettent d'économiser la matière première qui est le clinker, de limiter l'empreinte écologique de la fabrication du béton et encore d'améliorer certaines performances à l'état frais ou durci du béton. Les bétons sont susceptibles de contenir des adjuvants. Ces adjuvants sont des produits incorporés au moment du malaxage du béton à un dosage inférieur ou égal à 5% en masse de la teneur en ciment du béton, pour modifier les propriétés du mélange à l'état frais et/ou à l'état durci.

Le ciment est un « liant hydraulique » c'est-à-dire qu'il fait prise et durcit en présence d'eau pour former la pâte de ciment qui conserve sa résistance et sa stabilité dans le temps. La pâte de ciment lie les granulats entre eux pour former le béton. Le matériau obtenu avec du ciment, de l'eau et du sable (0/4mm d'après la NF XP18-545) comme seul granulat est appelé un mortier.

L'ensemble des réactions physico-chimiques entre les composés du ciment et l'eau est appelé l'« hydratation » du ciment. Le béton durci tel qu'il est connu est obtenu grâce aux propriétés hydrauliques du ciment.

Le béton durci est un matériau multiphasique, constitué de granulats, de la pâte de ciment appelée également « matrice cimentaire » et de vides ou pores. La Figure I-13 illustre la nature hétérogène de la matrice cimentaire entre les granulats du béton (Taylor, 1997a). Cette hétérogénéité est liée à la diversité et à la variabilité des cinétiques de réactions d'hydratation des différentes phases cimentaires. La matrice cimentaire est donc composée de résidus anhydres du ciment et de composés hydratés appelés respectivement les anhydres et les hydrates. Les réactions d'hydratation étant prolongées dans le temps, ces deux phases coexistent même plusieurs années après la fabrication du béton.

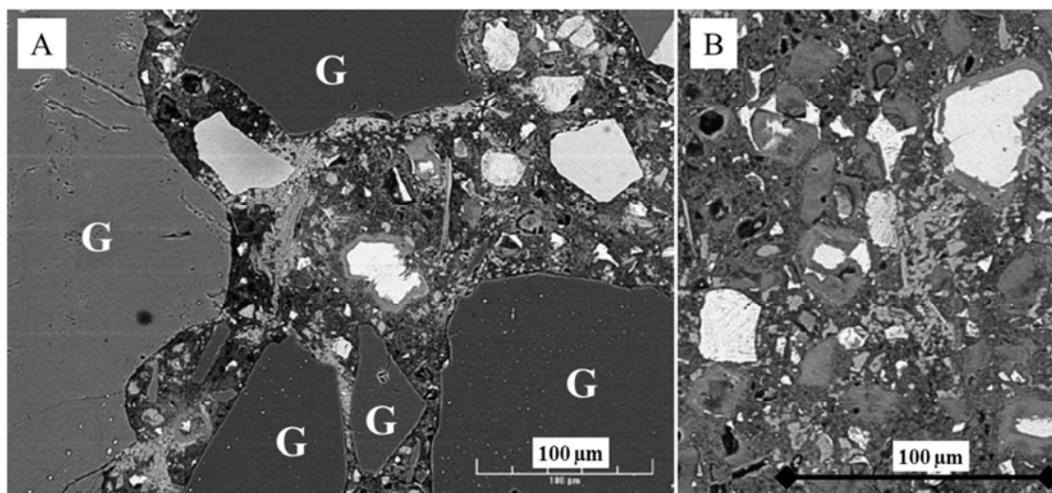


Figure I-13 : Observations au MEB (électrons rétrodiffusés) d'échantillons de béton. A : « G » pour granulats, entre ces granulats apparaît la matrice cimentaire hétérogène. B : zoom sur la matrice cimentaire hétérogène (Scrivener, 2004)

La matrice cimentaire du béton est particulièrement sensible aux composés chimiques présents dans les digesteurs (Escadeillas and Hornain, 2008; Bertron and Duchesne, 2013; Escadeillas, 2013).

Cette partie décrit spécifiquement les différents constituants de la matrice cimentaire avec en premier les constituants anhydres des ciments courants. Les laitiers de haut-fourneau en tant qu'addition minérale substituée au clinker dans certains ciments courants dont la durabilité face aux attaques acides est mise en avant dans la littérature (Cyr, 2013) sont spécifiquement définis. Une fois les composants des ciments courants définis, cette partie donne leur composition et leur nomenclature normalisées. En complément des ciments courants, les ciments d'aluminates de calcium en tant que ciment alternatif performant en termes de durabilité face aux environnements chimiques et biologiques dans la littérature sont ensuite décrits (Scrivener et al., 1999). Cette partie poursuit la description des composés de la matrice cimentaire avec cette fois-ci les constituants hydratés de la matrice produits lors des réactions d'hydratation des anhydres. La matrice cimentaire est aussi parcourue d'un réseau poreux en tant que siège de la pénétration des agents agressifs au sein du matériau. Les caractéristiques physiques décrivant l'aptitude du matériau à résister à la pénétration d'agents sont aussi présentées.

Enfin, cette partie se termine par les prescriptions et les recommandations normatives actuelles en termes de compositions de béton pour les digesteurs en France.

1.1 CONSTITUANTS DE LA MATRICE CIMENTAIRE

La chimie des ciments étant une chimie des oxydes, la notation cimentière présentée au Tableau I-3 est utilisée dans la suite du manuscrit.

Tableau I-3 : Notation cimentaire des oxydes présents dans les matériaux cimentaires

Oxydes	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	H ₂ O	SO ₃
Notation cimentaire	C	S	A	F	N	K	M	H	\bar{S}

1.1.1 Composés anhydres de la matrice cimentaire et leur hydratation

1.1.1.1 Ciments courants

Les ciments courants sont composés de clinker Portland, de gypse et d'additions minérales (laitiers de haut-fourneau, cendres volantes...) selon les proportions et spécifications de la norme NF EN 197-1.

Clinker Portland

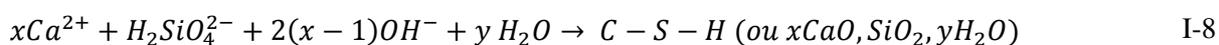
Le clinker Portland est le produit de la réaction de la cuisson à plus de 1400°C d'un mélange d'argile et de calcaire broyé et homogénéisé. Cette réaction est encore connue pour sa contribution à l'émission de gaz à effet de serre, 1 kg de clinker produit par clinkérisation émet environ 1 kg de CO₂ dans l'atmosphère.

Elle produit les principaux composés anhydres du clinker Portland :

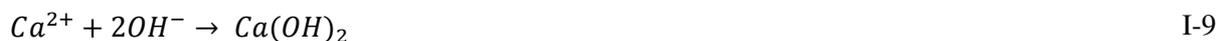
- le silicate tricalcique ou alite (Ca₃SiO₅), C₃S en écriture cimentaire (environ 60% du clinker)
- le silicate dicalcique ou belite (Ca₂SiO₄), C₂S en écriture cimentaire (environ 20% du clinker)
- l'aluminate tricalcique (Ca₃Al₂O₆), C₃A en écriture cimentaire (environ 10 % du clinker)
- l'aluminoferrite tétracalcique (Ca₄Al₂Fe₂O₁₀), C₄AF en écriture cimentaire (environ 10 % du clinker)

Hydratation du clinker

La réaction d'hydratation des C₃S et des C₂S forme des silicates de calcium hydratés (C-S-H) et de l'hydroxyde de calcium (CH) ou portlandite. Initialement, l'hydrolyse superficielle des C₃S au contact de l'eau libère les ions en solution selon l'équation I-7. La solution devient sursaturée vis-à-vis de l'équilibre des silicates de calcium hydratés (C-S-H) qui précipitent selon la réaction I-8.



La stœchiométrie des C-S-H est définie par le rapport molaire CaO/SiO₂ (ou C/S en écriture cimentaire) qui varie avec la composition de la solution dans laquelle il est en équilibre. De ce fait, en se dissolvant le silicate tricalcique libre plus d'ions calcium et d'hydroxyde que la précipitation de C-S-H n'en consomme, la solution s'enrichit donc en ions et devient sursaturée par rapport à l'hydroxyde de calcium (Ca(OH)₂), appelé portlandite, qui précipite selon la réaction I-9.



En chimie des ciments, ces réactions sont résumées par l'équation bilan I-10 en écriture cimentaire.



Le C₂S provoque les mêmes réactions pour aboutir à l'équation bilan I-11.



Les cinétiques d'hydratation du C₃S sont largement supérieures à celles du C₂S.

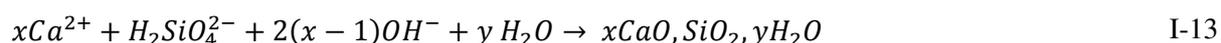
L'hydratation du C₃A produit de l'ettringite (trisulfoaluminate de calcium hydraté), des monosulfoaluminate de calcium hydraté et des aluminates de calcium hydratés. L'hydratation du C₄AF est semblable à celle du C₃A mais la vitesse de réaction est plus lente et les hydrates formés contiennent des oxydes de fer. L'hydratation des C₃A naturellement très réactifs est régulée par l'ajout de sulfate de calcium sous forme du gypse (CaSO₄.2H₂O) dans le ciment.

Additions minérales

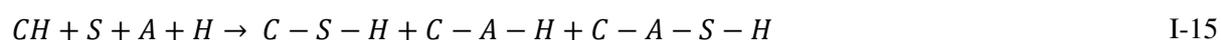
De nombreuses additions minérales sont utilisées en substitution du portland dans les ciments : les laitiers de haut-fourneau (notation normalisée : S), les fumées de silice (D), les pouzzolanes naturelles (Z) et calcinées (Q) (ou métakaolin), les cendres volantes siliceuses (V) ou calcaïques (W), les fillers calcaïres (L et LL) ou encore les schistes calcinés (T). Leur origine est naturelle ou artificielle (sous-produit ou coproduit de l'industrie). Elles sont utilisées en tant que substitut du clinker dans les ciments. Leur substitution diminue l'empreinte écologique des ciments en limitant la part de clinker (Mehta, 1998). Mais, ce n'est pas le seul intérêt de leur utilisation. Les additions minérales ont également des propriétés intéressantes comme l'effet filler, l'effet de germination hétérogène ou encore leur réactivité (pouzzolanité ou hydraulité latente). L'effet filler permet le remplissage des vides et donc une meilleure compacité du mélange granulaire et la limitation de la porosité (béton ou mortier). L'effet de germination hétérogène est l'utilisation des additions en tant que germe favorisant la précipitation des hydrates lors des réactions d'hydratation. Certaines additions minérales sont

réactives et produisent les mêmes types d'hydrates que le clinker. Contrairement au clinker, la formation des hydrates n'est pas provoquée par l'ajout unique d'eau aux additions. Les additions doivent être activées par de la chaux ou d'autres composés pour produire les hydrates. Ces réactivités sont qualifiées d'« hydraulité latente » (dans le cas des laitiers de haut-fourneau seulement) et de « pouzzolanité » (dans le cas des cendres volantes, des métakaolins...) (Cyr, 2013).

La pouzzolanité est la capacité de l'addition à se dissoudre avec l'eau en présence de portlandite (CH en écriture cimentaire) (dans un milieu basique) et à réagir avec le calcium en solution pour former des silicates et des aluminates de calcium insolubles aux propriétés liantes (Taylor, 1997b). Les additions pouzzolaniques sont plus riches en silice qu'en oxyde de calcium. Elles sont donc très peu solubles dans l'eau. Dans un environnement riche en hydroxyde de calcium comme dans la solution porale des matériaux cimentaires, la silice se dissout selon la réaction I-12. En présence des ions calcium en solution, des C-S-H précipitent selon la réaction I-13.



Ces C-S-H formés lors de ces réactions pouzzolaniques sont moins riches en calcium que ceux issus des silicates de calcium du clinker. De plus, la dissolution des additions pouzzolaniques apporte aussi de l'aluminium en solution (I-14). Ceci va permettre la formation d'aluminates de calcium hydratés (C-A-H) ou encore d'aluminosilicates (C-A-S-H) (I-15).



Laitier de haut-fourneau (S)

L'ajout de laitier de haut-fourneau apporte plusieurs avantages techniques. Il permet une amélioration des propriétés de durabilité face à certaines agressions chimiques (lixiviation, attaques sulfatiques) et aussi une réduction de la chaleur d'hydratation du liant bénéfique notamment pour la réalisation des ouvrages massifs. Les laitiers de haut-fourneau sont les coproduits de la production de la fonte. Les principaux oxydes des laitiers sont la chaux, la silice et l'alumine (Moranville-Regourd, 2003). Les laitiers sont principalement amorphes mais contiennent quelques traces d'espèces cristallisées comme la gehlenite (C₂AS), l'akermanite (C₂MS₂) et la merwinite (C₃MS₂) (Moranville-Regourd, 2003). La Figure I-14 permet de visualiser l'aspect des grains anhydres de laitiers de haut-

fourneau dans une matrice cimentaire composée de clinker Portland et de laitier de haut-fourneau (Kocaba et al., 2012).

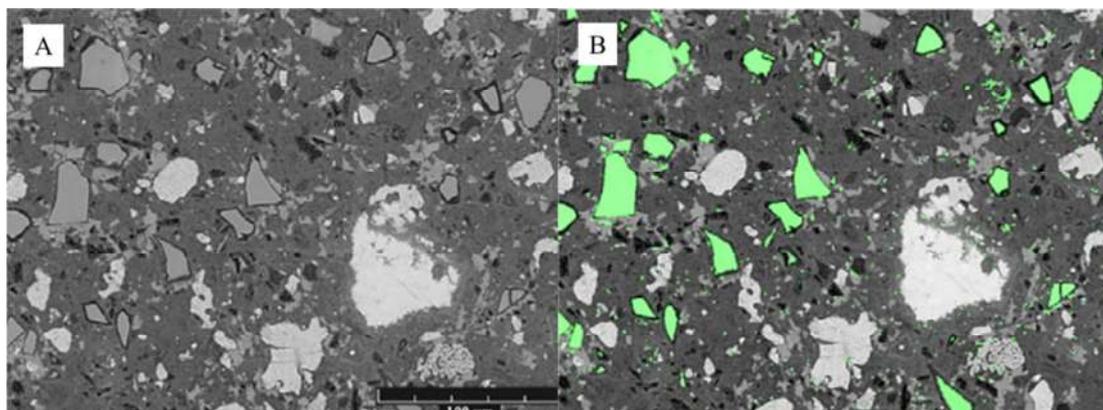


Figure I-14 : Observations au MEB (en mode électrons rétrodiffusés) d'un mélange de ciment avec 60% de ciment Portland et 40% de laitier de haut-fourneau avec de l'eau âgé de 90 jours (A : image originale, B : quantification des grains de laitiers anhydres) (Kocaba et al., 2012)

Une addition hydraulique latente est composée des mêmes oxydes de CaO, de SiO₂, Al₂O₃ et aussi de MgO et conduit à la formation des mêmes types d'hydrates que le clinker. L'hydraulicité est dite « latente » car la solubilité des composés anhydres de l'addition est très inférieure à celle des anhydres du clinker. L'hydratation des laitiers de haut-fourneau nécessite une activation chimique contrairement au clinker Portland (Lang, 2002). L'activation permet la dissolution des phases anhydres des laitiers pour libérer les oxydes nécessaires à la production des hydrates. Les hydrates des laitiers diffèrent selon l'activation chimique utilisée (activation alcaline (sodique ou calcique), sulfatique et sulfocalcique) (Taylor, 1997b). Ainsi, l'activation calcique produit principalement des C-S-H. L'activation sulfocalcique conduit à la formation de C-S-H et d'ettringite. L'activation sodique en présence de chaux permet la production des phases aluminosilicates comme la stratlingite (C₂ASH₈).

Norme européenne sur la composition et la désignation des ciments courants

Un ciment courant est un mélange de base (95-100%) fait de clinker et d'additions (selon différentes proportions notées A, B ou C), ainsi que de constituants secondaires (0-5 %). Ces constituants secondaires sont soit un des composés présentés précédemment (à l'exception du clinker) ou des fines (F, poudres minérales très fines permettant de compléter la granulométrie des matériaux de base). Du gypse est également ajouté au mélange de base comme régulateur de prise à hauteur de quelques pour cent de ce mélange.

La Figure I-15 illustre les proportions en pourcentage massique en clinker et en additions minérales des 5 ciments courants selon la norme NF EN 197-1 : ciment Portland (CEM I), ciment

Portland composé (CEM II), ciment de haut-fourneau (CEM III), ciment pouzzolanique (CEM IV) et ciment aux laitiers et aux cendres (CEM V).

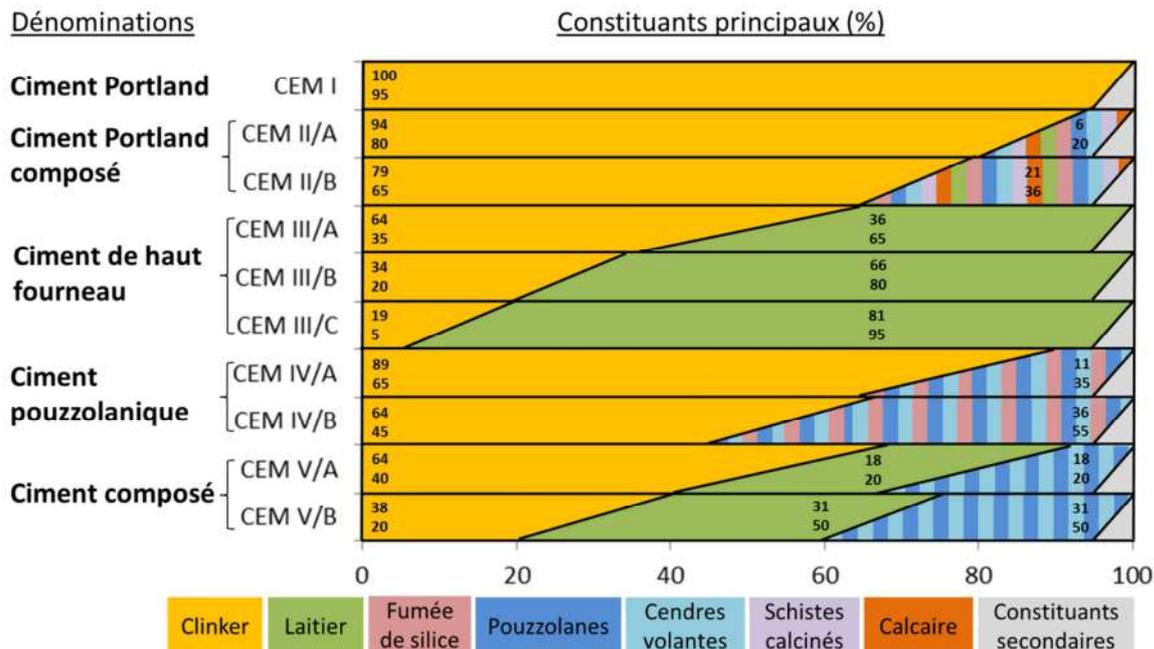


Figure I-15 : Compositions des ciments courants d'après la norme NF EN 197-1 (les zones hachurées désignent soit un seul constituant renseigné soit un mélange des constituants renseignés)

La Figure I-16 montre la désignation normalisée des ciments courants qui renseignent l'utilisateur sur le ciment, sa composition en addition, ses classes de résistances mécaniques (à long et à court termes), ses conformités ainsi que ses caractéristiques complémentaires.

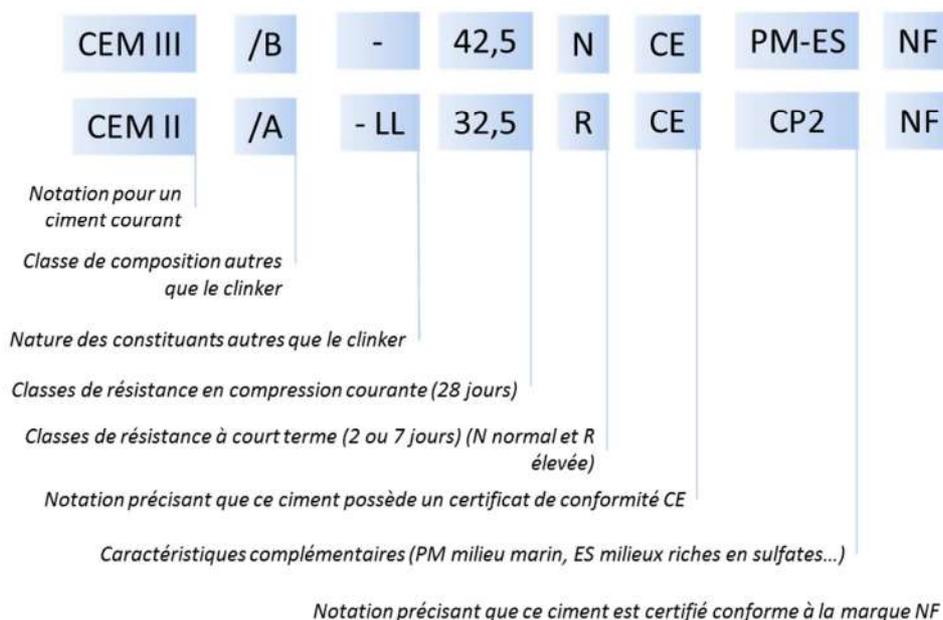


Figure I-16 : Désignation normalisée des ciments courants selon la norme NF 197-1

1.1.1.2 Ciments d'aluminates de calcium

Les ciments d'aluminates de calcium notés « CAC » sont le résultat de la fusion de calcaire et de bauxite, matériau riche en alumine (Al_2O_3). Son invention au début du XXe siècle a été motivée pour les constructions exposées aux environnements chargés en sulfates. Il est aussi utilisé pour sa grande rapidité de prise de résistances mécaniques grâce à la dissolution congruente et à l'absence de barrière diffusionnelle de ses grains anhydres, son caractère réfractaire jusqu'à environ 1100°C ou encore sa bonne résistance à l'abrasion. Son utilisation s'est développée dans les réseaux d'assainissement soumis aux attaques par l'acide sulfurique (Scrivener et al., 1999).

Les principaux oxydes présents dans les CAC sont l'alumine et la chaux (Scrivener and Capmas, 2003). L'aluminate monocalcique (CA) est le principal anhydre réactif du CAC. On retrouve également d'autres anhydres tels que le $C_{12}A_7$, le C_2S ou le C_2AS . La Figure I-17 montre la texture d'exsolution caractéristique des anhydres du ciment alumineux au cours de leur hydratation. L'image aux électrons rétrodiffusés affiche les différentes nuances de gris qui sont fonction de la densité atomique du matériau. Cet aspect illustre la dissolution congruente et l'absence de barrière diffusionnelle des grains anhydres. Cette barrière présente dans les ciments courants est responsable de la décélération des réactions d'hydratation des ciments courants.

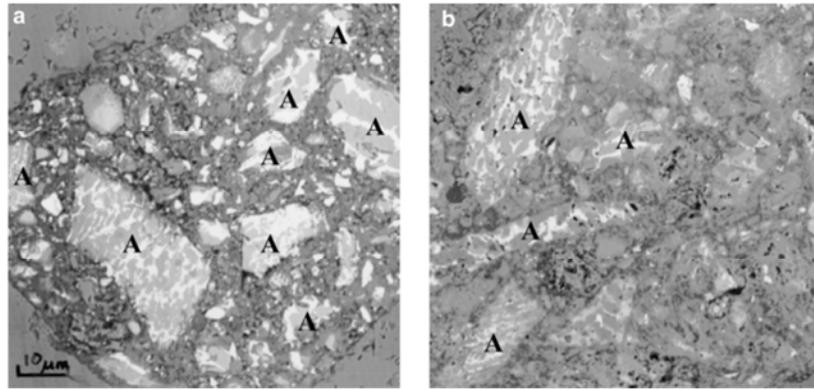


Figure I-17 : Observations au MEB (mode électrons rétrodiffusés) de la microstructure de la matrice cimentaire d'un béton au ciment alumineux après une cure de 7 jours à (a) 20°C et (b) à 70°C (A : anhydres en cours d'hydratation avec une texture d'exsolution) (Scrivener et al., 1999)

L'hydratation des CAC se fait en deux phases, la première associée à l'hydratation des aluminates très réactifs, et la seconde liée à la réaction à moyen et à long terme des C_2S .

Les principaux hydrates des CAC sont des aluminates de calcium hydratés comme CAH_{10} , C_2AH_8 , C_3AH_6 et AH_3 (Midgley and Bhaskara Rao, 1978). Les premiers produits d'hydratation (CAH_{10}) sont convertis en phases plus stables et denses (C_3AH_6 et AH_3) avec le temps ou à des températures élevées (>70°C). Ce phénomène connu sous le nom de « conversion » densifie la matrice cimentaire (Figure I-18).

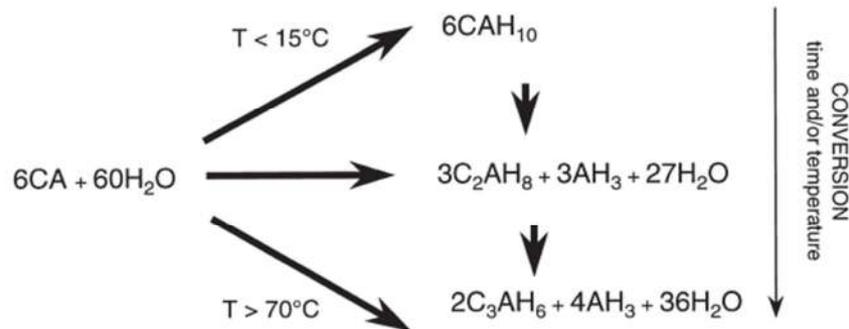


Figure I-18 : Hydratation de l'aluminate monocalcique dans le ciment alumineux (Scrivener et al. 1999)

Le Tableau I-4 récapitule les proportions moyennes en oxydes des ciments courants et des ciments alumineux définis précédemment. Les ciments ordinaires (CEM I) présentent la plus grande proportion en chaux, suivi du ciment de haut-fourneau (CEM III/C, avec la plus importante substitution en laitier de haut-fourneau) puis des ciments alumineux (CAC). La proportion de silice est la plus importante dans les CEM III/C puis dans les CEM I, elle est mineure dans les CAC. L'aluminium fait partie des composés majoritaires seulement dans les CAC et plus faiblement dans les CEM III/C.

Tableau I-4 : Proportions moyennes en oxydes (% massique) de ciments courants et de ciments alumineux (m. : mineurs) (Ambroise et al., 1994; Scrivener et al., 1999; Massazza, 2003; Moranville-Regourd, 2003; Nonat, 2008)

Notation cimentaire	Désignation	Ciments courants		Ciment alumineux
		CEM I	CEM III/C	
C	Chaux	55-75	30-50	36-42
S	Silice	18-25	28-38	4-6.
A	Aluminate	3-5	8-24	36-42
F	Ferrite	1-2	m.	2
M	Magnésie	m.	1-18	0,1

1.1.2 Hydrates des matrices cimentaires

1.1.2.1 Portlandite (CH)

La portlandite ou l'hydroxyde de calcium, dont la formule chimique est $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et la notation cimentaire « CH », occupe 20 à 25% du volume de la pâte de ciment Portland hydratée. Elle est la phase la plus soluble de la matrice cimentaire hydratée (22 mmol.L^{-1} à 25 °C soit environ $1,6 \text{ g.L}^{-1}$). C'est une des phases hydratées les mieux cristallisées sous forme de cristaux hexagonaux dans la pâte de ciment (Figure I-19) (Nonat, 2008). C'est aussi l'hydrate le moins stable vis-à-vis des attaques acides.

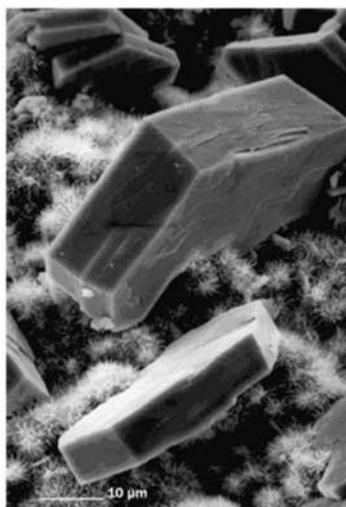


Figure I-19 : Observation au MEB de portlandite (Nonat, 2008)

1.1.2.2 Silicates de calcium hydratés (C-S-H)

Les C-S-H sont les hydrates majoritaires de la pâte de ciment Portland. Leur composition varie en fonction de la concentration en calcium de la solution interstitielle dans laquelle ils se forment.

Cette composition est d'ailleurs caractérisée par le rapport chaux sur silice (C/S) entre 0,7 et 2,0. Leur solubilité (de quelques $\mu\text{m.L}^{-1}$ à 1 mg.L^{-1}) est très inférieure à celle de la portlandite. Les C-S-H constituent un gel nanocristallisé (Nonat, 2008) (Figure I-20) ; ce qui rend difficile leur caractérisation par des analyses minéralogiques des espèces cristallisées couramment utilisées en science des matériaux comme la diffraction des rayons X (DRX).

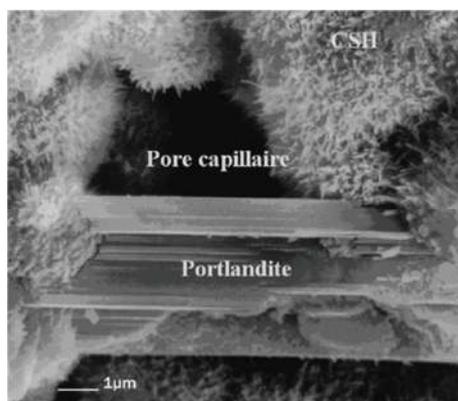


Figure I-20 : Observation au MEB de C-S-H (Nonat, 2008)

Ce sont des particules nanométriques agrégées les unes aux autres aux dimensions de l'ordre de $60 \times 30 \times 5 \text{ nm}^3$. La structure est des C-S-H décrite comme un empilement de feuillets. Chaque feuillet est composé d'une couche d'octaèdres de chaux entre deux couches de tétraèdres de silice. Cette structure est dépendante du rapport C/S.

1.1.2.3 Sulfoaluminates de calcium hydratés

Ettringite

La formule cimentaire de l'ettringite est $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_{32}$ (Figure I-21). On l'appelle aussi AFt (trisulfoaluminate de calcium hydraté). Elle se distingue entre autre par sa morphologie en aiguilles. Elle est stable à température ambiante mais se décompose au-delà de 60°C .

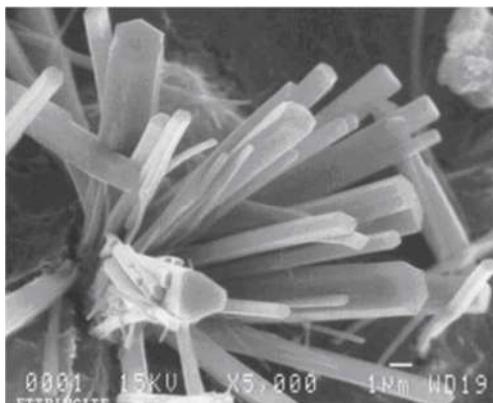


Figure I-21 : Observation au MEB d'ettringite (Nonat, 2008)

Monosulfoaluminate de calcium hydraté

Les monosulfoaluminates de calcium hydratés dérivent de la portlandite. Cette phase fait partie des AFm (Alumine Ferrite CaSO_4 monomolaire). Les hydrates les plus stables sont les carboaluminates de calcium qui se forment à partir des carbonates dissous dans la solution interstitielle (i.e. solution porale) du matériau cimentaire à cause du contact avec le CO_2 atmosphérique.

1.1.2.4 Aluminates de calcium hydratés (C-A-H)

Les phases stables du système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ sont la gibbsite (AH_3) et l'hydrogrenat (C_3AH_6) (Figure I-22). Cependant, il existe les formes métastables comme C_4AH_{13} , C_2AH_8 et le gel d'alumine.

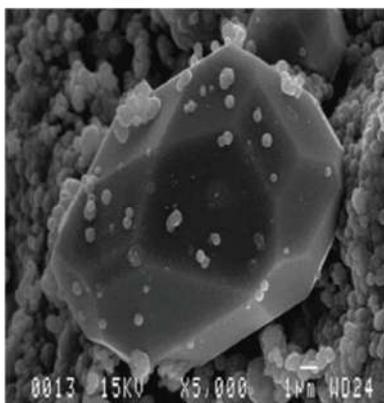


Figure I-22 : Observation au MEB d'hydrogrenat (Nonat, 2008)

1.1.2.5 Les phases aluminosilicates (C-A-S-H)

L'incorporation de l'aluminium dans la structure des silicates de calcium hydratés est marquée lorsque le clinker est partiellement substitué par des additions riches en aluminium, telles que les laitiers de haut-fourneau, les métakaolins ou les cendres volantes. La stratlingite C_2ASH_8 est la forme la plus stable d'aluminosilicates. La stratlingite s'obtient par l'hydratation simultanée du C_3S et du C_3A à

température ambiante ou par la réaction de la chaux avec un gel d'aluminosilicate, des pouzzolanes ou de l'argile. La stratlingite en présence de portlandite est instable et se transforme en hydrogrenat. L'incorporation d'aluminium dans les C-S-H diminue leur solubilité (Haas, 2012, L'hôpital, 2014).

1.2 PRESCRIPTIONS NORMATIVES DE LA COMPOSITION DE BETONS DES DIGESTEURS

Les bétons dans leur environnement doivent répondre à des exigences de durabilité. Le choix de la composition du béton appelée « formulation du béton » assure sa pérennité vis-à-vis de son environnement. La norme européenne EN 206 donne les critères de formulations du béton des ouvrages selon son exposition à des environnements agressifs. La norme fournit plusieurs classes d'exposition notées « Xi » selon les environnements agressifs soumis à : la corrosion induite par carbonatation (XC), la corrosion induite par les chlorures (ayant une origine autre que marine) (XD), la corrosion induite par les chlorures présents dans l'eau de mer (XS), l'attaque gel/dégel (XF) et aux attaques chimiques (XA).

Depuis la publication de l'EN 206 en 2000, le contexte normatif européen a évolué, la norme européenne EN 206 a été dernièrement mise à jour en 2014 en France par la norme NF EN 206/CN en intégrant des dispositions complémentaires à respecter en France lorsque le texte européen autorise l'application de normes nationales ou de dispositions particulières là où le béton est utilisé.

Classe d'exposition aux attaques chimiques (XA) selon l'EN 206

La norme EN 206 prévoit des critères de formulations spécifiques dans l'approche prescriptive pour les bétons exposés aux attaques chimiques de sols naturels, d'eaux de surface, souterraines ou de gaz. Les milieux chimiques agressifs sont classés en trois classes d'exposition (XA1, XA2 et XA3).

- **XA1** : Environnement à faible agressivité chimique.
- **XA2** : Environnement d'agressivité chimique modérée.
- **XA3** : Environnement à forte agressivité chimique.

La norme EN 206 se réfère au fascicule national FD P 18-011 (actuellement en cours de révision) pour le détail des caractéristiques chimiques des milieux agressifs (Tableau I-5).

Tableau I-5 : Valeurs limites pour les classes d'exposition correspondant aux attaques chimiques des sols naturels et eaux souterraines (FD P 18 011 :2016)

Agents agressifs	XA1	XA2	XA3
Agressivité des eaux en fonction de leur concentration en agents agressifs et de leur pH: eaux stagnantes ou à faible courant, climat tempéré, pression normale.			
CO ₂ agressifs (mg.L ⁻¹)	≥ 15 et ≤ 40	> 40 et ≤ 100	> 100 jusqu'à saturation
SO ₄ ²⁻ (mg.L ⁻¹)	≥ 200 et ≤ 600	> 600 et ≤ 3000	> 3000 et ≤ 6000
Mg ²⁺ (mg.L ⁻¹)	≥ 300 et ≤ 1000	> 1000 et ≤ 3000	> 3000 jusqu'à saturation
NH ₄ ⁺ (mg.L ⁻¹)	≥ 15 et ≤ 30	> 30 et ≤ 60	> 60 et ≤ 100
pH	≤ 6,5 et ≥ 5,5	< 5,5 et ≥ 4,5	< 4,5 et ≥ 4,0
TAC (mé/l)	≤ 1,0 et ≥ 0,4	< 0,4 et ≥ 0,1	> 0,1
Agressivité des gaz en milieu humide > 75% en présence d'oxygène			
SO ₂ (mg.m ⁻³)	≥ 0,15 et ≤ 0,5	> 0,5 et ≤ 10	> 10 et ≤ 200
H ₂ S (mg.m ⁻³)	< 0,1	≥ 0,1 et ≤ 10	> 10 et ≤ 200

Ces caractéristiques sont les conditions de pH et les concentrations en agents agressifs pour les bétons pris en compte dans la norme tels que SO₄²⁻, CO₂ agressifs, NH₄⁺ et Mg²⁺ dans les eaux et SO₂ et H₂S dans les gaz. La classification d'un milieu dans une classe d'exposition a lieu dès la présence d'une seule des caractéristiques dans les limites renseignées au Tableau I-5. La norme dit sans autre précision qu'une étude particulière est nécessaire pour déterminer la classe d'exposition adéquate dans les environnements n'entrant pas dans les limites du Tableau I-5, contenant d'autres substances chimiques agressives, sol ou eau polluée chimiques ou encore présentant une vitesse d'écoulement. Des espèces agressives pour les bétons présentes dans les milieux agricoles, agro-industriels et de la méthanisation ne sont pas renseignées en tant qu'agents agressifs dans la norme : les acides organiques (nature et concentration) ou encore les microorganismes.

Ces espèces agressives manquantes sont pour l'instant juste mentionnées dans le fascicule français FD 18-011 réédité en 2016. En effet, le fascicule spécifie que les acides organiques (les acides acétiques, lactiques, butyriques, formiques) contenus dans certaines eaux usées attaquent les constituants calciques du ciment. D'après le fascicule, ces acides sont généralement moins agressifs que les acides minéraux. Ils peuvent dans certains cas former des couches protectrices (acides oxaliques et tartriques). Mais, ils peuvent être très agressifs vis-à-vis du béton malgré des pH peu inférieurs à 7. De plus, la présence de microorganismes (algues et bactéries) est mentionnée dans le fascicule comme un facteur augmentant l'agressivité chimique au même titre que l'humidité relative (dans l'agressivité des gaz); la température (vitesse de réaction accélérée par l'élévation de la

température); les cycles de températures et d'humidité; la mobilité du milieu (renouvellement de l'agent agressif); la concentration en agents agressifs et son aptitude à migrer dans le béton; la durée d'expositions; la pression (gaz ou liquide) ou encore la viscosité (huiles).

Prescription de formulation pour les classes XA1 à XA3

La norme fixe une obligation de résultats (classe de résistances) mais surtout une obligation de moyens (dosages minimums en ciment ou liant équivalent en fonction des classes d'environnement et du type de béton (béton armé BA / Béton non armé NA), dosage maximum en eau, ciment pour certaines applications...) valables pour l'approche prescriptive pour la formulation des bétons exposés aux classes XA1 à XA3. Le rapport eau sur liant (E/L) et les classes de résistance prescrites selon ces classes d'exposition sont données dans le tableau Tableau I-6.

Tableau I-6 : Valeurs limites applicables en France pour le rapport eau sur liant et la classe de résistance minimale en fonction de la classe d'exposition NF EN 206/CN (A : Addition et C : Ciment)

	XA1	XA2	XA3
Rapport E_{eff} /Liant éq maximal	0,55	0,5	0,45
Classe de résistance minimale	C30/37	C35/45	C40/50

Sur le plan des obligations de résultat, la classe de résistance du ciment doit être augmentée dans les environnements agressifs. La classe de résistance donne les performances mécaniques à la compression d'éprouvettes de mortier (cylindrique/cubique) de 28 jours mises en œuvre avec le ciment ($N.mm^{-2}$). Sur le plan des obligations de moyens, la norme limite l'apport en eau lors du gâchage en diminuant le rapport E/L.

Dans le cas des attaques acides (XA), les additions de substitution recommandées sont les cendres volantes, les fumées de silice, les laitiers de haut-fourneau et les métakaolins.

En France, le guide de prescription T 47 édité par CIMbéton sur des ciments pour des constructions durables dans le cas des bétons coulés en place préconise les liants conformes aux critères de formulation pour les classes d'exposition aux attaques acides dictés par la norme du Tableau I-7.

Tableau I-7 : Recommandations pour le choix du ciment en milieux acides (CIMbéton)

Milieux acides	
Classe d'exposition	Choix du ciment
XA1	<ul style="list-style-type: none"> • 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	<ul style="list-style-type: none"> • CEM II / B-S, CEM II / B-V, CEM III / 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	<ul style="list-style-type: none"> • CEM III / A, B et C, CEM V / A et B conformes à la norme NF P 15-319 ; • Ciments d'aluminates de calcium conformes à la norme NF EN 14647, • CEM IV / B conforme à la norme NF EN 197-1

Ces recommandations se tournent principalement vers les ciments Portland composés (CEM II), les ciments de haut-fourneau (CEM III), les ciments pouzzolaniques (CEM IV), les ciments aux laitiers et aux cendres (CEM V) ou aussi les CAC. Les ciments ordinaires (CEM I) ne sont pas préconisés. Encore d'après le Tableau I-7, les principales additions substituées sont les laitiers de haut-fourneau (S) et les cendres volantes (V).

Plusieurs textes (fascicule B66, le fascicule 73 et le livret du SNBPE) donnent des recommandations pour les bétons dans les milieux agricoles et dernièrement dans la méthanisation. On rappelle en effet que la majeure partie des substrats introduits dans les digesteurs sont des déchets organiques issus de l'agriculture.

- Le Fascicule 74 du 30 mai 2012 du SETRA sur la construction des réservoirs en béton recommande pour les fosses à lisier une étanchéité de classe A (coefficient de perméabilité k inférieur à $10^{-10} \text{ m.s}^{-1}$) assurée par la structure seule. Les liants recommandés sont les CEM III/C et les CAC.
- Le fascicule B66 de CIMBETON préconise également pour les ouvrages de stockage d'effluents agricoles l'utilisation des bétons répondant aux critères de formulations des classes d'exposition aux attaques chimiques XA2 ou XA3 au sens de l'EN 206 (CIMBETON et al., 2007).
- Le Syndicat National du Béton prêt à l'Emploi (SNBPE) dans son livret vert du béton prêt à l'emploi en milieu rural édité en 2010 mentionne pour la première fois les ouvrages de la

méthanisation en préconisant la formulation de béton pour la classe d'exposition aux attaques acides les plus sévères notée XA3 (EN 206).

D'après la bibliographie exposée dans la première partie de ce chapitre, seuls les agents CO_2 agressifs et NH_4^+ sont pris en compte dans le classement des milieux de la méthanisation. Au regard de cette bibliographie, les milieux de la méthanisation sont des milieux classés XA3 selon les concentrations en NH_4^+ répertoriés dans la littérature. Les acides organiques (principalement des AGV dans le cas de la méthanisation) ou encore les microorganismes qui métabolisent les agents agressifs chimiques présents au cours de la méthanisation ne sont pas pris en compte dans la norme.

Après avoir décrit les matériaux cimentaires, la partie suivante présente les mécanismes de biodétérioration de ces matériaux liés à leur exposition aux microorganismes dans le cas particulier de la méthanisation.

2 (BIO)DETERIORATION DES MATERIAUX CIMENTAIRES SPECIFIQUE AU SECTEUR DE LA METHANISATION

Toute détérioration influencée ou induite par les microorganismes sur un matériau est qualifiée de biodétérioration (Allsopp et al., 1986). Dans le cas des matériaux cimentaires, la biodétérioration couvre l'altération de l'aspect esthétique (par la colonisation de microalgues et/ou de champignons) jusqu'aux changements des caractéristiques physiques et/ou chimiques liées à l'activité des organismes (Gaylarde et al., 2003).

La biodétérioration des bétons est principalement décrite dans les milieux riches en microorganismes tels que les eaux usées, les eaux souterraines, les environnements agricoles ou agro-industriels, les effluents industriels (De Belie et al., 2000; Leemann et al., 2010; Alexander and Fourie, 2011; Wang et al., 2011; Herisson et al., 2013; Wells and Melchers, 2014). Les principaux microorganismes responsables de la biodétérioration sont les bactéries et les champignons. Tous ces microorganismes agissent sur le béton à travers leur métabolisme. Ils produisent des métabolites agressifs pour le béton (acides minéraux et organiques, CO_2 , composés sulfurés...) (Alexander et al. 2013).

La littérature compte de nombreux travaux sur la biodétérioration des matériaux cimentaires dans les réseaux d'assainissement ou l'encrassement biologique par les champignons (eucaryotes) (biofouling) (Nica et al., 2000; Gaylarde et al., 2003; Shirakawa et al., 2003; O'Connell et al., 2010). La durabilité des réseaux d'assainissement est mise à mal par l'attaque de l'acide sulfurique produit par

les bactéries sulfo-oxydantes (BSO) et l'attaque de l' H_2S produit par les bactéries sulfato-réductrices (BSR). En digestion anaérobie, la production d' H_2S par les bactéries sulfato-réductrices reste limitée puisqu'une part importante des sulfates présents dans les déchets sont prétraités en amont du procédé. Aussi, les conditions anaérobies indispensables au procédé de méthanisation ne permettent normalement pas la croissance des BSO qui ont un métabolisme aérobie (sauf en cas d'intoxication du procédé). La flore microbienne de la méthanisation n'est pas connue pour comprendre d'espèces eucaryotes (Tableau I-1). C'est pourquoi, en somme, les phénomènes de biodétérioration propre au milieu de la digestion anaérobie se différencient de ceux déjà identifiés dans les réseaux d'assainissement ou encore de ceux liés à la présence de microorganismes eucaryotes.

Des biodétériorations liées à l'activité bactérienne dans les milieux agricoles (fosses à lisier, garages à ensilage) ont également été rapportées dans la littérature. L'activité microbienne au sein de ces déchets agricoles produit des acides organiques ainsi que du CO_2 métabolisés par les bactéries de genre *Clostridium*, *Eubacteria*, *Bacteroides*. En considérant les espèces agressives et la flore bactérienne dans les milieux de la méthanisation, ces milieux semblent exposer le béton à une agressivité similaire à celle des effluents agricoles. De surcroît, 90% des déchets valorisés par la digestion anaérobie en France sont issus de l'agriculture (lisier, jus d'ensilage...).

Les étapes de dégradation de la matière organique au cours de la digestion anaérobie produisent spécifiquement des composés agressifs pour le béton. On distingue principalement l'acidogénèse qui produit des AGV, l'acétogénèse qui est responsable de la production de l'acide acétique et enfin la méthanogénèse qui métabolise du CO_2 ou encore du NH_3 . De plus, le CO_2 est formé tout au long des étapes de dégradation (partie 1, § 1.1). Ainsi, la dégradation de la matière organique par les microorganismes produit spécifiquement des agents chimiques agressifs pour le béton. Cette partie décrit les attaques par les agents agressifs métabolisés puis l'impact de la composante microbienne dans ces attaques.

2.1 IMPACT DES METABOLITES MICROBIENS

Pour rappel, les métabolites agressifs pour la matrice cimentaire produits au cours de la digestion anaérobie sont les AGV, le CO_2 et l'ion ammonium. Les actions de ces composés chimiques ont été étudiées individuellement dans la littérature.

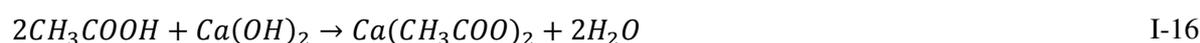
2.1.1 Attaques par les acides gras volatils (AGV)

La matrice cimentaire est caractérisée par sa forte basicité ($pH > 13$) liée à sa teneur en ions OH^- dans la solution interstitielle provenant de la présence de bases alcalines (NaOH et KOH) et de chaux. Les acides minéraux ou les acides organiques dont font partie les AGV réagissent avec la matrice

cimentaire basique. L'attaque des acides organiques se traduit par une réaction acido-basique entre les acides organiques et les phases alcalines hydratées ou anhydres de la matrice cimentaire. Les acides organiques dissolvent les composés de la matrice cimentaire et produisent des sels de calcium (selon leur solubilité dans l'eau). Les acides gras volatils produits lors de la digestion anaérobie sont des acides faibles. Les acides faibles sont caractérisés par une dissociation partielle en présence d'eau comparés aux acides forts totalement dissociés. Les acides produits au cours de la digestion anaérobie sont des monoacides avec les formules chimiques et les constantes de dissociation suivantes : les acides acétiques ($C_2H_4O_2$) (pKa 4,76), butyriques ($C_4H_8O_2$) (pKa 4,81) et propioniques ($C_2H_6O_2$) (pKa 4,87).

L'acide acétique (CH_3COOH) par exemple réagit avec les principaux hydrates de la matrice cimentaire des ciments courants selon les équations I-16 à I-18 (Bensted, 1993).

Portlandite :



Silicates de calcium hydratés (C-S-H) :



Aluminates de calcium hydratés (C-A-H):



Les attaques par les acides organiques sont classées selon trois catégories par rapport à la solubilité du sel de calcium formé : (i) les acides avec sels de calcium solubles dans l'eau (acides acétiques, butyriques, valériques), (ii) les acides avec sels de calcium peu solubles et protecteurs de la matrice cimentaire (acides tartriques, maliques et oxaliques) et (iii) les acides avec sels de calcium peu solubles et destructeurs de la matrice cimentaire (acides citriques et succiniques) (Bertron 2014, Bertron & Duchesne, 2013).

Les acides acétiques, propioniques et butyriques majoritairement métabolisés au cours de la digestion anaérobie appartiennent à la première catégorie, acides avec sels de calcium solubles dans l'eau (Bertron & Duchesne, 2013). Les détériorations par ces acides se caractérisent par la décalcification des anhydres et des hydrates de la matrice cimentaire et la formation d'une zone dégradée très poreuse composée d'un gel silico-alumineux (Bertron et al., 2007; Oueslati and Duchesne, 2014) (Figure I-23 et Figure I-24). L'analyse chimique présentée donne l'évolution des

éléments majeurs (le calcium, le silicium, l'aluminium, le soufre, le fer) en pourcentages relatifs d'oxydes de la portion hydratée de la matrice cimentaire exposée à la solution agressive (solution d'acide acétique, propionique et butyrique) depuis la surface (abscisse 0) jusqu'à 7 mm à l'intérieur du matériau. Les résultats ont donc été exprimés conventionnellement sous la forme de pourcentages relatifs massiques des oxydes associés (Na_2O , MgO , K_2O , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , TiO_2 , CaO , SiO_2 , SO_3). La somme des pourcentages des oxydes analysés est de l'ordre de 75 % pour la pâte hydratée saine (donc inférieure à 100 %). L'hydrogène (trop léger à doser), le carbone ou encore des éléments présents en faibles quantités tels que les métaux lourds n'ont pas été inclus dans le programme d'analyses. D'après Bertron et al. (2009), le carbone sous forme de CO_2 (selon le degré de carbonatation de la pâte) et les métaux lourds représentent 1 et 2% des oxydes totaux. Le complément à 100% peut être attribué à l'eau liée des phases hydratées de la matrice cimentaire (C-S-H, portlandite, ettringite...) (Bertron et al., 2009).

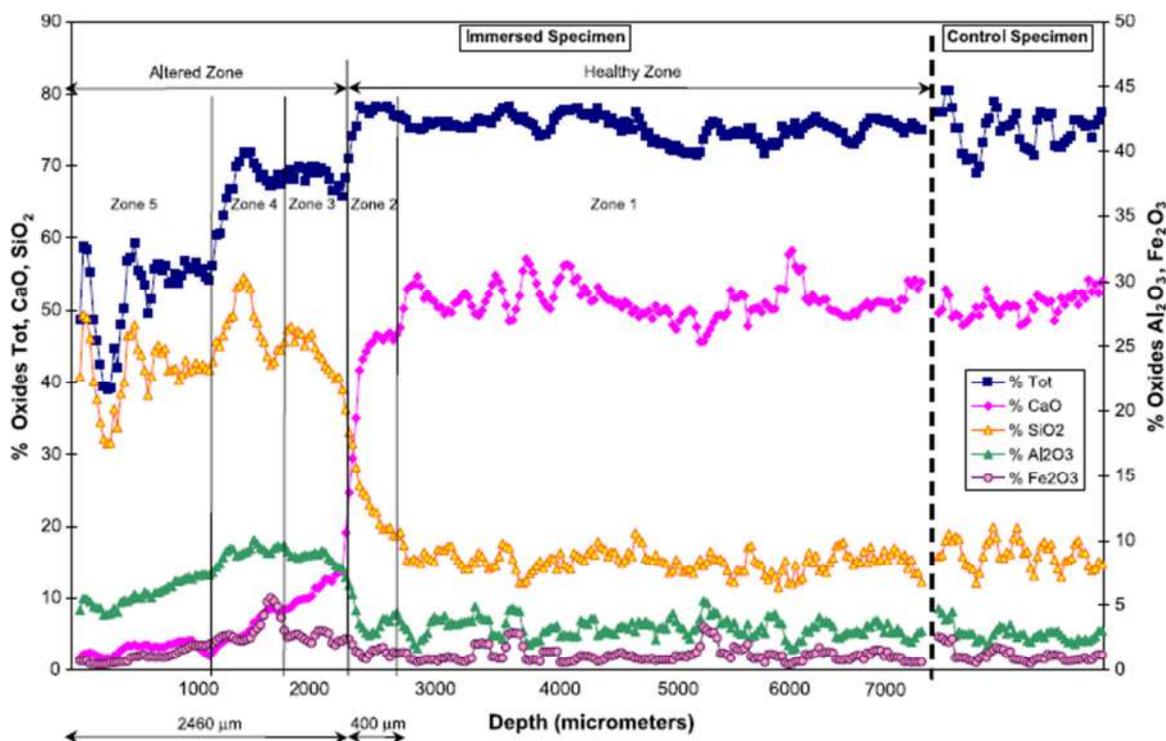


Figure I-23 : Analyses chimiques exprimées en pourcentage d'oxydes dans la pâte de ciment CEM I hydratée. Mesures prises de la surface exposée à un mélange d'acide organique présent dans les lisiers (acides acétiques, butyriques et propioniques) jusqu'à 7 mm à l'intérieur d'une pâte de ciment. (Bertron et al., 2004)

La zone 1 est la zone saine dans la profondeur du matériau. La zone 2 montre l'amorce de la chute de la quantité en oxyde de calcium (de 50 à 10 % en oxydes). C'est à partir de la zone 3 que la quantité totale d'oxydes diminue (de 75 à 70 %) avec la chute brutale de l'oxyde de calcium. Les parts de silice (de 15 à 40 %) et d'alumine (de 5 à 15 %) augmentent en zone 2. La quantité d'oxyde de

calcium poursuit sa diminution en zone 3 et 4 jusqu'à atteindre des valeurs proches de 0. La zone 5 montre une diminution importante de la part totale d'oxyde, la quantité de CaO est nulle dans cette zone. La quantité de silice (40 %) reste constante en zone 5 alors que la quantité d'alumine diminue légèrement (jusqu'à atteindre 10%).

Dans la même étude, les compositions minéralogiques des différentes zones identifiées grâce aux analyses chimiques ont été analysées et sont représentées dans la Figure I-24.

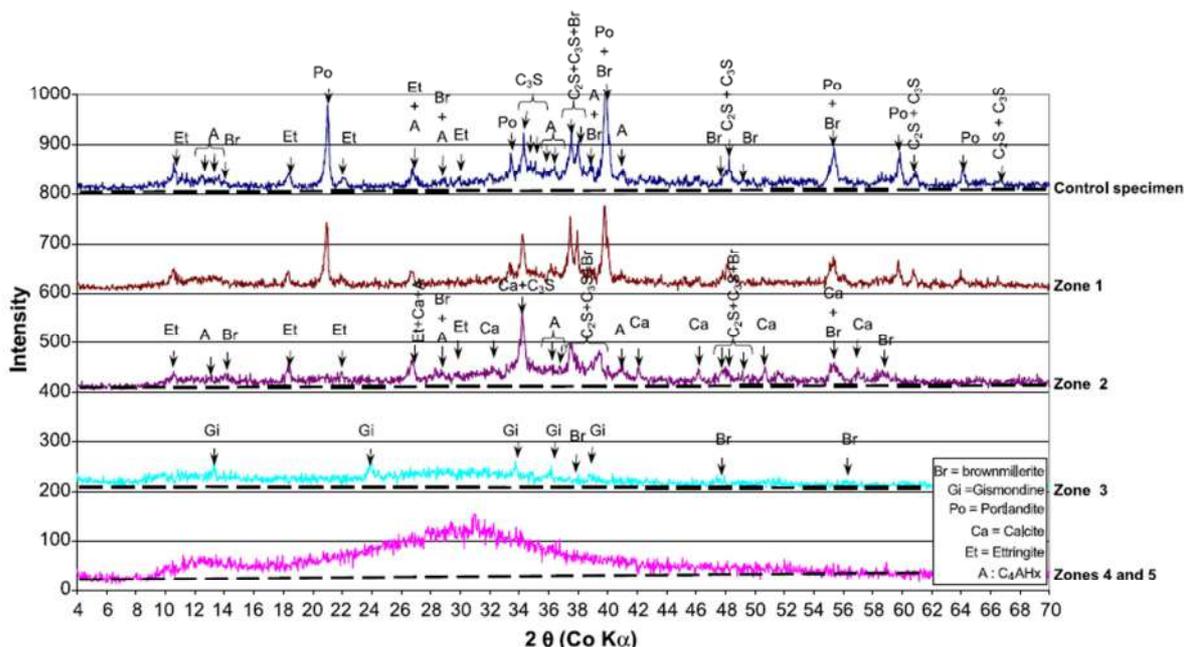


Figure I-24 : Analyses minéralogiques par diffraction des rayons X de zones périphériques d'une pâte de ciment CEM I après 9 semaines en immersion dans un mélange d'acides organiques retrouvés dans le lisier de porc (acides acétiques, butyriques et propioniques). L'échantillon est divisé en 4 zones minéralogiques. Les zones 5 et 4 correspondent à la périphérie de l'échantillon (au contact de la solution agressive). La zone 1 est située dans la profondeur de l'échantillon) (Bertron et al., 2004)

Ces analyses révèlent la composition minéralogique de la zone 1 similaire à celle d'un échantillon sain avec la détection des phases cristallisées anhydres (C_2S , C_3S ...) et hydratés (portlandite, ettringite,...) de la matrice cimentaire. Puis, la composition minéralogique de la zone 2 se distingue de celle de la zone 1 par la disparition de la portlandite et la précipitation de la calcite. Ensuite, la composition minéralogique de la zone 3 montre la dissolution de la plupart des phases hydratées et anhydres de la matrice cimentaire ordinaire. Seuls des pics de gismondine et de brownmillerite sont analysés dans cette zone 3. Enfin, les analyses minéralogiques des zones 4 et 5 en périphérie sont complètement amorphes.

Les cinétiques de détérioration sont mesurées dans la littérature avec plusieurs indicateurs comme la profondeur dégradée, la perte de masse relative... Les profondeurs dégradées de la matrice

cimentaire exposées aux acides organiques peuvent être observées visuellement ou par microscopie. Elle peut être mise en évidence par halochromisme. On trouve ainsi principalement l'usage de la phénolphtaléine indiquant les zones considérées saines de la matrice cimentaire ordinaire, dont le $\text{pH} > 9$ et celles détériorées, dont le $\text{pH} < 9$.

2.1.2 Attaques par les sels d'ammonium

L'ion ammonium (NH_4^+) est l'acide conjugué de l'ammoniac (NH_3) produit pendant la digestion anaérobie ($\text{pKa} (\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3) = 9,25$). D'après le pKa , l'ion ammonium est la forme majoritaire aux conditions de pH de la digestion anaérobie. L'attaque de la matrice cimentaire par l'ion ammonium est une réaction d'échange entre le NH_4^+ dans le milieu et le Ca^{2+} dissous des anhydres et des hydrates de la matrice cimentaire (Escadeillas, 2013). La réaction I-19 illustre ce phénomène entre le nitrate d'ammonium et la portlandite. Cette réaction forme le nitrate de calcium très soluble dans l'eau (solubilité de plus de 1000 g.L^{-1} à 20°C) et l'ammoniac gazeux. Similairement à l'attaque par les acides organiques présents au cours de la méthanisation, l'ion ammonium est responsable de la dissolution de la portlandite et de la décalcification de la matrice cimentaire.



La littérature répertorie principalement les cinétiques de détériorations de l'attaque par le nitrate d'ammonium à de fortes concentrations (480 g.L^{-1} ou 6 mol.L^{-1}) en tant que tests accélérés de lessivage (lixiviation) du calcium. Les cinétiques de détérioration atteignent jusqu'à 1 m.an^{-1} pour une pâte de ciment CEM I (Carde et al., 1997; Poyet et al., 2012; Wan et al., 2013; Phung et al., 2014).

2.1.3 Attaques par le CO_2 dissous

Une des principales pathologies étudiées en durabilité des ouvrages en béton est la carbonatation du béton due à l'action du CO_2 atmosphérique sur la matrice cimentaire. Ce phénomène est une pathologie importante car elle a pour conséquence la diminution du pH de la solution interstitielle, suffisamment pour permettre l'initiation de la corrosion des aciers présents dans le béton armé. En effet, les armatures dans le béton armé sont passivées et donc protégées de la corrosion grâce au pH alcalin de la matrice cimentaire. Or, la carbonatation dissout la portlandite qui constitue la réserve basique de la matrice cimentaire. La dissolution de la portlandite entraîne la libération d'ions H_3O^+ qui diminue le pH de l'eau interstitielle et donc dépassive les armatures dans le béton.

La carbonatation atmosphérique est très influencée par l'humidité relative. L'augmentation de l'humidité relative augmente la fraction de pores remplie d'eau et gêne la diffusion du CO_2 gazeux qui est 10000 fois plus faible en phase liquide qu'en phase gazeuse (de l'ordre de $10^{-1} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$, contre 10^{-8}

$m^2.s^{-1}$) (Baroghel-Bouny et al., 2008). Dans la phase liquide du digesteur, les éléments en béton sont immergés donc la diffusion du CO_2 atmosphérique est difficile et sûrement négligeable. En revanche, le CO_2 est métabolisé par la flore microbienne au cours de la digestion anaérobie directement dans le milieu et notamment à proximité du matériau cimentaire en particulier si des biofilms sont formés en surface de la paroi en béton.

Au cours de la digestion anaérobie dans la phase liquide, en raison des conditions de pH neutre le CO_2 dissous dans la phase liquide du digesteur est sous la forme HCO_3^- . Les conditions de pH de la solution interstitielle des matériaux cimentaires non altérés ($pH > 13$) entraînent la prédominance de l'espèce CO_3^{2-} en tant que forme dissoute du CO_2 en solution (Figure I-25).

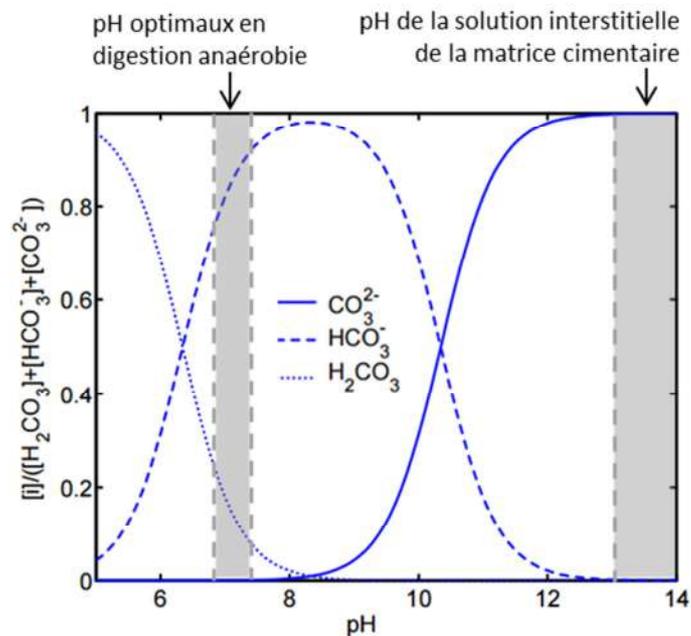
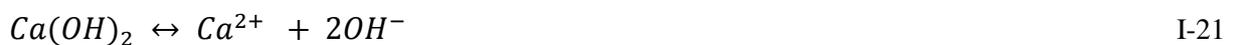


Figure I-25 : Fractions molaires des espèces H_2CO_3 , HCO_3^- et CO_3^{2-} en fonction du pH (à 20°C et à l'équilibre)

Dans les conditions de pH au cours de la digestion anaérobie, l'espèce HCO_3^- est prédominante d'après l'équation d'équilibre I-20.



Pour rétablir la basicité, la portlandite ou les C-S-H vont se dissoudre (Thiery et Morandea 2014). L'équation I-21 donne par exemple la réaction de dissolution de la portlandite.



Les ions calcium ainsi libérés précipitent avec les ions carbonates présents au pH de la solution interstitielle (I-22) suivant la réaction I-23 pour former du carbonate de calcium CaCO_3 .



Les carbonates de calcium (CaCO_3) précipités au cours de la carbonatation sont principalement sous les formes cristallines de calcite, d'aragonite ou de vaterite avec des systèmes cristallins différents (rhomboédrique, orthorhombique et hexagonal).

Les conséquences de la carbonatation sur la microstructure de la matrice cimentaire se caractérisent par une diminution de la porosité de surface. Ceci est la conséquence des volumes molaires des produits de réaction supérieurs à ceux des hydrates consommés ($V_m(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 33,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ et $V_m(\text{CaCO}_3) = 36,9 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$). Les carbonates de calcium formés comblent donc au moins partiellement la porosité capillaire. Ce phénomène a donc tendance à limiter l'agression. En revanche, la dissolution des hydrates de la matrice réduit le pH de la solution interstitielle à 9 (au lieu de 12-13 initialement). L'abaissement du pH de la solution interstitielle conduit à la dépassivation des armatures noyées dans le béton. On aboutit à la corrosion des armatures.

Dans les systèmes immergés de la méthanisation, le CO_2 dissous sous forme de carbonate et d'acide carbonique peut aussi conduire à la dissolution de la matrice cimentaire. Les espèces dissoutes du CO_2 sont représentées par les couples $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ ($\text{pK}_a = 6,35$) et $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ ($\text{pK}_a = 10,3$) (Figure I-25). La forme bi-carbonate est la forme prédominante autour de pH 7-8 dans les milieux de la digestion anaérobie.

La dissolution de la matrice cimentaire est due à la présence de CO_2 dit « agressif » (Escadeillas and Hornain, 2008). La Figure I-26 identifie la part de CO_2 dit agressif dans le CO_2 total en solution.

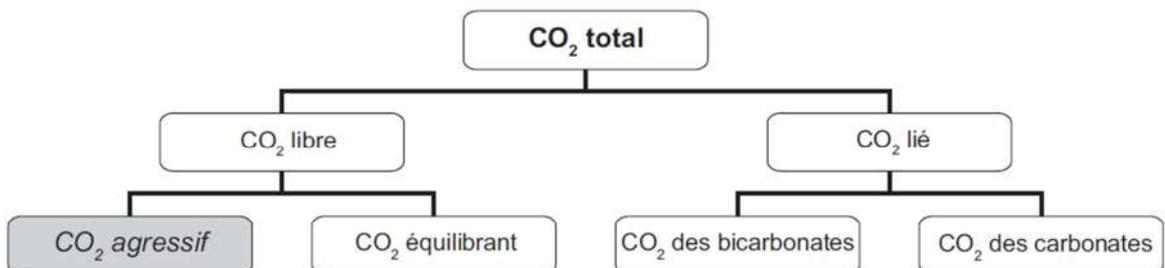


Figure I-26 : Identification du CO_2 agressif pour la matrice cimentaire dans les solutions aqueuses (Escadeillas and Hornain, 2008)

Le CO₂ total dans le milieu inclut le CO₂ libre et lié (CO₂ des bicarbonates et des carbonates). Le CO₂ libre contient le CO₂ agressif et équilibrant. Le CO₂ équilibrant est la quantité nécessaire pour maintenir les bicarbonates en solution comme pour le bicarbonate de calcium suivant la réaction I-24.



Deux cas sont distingués, le premier correspond au CO₂ agressif en excès par rapport au CO₂ équilibrant. L'équilibre de la réaction I-24 est alors déplacé vers la droite. Les carbonates sont ainsi dissous. Ces eaux sont corrosives car elles entraînent la dissolution des carbonates.

Le second cas de figure correspond à la quantité de CO₂ agressif inférieure à celle du CO₂ équilibrant. L'équilibre de la réaction I-24 est alors déplacé vers la gauche. Les carbonates précipitent cette fois-ci. Ces eaux sont dites incrustantes. L'utilisation d'abaques, par exemple celui de Tillmans (Figure I-27), permet de classer une eau suivant son activité dissolvante ou incrustante.

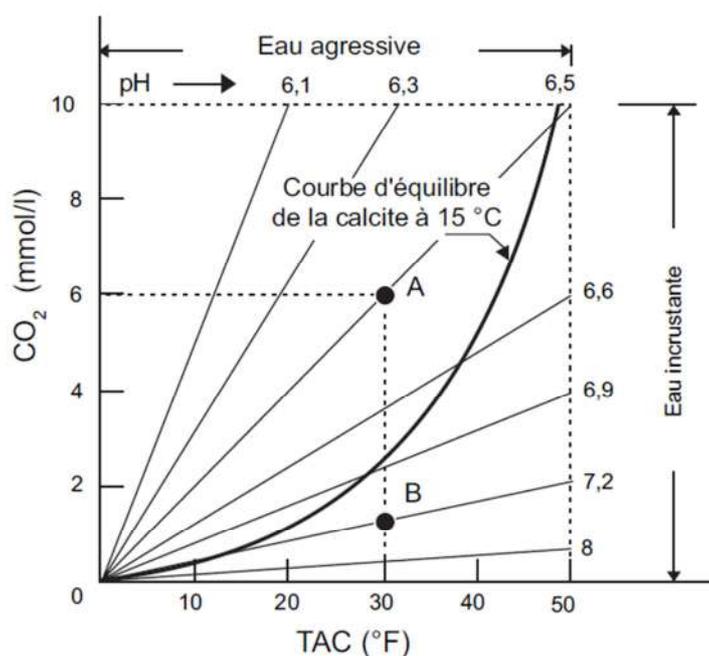
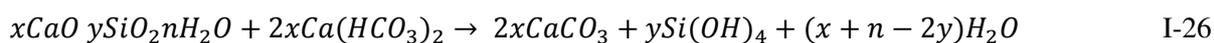


Figure I-27 : Diagramme de Tillmans adapté par Escadeillas et Hornain 2008

Le diagramme donne la courbe d'équilibre calcocarbonique des eaux à 15°C. En ordonnée, la concentration en CO₂ libre et en abscisses le TAC (Titre Alcalimétrique Complet) en degré français qui reprend la concentration globale de CO₃²⁻, HCO₃⁻ et OH⁻. Le diagramme présente à droite les eaux dites incrustantes et à gauche les eaux dites corrosives. Une eau ayant le même TAC (30°F) selon les conditions de pH pour le point A (pH 6,5) et le point B (pH 7,2). Le point A représente donc une eau qui dissout les carbonates. Le point B quant à lui pour un même TAC représente une eau où les

bicarbonates se transforment en carbonate qui précipitent jusqu'à obtention d'un nouvel équilibre. Selon les conditions de pH en digestion anaérobie, l'eau peut être agressive ou incrustante.

L'eau dite corrosive ou chargée en CO₂ agressif conduit à des phénomènes de dissolution et de précipitation. L'eau au contact de la matrice cimentaire se sature en bicarbonates de calcium soluble (Ca(HCO₃)₂) à cause de la dissolution de la portlandite et des C-S-H. La solution de bicarbonates (Ca(HCO₃)₂) en contact avec d'autres cristaux de portlandite entraîne la précipitation de carbonate de calcium (CaCO₃). Les carbonates de calcium sont très peu solubles. Leur précipitation diminue la section de percolation de l'eau agressive à travers le béton. Les carbonates de calcium vont combler les vides du matériau. Les carbonates de calcium de faible solubilité précipitent suivant la réaction entre le bicarbonate en solution et le calcium présent dans les hydrates de la pâte comme la portlandite et les C-S-H (I-25 et I-26).



La précipitation de carbonate de calcium permet à nouveau la formation de bicarbonate de calcium (Ca(HCO₃)₂) (I-24) et le cycle « lixiviation de la chaux, formation de bicarbonates et précipitation de carbonates » se répète, théoriquement jusqu'à épuisement de la chaux (Escadeillas and Hornain, 2008). Le bicarbonate de calcium a une solubilité plus importante que celle du carbonate de calcium et est donc dissous dans l'eau (Yin et al., 2015). Ainsi, la lixiviation de la portlandite et des C-S-H, la formation de bicarbonates ainsi que la précipitation de carbonates sont autoentretenues.

2.1.4 Autres attaques

En prenant en compte la grande variabilité des déchets dans les digesteurs, les biodéchets réels peuvent contenir d'autres espèces ioniques impliquées dans des phénomènes de détérioration des matériaux cimentaires (SO₄²⁻, Mg²⁺, Cl⁻). Ces espèces comparées aux espèces précédemment évoquées ne sont pas métabolisées lors de la digestion anaérobie.

Les ions chlorures de la même manière que l'ammonium par des réactions d'échange d'ions sont agressifs à cause de la formation de chlorure de calcium très soluble dans l'eau ce qui progressivement dissout la matrice cimentaire. Les sulfates sont responsables de la lixiviation de la portlandite et des C-S-H et forment le gypse CaSO₄.2H₂O responsable de la formation d'ettringite expansive par réaction avec les aluminates. La première partie de ce chapitre avait souligné la possible formation d'H₂S à partir des sulfates présents dans le milieu par les bactéries sulfato-réductrices (BSR).

Cette réaction est limitée dans les installations en bon état de fonctionnement grâce à la minimisation de la quantité de sulfates par le prétraitement de déchets en amont du digesteur.

L'ion magnésium quant à lui par un mécanisme d'échange de base forme la brucite ($Mg(OH)_2$) insoluble qui conduit à la formation de C-M-S-H hydraté non liant.

2.2 IMPACT DES MICROORGANISMES SUR LE MATERIAU CIMENTAIRE

Au départ, seule la composante chimique des milieux biologiques était considérée lors de l'étude de la durabilité des matériaux cimentaires dans de tels environnements. Les différences observées entre les détériorations occasionnées par les solutions synthétiques généralement composées d'un métabolite agressif comparées à celles relevées à l'action des milieux réels complexes (plusieurs métabolites + microorganismes) ont encouragé certains chercheurs à intégrer la composante microbienne dans l'étude de la détérioration en milieu biologique. L'action seule des métabolites microbiens ne suffit pas à expliquer tous les phénomènes de biodétérioration observés dans les milieux biologiques (Bertron, 2014). Les interactions des matériaux cimentaires avec les microorganismes responsables de la détérioration doivent être étudiées pour comprendre tous les phénomènes de biodétérioration en jeu.

2.2.1 Détérioration dans les milieux biologiques réels

2.2.1.1 Effluents agricoles

On rappelle qu'en France les principaux substrats des digesteurs en voie liquide sont des effluents agricoles comme les lisiers ou les jus d'ensilage, d'après les prévisions de l'ADEME (ADEME, 2013).

Les structures de stockage des effluents agricoles montrent de nombreuses détériorations (érosion de la peau du béton, mise à nu des granulats en surface...) (De Belie, 1997). Malgré ce constat, seuls quelques travaux ont étudié des matériaux cimentaires qui ont été exposés à des effluents agricoles réels. Le Tableau I-8 recense les études de la littérature sur les immersions de matériaux cimentaires en effluents réels de type lisier et jus d'ensilage. Ces travaux ont étudiés le comportement de pâtes de ciments, de mortiers ou encore de bétons faits à partir de ciment ordinaire (CEM I). Les conditions expérimentales (temps et conditions d'immersion, espèces agressives dans le milieu si elles ont été analysées), ainsi que les détériorations en termes de mécanismes et de cinétiques sont spécifiées pour chaque étude mentionnée.

Tableau I-8 : Etudes de la détérioration de matériaux cimentaire ordinaire (CEM I) dans des effluents agricoles réels (lisiers et jus d'ensilage) (* même agressivité similaire au jus d'ensilage)

Effluent	Coupons	Conditions expérimentales				Détérioration de la matrice cimentaire			Ref
		Temps d'immersion (mois)	Conditions d'immersion	Espèces agressives	pH	Analyses et mesures	Mécanismes	Cinétique (mm.mois ⁻¹)	
Lisier	Pâte de ciment	1	Immersion batch en laboratoire	n.m.	7,5	analyses minéralogiques et chimiques	décalcification dissolution des phases de la matrice cimentaire carbonatation	0,1	Bertron et al. 2006
	Mortier	48	Immersion à la surface dans un silo de lisier (aérobie)	ammoniac (0,05-0,12 %), chlorure (60-1400 mg.L ⁻¹), soufre (5-105 mg.L ⁻¹), AGV (32-400 mg.L ⁻¹)	7-8	résistance mécanique, mesure de la porosité, analyse minéralogique	précipitation de CaCO ₃ (carbonatation) dissolution de la portlandite (d'après les analyses DRX)	0	Sanchez et al. 2009
			Immersion en profondeur dans un silo de lisier (anaérobie)	ammoniac (0,05-0,23 %), chlorure (209-628 mg.L ⁻¹), soufre (4-162 mg.L ⁻¹), AGV(8-220 mg.L ⁻¹)					
		60	Immersion à la surface dans un silo de lisier (aérobie)	ammoniac (0,05-0,12 %), chlorure (60-1400 mg.L ⁻¹), soufre (5-105 mg.L ⁻¹), AGV(32-400 mg.L ⁻¹)		imagerie microscopique, analyse minéralogique, mesure de la porosité	carbonatation	0	Massana et al. 2013

Chapitre I : Etude bibliographique

Effluent	Coupons	Temps d'immersion (mois)	Conditions d'immersion	Espèces agressives	pH	Analyses et mesures	Mécanismes	Cinétique (mm.mois ⁻¹)	Ref
Jus ensilage	Béton	9 (simulation de 9 ans d'immersion en site réel)	Immersion dynamique dans un pilote de détérioration accélérée en laboratoire	acide lactique 12-24 g.kg ⁻¹ ; AGV 3,5-6,3 g.kg ⁻¹	3,8-4,4	Détérioration en 3 couches visuellement détectables (première couche corrodée 1-3mm, dessous 1mm de diminution de l'alcalinité,	n.m.	0,08	O'Donnell 1995a et b
	Pâte de ciment	1	Immersion en laboratoire (lactosérum*)	n.m.	4	analyses chimiques et minéralogiques microstructurelles	décalcification dissolution des composés de la matrice cimentaire	2	Bertron et al. 2005b
	Béton	48	Immersion in situ	acide lactique 2,9 -13,7 M%.ml ⁻¹ ; acide acétique 0,8-6,1 M%.ml ⁻¹	3,8-5,3	analyses chimiques et minéralogiques	décalcification	0,25	Koenig et Dhen 2016

Les phénomènes d'altération sont dépendants de la nature de l'effluent. Les matériaux cimentaires dans les lisiers sont exposés à la carbonatation et dans certains cas à la décalcification et la dissolution des phases de la matrice cimentaire. Les matériaux cimentaire dans les jus d'ensilage sont exposés a priori à la décalcification et à la dissolution des phases de la matrice cimentaire. Les cinétiques de détérioration dépendent de l'agressivité du milieu. Selon les cinétiques de détérioration relevées, il apparait que les jus d'ensilage sont plus agressifs que les lisiers. À l'image des attaques par les acides, aucun test normalisé n'existe pour les milieux réels biologiques.

Bertron et al. (2005b) identifient une intense carbonatation que les auteurs expliquent par la fermentation microbienne (ou oxydation respiratoire) dans le lisier. En effet, l'immersion de coupons dans une solution synthétique d'acides organiques présents dans le lisier sans la flore microbienne n'entraîne pas de carbonatation. Comme précisé au paragraphe (partie 2, §2.1.3), la carbonatation par le CO₂ atmosphérique est minime dans des échantillons saturés en eau car la diffusion de CO₂ gazeux est limitée dans l'eau. Donc, la carbonatation identifiée est due à la métabolisation de CO₂ par la flore microbienne. L'agressivité des lisiers varie selon leur dilution et leur concentration en agents agressifs (Sánchez et al., 2008, 2009; Massana et al., 2013). C'est pourquoi, Massana et al. 2013 n'ont pas observé de détérioration majeure après une immersion de 5 ans dans un lisier dont les concentrations moyennes en acide acétique étaient de 150 mg.L⁻¹ (concentration maximale en acide acétique 286 mg.L⁻¹). Mais, les concentrations en acides organiques dans les lisiers peuvent atteindre jusqu'à 10000 mg.L⁻¹ (Bertron and Duchesne, 2013). Massana et al. (2013) expliquent également la limitation de la détérioration par la formation d'une couche de calcite en périphérie des coupons à cause de la carbonatation de la matrice cimentaire. Cette couche limiterait la pénétration des agents agressifs (acides lactiques et acétiques) (Massana et al., 2013).

Les jus d'ensilage sont particulièrement agressifs à cause de conditions de pH acides (pH autour de 4) et de leur forte concentration en acide lactique (jusqu'à 40000 mg.L⁻¹) responsable de la décalcification sévère de la matrice cimentaire (Bertron et Duchesne, 2013). Les jus d'ensilage dissolvent la matrice cimentaire (Koenig et Dehn, 2016). La couche détériorée en périphérie des échantillons soumis aux jus d'ensilage est pauvre en calcium. Bertron et al. (2005b) ont étudié les détériorations de la matrice cimentaire dans un lactosérum (la phase aqueuse qui se libère de la phase solide (le caillé) lors de la fabrication des fromages). D'après les auteurs, la nature des microorganismes présents, les acides produits et les conditions de pH lors du stockage du lactosérum se rapproche sensiblement du jus d'ensilage en termes de paramètres agressifs pour le béton. Dans cette étude, la couche périphérique pauvre en calcium témoigne d'une attaque acide sévère liée à la présence d'acide acétique et lactique métabolisés lors de la fermentation lactique au cours de

l'ensilage. La fermentation lactique acidifiante est à la base de la technique de conservation de l'ensilage. La fermentation lactique initiée par les *Lactobacillus* dégrade les glucides solubles en acide lactique, acétique et en alcool. Koenig et al. (2016) dans leur expérience d'immersion « in situ » dans un jus d'ensilage ont mesuré à proximité du béton des concentrations en acide butyrique supérieures à celles plus éloignées de la surface du béton. D'après les auteurs, l'environnement plus alcalin aux abords du matériau cimentaire expliquerait la prédominance de la fermentation butyrique au voisinage du matériau cimentaire par rapport à la fermentation lactique. Or, la fermentation lactique est au cœur de ce procédé de cette conservation acidifiante. Contrairement au lisier, la carbonatation de la matrice cimentaire n'est pas observée malgré la présence de microorganismes. Bertron (2004) explique cela par les conditions de pH autour de 4 de la fermentation lactique défavorable à la cristallisation des carbonates de calcium.

2.2.1.2 Méthanisation

Seuls les travaux récents de Koenig et Dehn (2016) traitent des mécanismes de détérioration des bétons au cours la digestion anaérobie (Koenig et Dehn, 2016). L'étude caractérise les mécanismes de détérioration de coupons de béton dans les phases liquides et gazeuses d'un digesteur pilote (à l'échelle industrielle) et d'un dispositif expérimental de digestion anaérobie en laboratoire. La Figure I-28 synthétise les résultats de cette étude, du point de vue des phénomènes d'altération (espèces minéralogiques précipitées en surface des coupons de béton à base de ciment Portland CEM I) et des profondeurs dégradées après un an et demi d'exposition. La profondeur dégradée du béton ordinaire est plus importante dans la phase gazeuse (2 mm) que dans la phase liquide (1 mm) dans le digesteur pilote dans l'étude de Koenig et Dehn (2016).

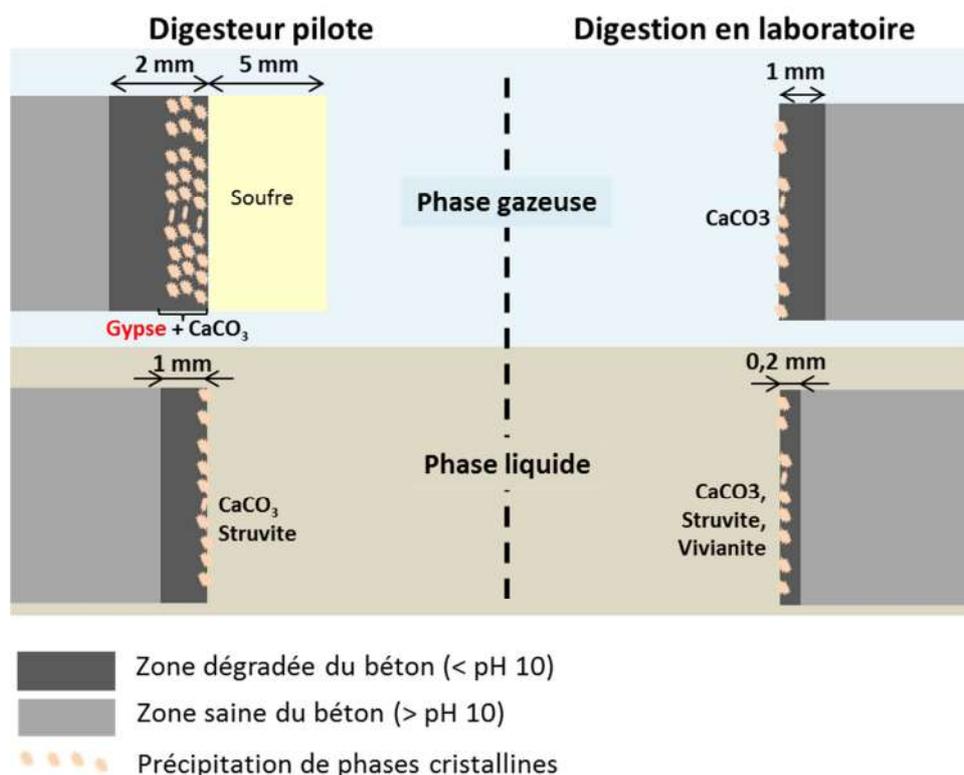


Figure I-28 : Schéma de synthèse des résultats de l'étude de Koenig et al. (2016) de détérioration de la matrice cimentaire sur des coupons de béton (ciment Portland) exposés 1 an et demi aux phases gazeuses et liquides d'un dispositif de digestion en laboratoire et en digesteur pilote (Struvite ($\text{NH}_4\text{MgPO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et Vivianite ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\cdot 8(\text{H}_2\text{O})$) sont des composés phosphatés)

Les profondeurs dégradées ont été mises en évidence par halochronisme par un marquage à la thymolphthaléine comme indicateur de pH coloré et non par la phénolphthaléine habituellement utilisée dans la littérature pour témoigner de l'attaque acide ou de la carbonatation des bétons. La zone de virage du thymolphthaléine se situe entre pH 9,4 à pH 10,6 alors que celle de la phénolphthaléine est plutôt pour des pH entre 8,2 à 10. Ainsi, les profondeurs dégradées dans l'étude de Koenig et al. (2016) correspondent à une zone avec un pH inférieur à 10. La dissolution de la portlandite, initiée à pH 12, a donc déjà débuté avant le virage de l'indicateur coloré.

Les profondeurs dégradées plus importantes dans la phase gazeuse sont justifiées par l'attaque à l' H_2S due à la présence de bactéries sulfato-réductrices productrices d' H_2S (*Desulfovibrio*). Pourtant, les procédés de désulfuration ont été opérés pour le digesteur en laboratoire (ajout de chlorure de fer) et pilote (ajout d'oxygène dans la phase gazeuse). Ainsi, les concentrations en H_2S dans les phases gazeuses en laboratoire étaient de 1500ppm initialement et ont chuté à 200 ppm après 35 jours. Dans le digesteur pilote, l' H_2S dans la phase gazeuse était inférieur à 360 ppm ($500\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$). En effet, la précipitation de gypse (sulfate de calcium hydraté, $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) à la périphérie des spécimens dans la phase gazeuse du digesteur témoigne de cette attaque. Une couche de soufre externe a été formée

probablement due à l' H_2S . Cette couche blanchâtre et jaunâtre de moins de 5 mm d'épaisseur est faite de soufre élémentaire amorphe. Contrairement aux coupons dans le pilote, les coupons dans la phase gazeuse en laboratoire ne témoignent pas de l'attaque par l'acide sulfurique. En effet, l'addition de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (40%) dans la phase liquide en laboratoire a permis de désulfurer le milieu ce qui a diminué la concentration en H_2S de 1500 ppm à 200 ppm en 35 jours. Les signes de l'attaque par l' H_2S dans le pilote n'ont pas été détectés malgré une concentration à 360 ppm.

Les immersions dans les phases liquides montrent des comportements différents. D'un point de vue minéralogique, la struvite ($\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ou encore la vivianite ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) ont précipité avec l'apport de phosphate, d'ammonium ou encore de magnésium du milieu. Le fer quant à lui provient des fibres d'acier. Différentes formes de CaCO_3 (calcite, vaterite) ont été identifiées et témoignent de la carbonatation de la matrice cimentaire. Dans leur conclusion, les auteurs insistent sur la mise en place de protocole de désulfuration de la phase liquide afin de limiter les détériorations dans la phase gazeuse identifiée comme la phase la plus agressive dans leur étude.

Dans la littérature en milieu biologique réel, l'activité microbienne est systématiquement prise en compte dans l'agressivité du milieu vis-à-vis des matériaux cimentaires. En effet, O'Donnell et al. (1995b) et Koenig et Dehn (2016) rapportent que le facteur principal d'agressivité de l'ensilage sur le béton est le résultat de la fermentation par les bactéries de genre *Clostridium* à proximité du béton. La fermentation clostridiale transforme l'acide lactique en acide butyrique, propionique, CO_2 et H_2O . En digesteur anaérobie, Koenig et al. (2016) rapportent avoir ôté une couche noire biologique à la surface du matériau cimentaire immergé dans la phase liquide du digesteur avant de procéder aux analyses du matériau. Cette couche pourrait s'apparenter à un développement microbien sur le béton. Mais, aucune analyse microbiologique ou observation microscopique de cette couche n'a été faite. En revanche, les auteurs ont identifié (par spectrométrie de masse (MALDI-TOF) (rARN-gène 16P) ($10^8 - 10^9$ cellules) à la surface du matériau cimentaire immergé dans la phase gazeuse, la présence de bactéries hétérotrophes avec les espèces *Citrobacter koseri*, *Raoultella ornitholytica*, *Enterococcus sp.* et également non hétérotrophes comme des *Providencia rettgeri*, *Mycoides odoratus* et des bactéries sulfo-oxydantes *Halothiobacillus neapolitanus*.

La connaissance des activités microbiennes au sein des milieux biologiques semble donc essentielle pour la compréhension des mécanismes de biodétérioration. La proximité des microorganismes influencerait d'autant plus la détérioration du matériau. La prise en compte des métabolismes microbiens présents à proximité et directement sur le matériau permettra de comprendre l'impact spécifique des microorganismes sur le matériau et d'appréhender tous les aspects de la biodétérioration (Gaylarde et al., 2003; Bertron, 2014).

2.2.2 *Microorganismes à la surface des matériaux*

Le développement d'une population de microorganismes adhérente à un support et consolidée par une matrice extracellulaire commune protectrice est appelé « biofilm » (microorganismes sessiles) (Pelmont, 2005). Au sein des digesteurs, les microorganismes s'organisent en biofilm comme déjà décrit dans la première partie de ce chapitre. Les supports pour les biofilms sont très variés (surface des déchets solides, parois du digesteur, etc.) car la colonisation bactérienne est susceptible de se développer sur tous types de surface avec plus ou moins de difficulté. En effet, les microorganismes sont capables de s'adapter et également de conditionner les surfaces. Un exemple de conditionnement dans le cas des matériaux cimentaires est la production de CO₂ par les bactéries qui, par la carbonatation, a pour conséquence d'abaisser le pH de surface du matériau ce qui fournit des conditions plus favorables au développement microbien.

La description détaillée du cycle de formation d'un biofilm nous permet d'appréhender son incidence sur le matériau colonisé. Sa formation inclut les étapes suivantes (Figure I-29) (Prescott et al., 2010) :

(1) **Le (pré-)conditionnement** se traduit par l'adsorption de macromolécules organiques (protéines, polysaccharides, lipides...). L'adsorption de ces composés organiques permet de créer des conditions favorables à l'adhésion des cellules microbiennes à la surface du matériau. Cette étape conduit à la formation d'un film de conditionnement. Cette adsorption est influencée par la nature du matériau (composition, pH de surface, hydrophobicité...) ou encore de la solution d'adsorption (pH, force ionique, composition...).

(2) **L'adhésion à la surface** : L'accès des bactéries à la surface est possible par la chimiotaxie⁴ ou la motilité, la sédimentation, le mouvement Brownien ou encore le transport convectif. Les cellules se déposent et tendent à migrer les unes vers les autres grâce à des curlis (fibres distinctes) et des filaments protéiques rétractiles appelés pili (type IV) qui les aident à se regrouper.

(3) et (4) **L'ancrage à la surface (maturation)** : Les bactéries modifient radicalement leur physiologie pour entrer dans un mode de vie propre au biofilm où le taux de division est accéléré (x10), la consommation de composés est augmentée. La modification physiologique correspond également à un nouveau programme d'expression de gènes essentiels à la sécrétion des composants de la matrice extracellulaire. La matrice du biofilm est constituée de substances polymériques extracellulaires (*Extracellular Polymeric Substance*, EPS). Elle est aussi constituée de protéines pili (type IV) et d'acides nucléiques (ADN) avec un rôle structurant et protecteur. Elle est formée de polysaccharides

⁴ Chimiotaxie : Mouvement non orienté d'une cellule en réponse à un stimulus chimique

extracellulaires pouvant former jusqu'à 85% de la masse du biofilm (Sutherland, 2001). Le syntrophisme bactérien est possible grâce à la matrice qui est le lieu d'échange de métabolites entre les microorganismes dans le biofilm.

(5) Le **détachement ou la planctonisation** sont dus à des contraintes d'ordre physique, à la disponibilité de nutriments ou encore à des signaux intercellulaires.

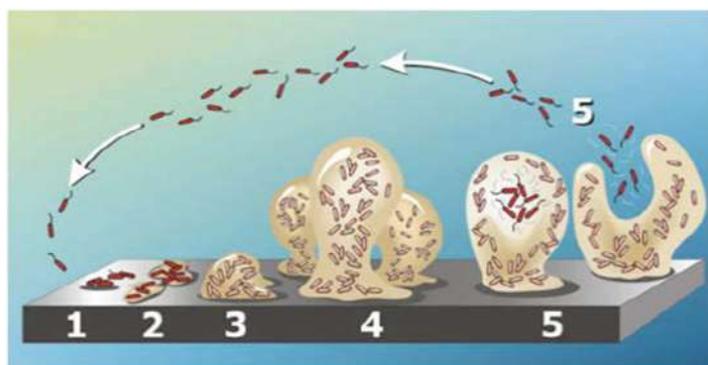


Figure I-29 : Cycle de formation d'un biofilm (1) préconditionnement et adhésion, (2) accès des bactéries, (3) (4) adhésion et ancrage (5) le détachement cellulaire (Beloin et al., 2008)

2.2.3 L'impact des biofilms sur la biodétérioration des matériaux cimentaires

Les travaux sur la biodétérioration des matériaux cimentaires ont principalement conduit à l'identification des microorganismes responsables des détériorations dans le cas des détériorations des réseaux d'assainissement (Nica et al., 2000), la prolifération fongique ou dans les milieux marins (Giannantonio et al., 2009). On peut citer également les bactéries *lactobacillus* mises en causes dans les détériorations liées à l'ensilage ou encore les *clostridium* métabolisant l'acide butyrique dans les milieux agricoles sont comparables à ceux de la digestion anaérobie. Dans les milieux agricoles spécifiquement, les biofilms sur les matériaux cimentaires ont un impact spécifique à en juger les différences de détériorations causées par des métabolites seuls comparés aux milieux réels (Bertron et al., 2005b; Magniont et al., 2011; Koenig and Dehn, 2016). À notre connaissance, seule une étude a permis de distinguer l'impact spécifique du biofilm sur la biodétérioration des matériaux cimentaires (Magniont et al., 2011).

Magniont et al. (2011) ont mis en place un pilote expérimental, le « Build-Mat-Bio-test » (BMB-Test) pour identifier les mécanismes de détérioration liés spécifiquement à l'activité microbienne sur les matériaux de construction. Ce test a été conçu pour analyser et distinguer l'impact des bactéries de celui des métabolites dans la détérioration. D'après cette étude, l'analyse de la biodétérioration des pâtes de ciment portland a permis la hiérarchisation de l'agressivité des différents milieux testés. Le classement depuis le plus agressif jusqu'au moins agressifs est le suivant : le milieu avec les bactéries

ensuite le milieu avec les métabolites seuls et enfin dans le milieu synthétique comme en témoigne la Figure I-30.

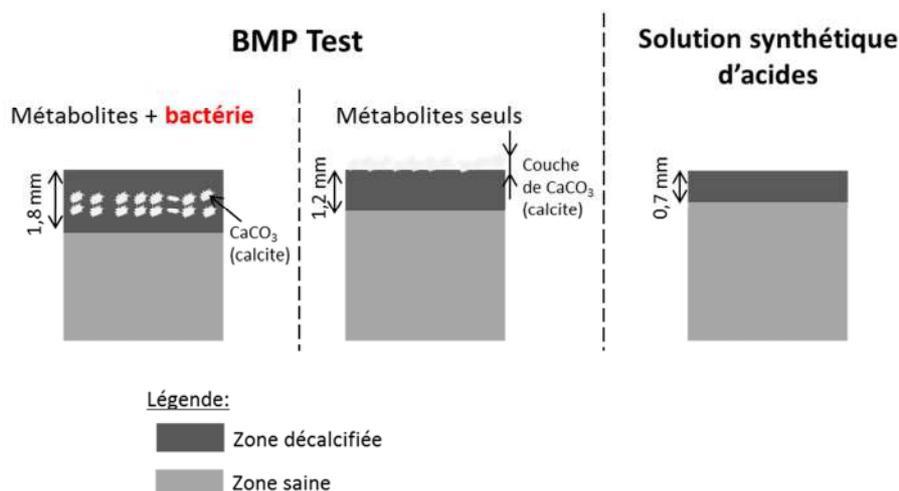


Figure I-30 : Synthèse des résultats de l'étude de Magniont et al. (2011)

Des analyses chimiques par microsonde électronique ont mis en évidence des mécanismes de décalcification jusqu'à des profondeurs de 1,8 mm avec les bactéries, 1,2 mm dans les métabolites seuls et 0,7 mm en solution synthétique. Les analyses minéralogiques par DRX ont révélé la présence de carbonatation par la formation de calcite dans la profondeur des échantillons dans la colonne en présence de bactéries et directement à la surface des échantillons dans la colonne sans bactérie. Aucune précipitation de calcite n'a été identifiée sur les coupons immergés en continu dans la solution synthétique. Cette étude a conclu que le biofilm intensifie la détérioration comparé aux métabolites produits seuls ou à une solution synthétique d'acides organiques (Magniont et al., 2011).

Les auteurs expliquent cette agressivité accrue en présence de bactéries du BMB test par l'adhérence de bactéries à la surface du matériau qui engendre des conditions plus sévères avec l'accumulation de métabolites directement à la surface du matériau. Ainsi, le matériau serait exposé à des pH plus acides ce qui expliquerait la précipitation en profondeur de la calcite et non directement à la surface comme dans la colonne avec les métabolites seuls. Il faut préciser que le biofilm n'a pas été observé ou quantifié sur les coupons de matériau dans cette étude.

Le nombre restreint de données sur les impacts des biofilms sur les matériaux cimentaires est expliqué entre autres par le manque de méthodes expérimentales capables de discriminer les effets des bactéries de leurs métabolites (Bertron, 2014). Ce type de méthodologie fait obligatoirement intervenir des compétences pluridisciplinaires par des collaborations entre des équipes de recherche spécialisées en microbiologie et en science des matériaux afin de proposer des protocoles représentatifs des systèmes réels. Au-delà de la nécessité du développement de ces collaborations, les

échanges interdisciplinaires tendent à se développer avec par exemple l'initiation de groupe de travaux internationaux de chercheurs en microbiologie et en génie civil (comité technique de la RILEM TC 253-MCI Microorganisms-Cementitious Materials Interactions (2013-2018)). Un des sujets abordés par ce TC est justement la détérioration des matériaux cimentaires par les microorganismes dans différents contextes comme les réseaux d'assainissement, les milieux agricoles, les milieux agro-industriels ou encore les digesteurs anaérobies. Le TC travaille spécifiquement à caractériser les interactions entre le matériau et les microorganismes avec l'étude de l'impact des biofilms sur les matériaux cimentaires.

3 DURABILITE VIS-A-VIS DE LA BIODETERIORATION

Cette partie présente la durabilité des matériaux cimentaires vis-à-vis de la biodétérioration. Un premier volet est consacré aux matériaux durables vis-à-vis des métabolites agressifs. Un second volet décrit les propriétés de surfaces qui limitent la formation de biofilm à la surface des matériaux cimentaires.

3.1 PERFORMANCE VIS-A-VIS DES ATTAQUES CHIMIQUES DES METABOLITES

3.1.1 Influence de la nature chimique et minéralogique du ciment

Le Tableau I-9 synthétise l'ensemble des travaux faits sur les attaques par les acides organiques avec sels de calcium solubles, comme ceux métabolisés dans les milieux de la méthanisation, sur des matériaux cimentaires à base de ciment Portland avec des additions minérales et à base de ciment alumineux. Pour chacune des études répertoriées, ce tableau hiérarchise les différents matériaux utilisés en fonction de la performance donnée par les auteurs selon les conditions expérimentales et les mesures de détérioration choisies. Ainsi, on trouve aussi bien des bétons, des mortiers ou encore des pâtes de ciment avec des rapports E/C, des dimensions, des conditions de cures différentes. Les essais menés sont principalement des immersions en batch dans des solutions d'acides organiques à des concentrations retrouvées dans les milieux agricoles. Seules De Belie et al. (1997) et Gruyaert et al. (2012) ont proposé des expositions avec des cycles successifs de séchage, d'immersion et d'abrasion des surfaces détériorées. Les agressivités imposées sont différentes car les protocoles d'exposition sont différents. L'ensemble des auteurs ont comparé les performances du ciment Portland de référence (CEM I) à des ciments substitués par des additions de types cendre volante (CV), fumée de silice (FS), laitier de haut-fourneau (LHF), du métakaolin (MK) ou encore au ciment alumineux. Les cinétiques de détérioration sont mesurées dans la littérature avec plusieurs indicateurs comme la profondeur

dégradée, la perte de masse relative, perte de résistance mécanique... La mesure de la profondeur dégradée en fonction du temps sous forme d'un front de dissolution des hydrates majeurs de la matrice cimentaire illustre directement les détériorations principalement localisées à la surface des échantillons dans le cas des attaques par les acides organiques. Les essais mécaniques doivent eux prendre en compte cette détérioration surfacique avant de procéder aux chargements (compression ou traction). L'attaque chimique doit être faite perpendiculairement à la direction de chargement. La zone de chargement doit être protégée de l'attaque ou la zone détériorée doit être ôtée avant le test mécanique. La mesure de la perte de masse dans le cas de mécanismes de dégradation par dissolution est dépendante de la quantité de calcium composant initialement la matrice. De plus, la mesure de la perte de masse ne rend également pas compte rigoureusement de la détérioration à cause de la précipitation de produit de réaction (sel de calcium) sur ou à l'intérieur du matériau au cours de l'attaque acide (Bertron, 2013). Ce manque de test normalisé rend la comparaison des différentes études difficile et donc la prescription de liants performants délicate.

Chapitre I : Etude bibliographique

Tableau I-9 : Etudes sur les performances des matériaux cimentaires ordinaires et alternatifs soumis aux attaques par les acides organiques (* 0% C3A, **les rangs sont déduits par les auteurs selon les mesures et analyses de détérioration faites dans leurs travaux) (BFS : laitier de haut-fourneau, FS : Fumée de silice, CV cendre volante, MK métakaolin, CAC ciment alumineux)

Coupons de matériaux cimentaires					Solution d'immersion		Performance		
Type	Dimension (mm)	Ciments (selon la norme EN 197)	E/C	Cure (jours)	Acides organiques	pH	Mesure dégradation	Classement de performance**	Ref
Béton	40x40x80	CEM I	0,4	28 (90% HR)	lactique et acétique	2,1; 3,8 et 4,5	perte de masse	3	(De Belie et al., 1997)
		CEM IV (10,7% CV)						2	
		Ciment résistant sulfate* + 10,7% CV						1	
Mortier	40x40x80	CEM I + 75%FS	0,54	29 (90% HR)			2		
		CEM III + 75%FS					1		
Pâte de ciment	Ø 45, h 75	CEM I	0,4	365	acétique	5	profondeur dégradée visuelle, consommation d'acide en solution, composés dissous dans la solution agressive	3	
		72,5% BFS (activation alcaline 7,5%)						1	
		Ciment ettringitique (80% chaux hydratée (73,6 de CaO)+ 20% CV)						1	
		CAC						4	
Pâte de ciment	Ø 25, h 75	CEM I	0,27	28 (sous eau)	acétique, propionique, butyrique, isobutyrique et valérique	4	profondeur dégradée (phénolphtaléine), perte de masse	3	(Bertron , 2004)
		CEM II/A (10% FS)						4	
		CEM III/B (68% BFS)						1	
		CEM V						5	
		CAC						1	
Pâte de ciment	Ø 25, h 75	CEM I	0,27	28 (sous eau)	acétique, propionique, butyrique, isobutyrique et valérique	4 et 6	composés chimiques dissous dans la solution	4	(Bertron et al., 2005c)
		CEM III/B (68% BFS)						1	
		CEM II/A (10% FS)						3	
		CEM IV/B (50% CV)						2	
Pâte de ciment	Ø 25, h 75	CEM I	0,27	28 (sous eau)	acétique, propionique, butyrique, isobutyrique et valérique	4 et 6	profondeur dégradée et perte de masse	2	(Bertron et al., 2005a)
		CEM III /B						1	
Pâte de ciment	Ø 25, h 75	CEM I	0,27	28 (sous eau)	acétique, propionique, butyrique, isobutyrique et valérique	4	analyse chimique et minéralogique (anhydres et hydrates), porosimétrie	3	(Bertron et al., 2007)
		CEM III/B (68% BFS)						1	
		CEM II/A (10% FS)						2	

Chapitre I : Etude bibliographique

Type	Dimension (mm)	Ciments (selon la norme EN 197***)	E/C	Cure (jours)	Acides organiques	pH	Mesure dégradation	Classement de performance**	Ref				
Pâte de ciment	Ø 25, h 75	CEM I	0,27	28 (sous eau)	acétique	4	profondeur dégradée (phénolphtaléine), perte de masse, analyses chimiques	4	(Larreur-Cayol et al., 2011b)				
		CEMII/B (30%MK)						3					
		CEM III/C						2					
		CAC						1					
Béton	Ø 230, h 70	CEM I	0,5	30 (95%HR)	acétique et lactique	2-5,5	profondeur érodée, pH de la solution, rugosité surfacique,	4	(Gruyaert et al., 2012)				
		CEM III/A (85% BFS)						3					
		CEM III/B (85% BFS)						2					
		CEM III/C (85% BFS)						1					
Pâte de ciment	Ø 150, h 150	CEM I	0,27	60 (90%HR)	acétique	4	analyse chimique, minéralogique et porosimétrie Hg	3	(Oueslati and Duchesne, 2012)				
		CEM III/C (80% BFS)						2					
		CEM II/B (20% MK)						1					
Mortier	50x50x50	CEM I	0,48				60 (90%HR)	acétique		4	profondeur dégradée (phénolphtaléine) et perte de masse, résistances mécaniques	3	(Oueslati and Duchesne, 2012)
		CEM III/C 80% BFS										2	
		CEM II/B (20% MK)										1	
Pâte de ciment	Ø 50, h 100	CEM I	0,27	28 (100%RH)	acétique	2,8			quantification des espèces anhydres dans la matrice et dissoutes		3	(Oueslati and Duchesne, 2014)	
		CEM III/C (80% BFS)									1		
		CEM II/B (20% MK)									2		

D'après ce tableau, les ciments de haut-fourneau sont majoritairement classés en première position par les auteurs en termes de performances. Les ciments alumineux sont aussi classés en première position dans certaines études. Les mêmes tendances sont observées selon les expériences sur bétons, mortiers ou pâtes de ciments testés ou encore selon les différents rapports E/C. L'ordre croissant de durabilité pour les différents liants selon ce tableau est le suivant : Liant au laitier et CAC > Liant aux cendres volantes > Liant aux fumées de silice > liant ordinaire.

Le Tableau I-9 est détaillé dans les sous-parties suivantes (§ 3.1.1.1 à 3.1.1.2) où sont développées les performances spécifiques des laitiers de haut-fourneau, des métakaolins et aussi des ciments alumineux en comparaison avec le ciment ordinaire.

3.1.1.1 Présence d'addition minérale (laitiers de haut-fourneau et métakaolin)

La résistance des ciments avec des additions minérales aux attaques des acides organiques au cours de la méthanisation sont généralement attribuées (De Belie et al., 1997; Cyr, 2013; Escadeillas, 2013) :

(i) à la diminution de la part de calcium dans les ciments aux additions par rapport au ciment portland ordinaire et/ou

(ii) à leur pouzzolanité consommatrice de la portlandite.

D'après le tableau toutes les additions pouzzolaniques ne présentent pas les mêmes performances. Ainsi, ces deux caractéristiques ne suffisent pas à justifier les meilleures performances de certaines additions minérales. La nature minéralogique et sa composition chimique, notamment la présence d'aluminium, doivent également jouer un rôle dans les meilleures performances de l'addition. Les additions minérales telles que les laitiers de haut-fourneau et les métakaolins ont une part de chaux (CaO) inférieure à celle du clinker Portland. Ainsi, leur présence dans les ciments « Portland composés », « de haut-fourneau », « pouzzolanique » ou encore « composé » diminue la part de chaux donc de calcium dans le matériau cimentaire durci face au ciment ordinaire. La pouzzolanité permet de consommer la portlandite pour former des C-S-H plus résistants aux attaques chimiques.

Les différentes études du Tableau I-9 classent majoritairement les liants contenant des **laitiers de haut-fourneau** au premier rang (Bertron et al. 2004, De Belie et al. 1997, Larreur-Cayol et al. 2011). La Figure I-31 extraite des travaux de Gruyaert et al. (2012) illustre les performances des ciments aux laitiers de haut-fourneau face au ciment Portland ordinaire dans le cas d'une attaque sévère combinée des acides acétiques et lactiques (30 g.L^{-1} et 30 g.L^{-1}) sur des cylindres de béton. Les auteurs ont

procédé à des immersions cycliques avec des abrasions sur des cylindres de bétons avec un ciment Portland (S0), un ciment avec 50% de laitier de haut-fourneau (S50), un ciment avec 70% de laitier de haut-fourneau (S70) et un ciment avec 85% de LHF (S85). Les cylindres ont été exposés à des cycles d'immersion et de séchage grâce au dispositif rotatif au-dessus de bacs remplis de solution. Après 7 jours les surfaces ont été abrasées avec des brosses. Les bétons contenant 85% de laitiers affichaient des profondeurs dégradées de 0,01 mm contre 2,8 mm pour les bétons réalisés à partir de ciments portland sans laitier après 6 cycles d'exposition aux acides.

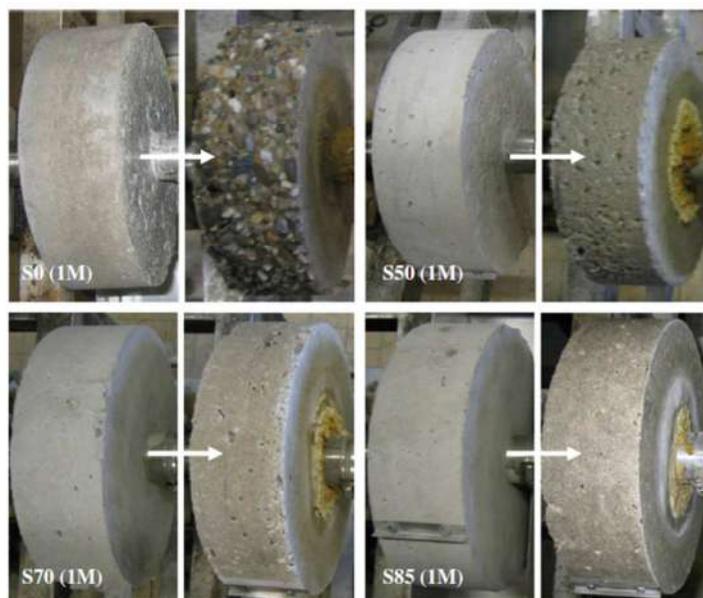


Figure I-31 : Observations macroscopiques de cylindres de bétons faits de ciment Portland substitué de laitiers selon différentes proportions en masse (« S0 » ciment portland sans addition, « S50 » 50% de substitution, « S70 » 70% de substitution ; « S85 » 85% de substitution) avant et après 6 cycles d'attaque aux acides organiques (acétique et lactique 30g.L⁻¹) (Gruyaert et al., 2012)

L'étude d'Oueslati et Duchesne en 2012 a montré le bénéfice des temps de cure prolongés sur la durabilité des ciments au laitier face aux attaques des acides organiques (Oueslati et Duchesne, 2013). Les performances des additions des laitiers de haut-fourneau sont également attribuées à la résistance de leurs grains anhydres (Bertron et al., 2004, Bertron et al., 2007, Oueslati et Duchesne, 2014). Oueslati et Duchesne (2014) ont quantifié les anhydres de la matrice cimentaire au cours d'une attaque à l'acide acétique par plusieurs méthodes : la dissolution sélective, la technique de résonance magnétique du solide de l'atome de silicium (²⁹Si) (*magic angle spinning nuclear magnetic resonance*, « ²⁹Si MAS RMN ») ou encore l'imagerie MEB. Pour limiter l'hydratation des anhydres, la solution agressive d'acide acétique est dépourvue d'eau grâce à l'utilisation de « toluène » (0,1%) en tant que solvant dans cette étude. Ainsi, la masse relative d'anhydres de laitier de haut-fourneau initialement (post-cure) à 44,94% a diminué à 34,47% après 2 mois d'immersion dans l'acide acétique. Cependant

pour les anhydres du clinker, la masse relative totale de C_2S et de C_3S initialement à 20%, a diminué à 4,11% après le même temps d'immersion dans la solution agressive (Oueslati et Duchesne, 2014).

Les **métakaolins** quant à eux montrent également de bonnes performances face aux attaques de l'acide acétique expliqué par la pouzzolanité mais également par la résistance de ses anhydres (Oueslati et Duchesne, 2014). La dissolution des anhydres des métakaolins par l'acide acétique a été mesurée par le protocole de Oueslati et Duchesne (2014) par ^{29}Si MAS RMN. Les auteurs ont mesuré une dissolution de 0,69% en masse des anhydres du métakaolin après 2 mois d'immersion dans l'acide acétique contre 14,11% pour les anhydres C_2S et C_3S du portland.

À l'image des attaques acides, l'attaque des sels de NH_4^+ touche également la portlandite et décalcifie les C-S-H. Ainsi, la diminution de la part de portlandite en faveur de C-S-H et de la part de Ca dans le matériau aurait probablement les mêmes propriétés bénéfiques vis-à-vis de l'attaque par NH_4^+ que pour l'attaque par les acides organiques. La substitution d'addition pouzzolanique permet de limiter les cinétiques de détérioration par la diminution de la diffusion dans le béton grâce à une microstructure plus compacte et aussi par une plus faible quantité de portlandite (Escadeillas, 2013).

Pour les attaques par le CO_2 , les études ne montrent pas la diminution de la profondeur de carbonatation par halochromisme avec l'utilisation d'additions pouzzolaniques notamment par la consommation de la portlandite alcaline lors des réactions pouzzolaniques (Cyr, 2013; Pacheco Torgal et al., 2012).

3.1.1.2 Ciment alumineux (CAC)

Les CAC montrent également des performances intéressantes en termes de résistance vis-à-vis des attaques des acides organiques comme mis en évidence dans les études de Bertron et al. (2004) et Larreur-Cayol et al. (2011b). La durabilité des CAC est expliquée par la stabilité de leurs hydrates particulièrement les AH_3 comparé aux hydrates du ciment Portland (Scrivener et al., 1999; Larreur-Cayol et al., 2011b).

La prédominance de l'alumine par rapport à la chaux dans leur composition des ciments alumineux justifient également leur bonne résistance aux attaques acides. L'aluminate monocalcique : $CaO \cdot Al_2O_3$ est le constituant principal des CAC. L'hydratation des CAC produit ainsi des aluminates de calcium hydratés (C_xAH_y). L'attaque de ces C_xAH_y par les acides produit le trihydrate d'alumine (AH_3). L' AH_3 a une stabilité supérieure en pH acide comparé aux phases cimentaires hydratées de ciment Portland et des C_xAH_y (Figure I-32).

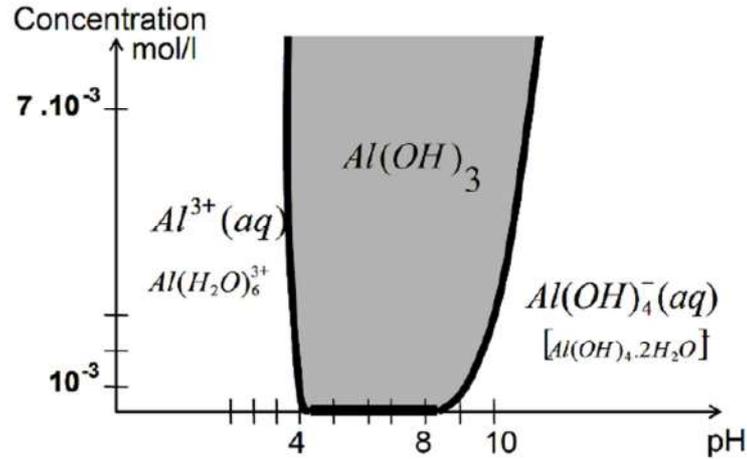


Figure I-32 : Diagramme de stabilité $Al(OH)_3$ (AH_3) (Lamberet et al. 2008)

Dans le cas d'une attaque acide, la libération du calcium dans les $CxAHy$ lors de la dissolution par les acides des hydrates des CAC contenant du calcium conduit à la formation d'un gel d'alumine à la surface du matériau. Ce gel d'alumine est stable jusqu'à des pH très acides (pH 3). Il constitue le reliquat de la matrice cimentaire après l'attaque. Sa porosité intrinsèque est vraisemblablement plus faible que celle des phases qui ont réagi pour aboutir à sa formation.

Par contre, les ciments alumineux ne montrent pas de meilleures performances que les ciments ordinaires vis-à-vis de la carbonatation (Fryda et al., 2008). Contrairement au ciment Portland, la carbonatation ne conduit pas systématiquement à une réduction de la porosité. Cela dépend du type d'aluminate au départ (I-27 et I-28). La carbonatation du CAH_{10} (non converti) aboutit à une augmentation de la porosité car le volume de $CaCO_3$ est très inférieur à celui de CAH_{10} . Alors que la carbonatation de C_3AH_6 (converti) diminue la porosité, la plus grande stabilité thermodynamique des hydrates convertis se traduit par une plus faible solubilité et une moindre disponibilité en ions calcium pour former la calcite.



3.1.2 Influence de la porosité

Les caractéristiques physiques de la matrice cimentaire dans le cas de bétons, de mortiers ou de pâtes de ciment ont une incidence sur les cinétiques de détérioration, comme discuté plus tôt. Dans le cas des matériaux cimentaires vis-à-vis des attaques chimiques, la porosité ouverte est la caractéristique physique ayant une incidence majeure sur les cinétiques de détérioration. Le contrôle

de la porosité (pour limiter les transferts) est possible en adaptant les conditions et les temps de cure, l'apport en eau lors du gâchage (rapport E/C) ou encore l'utilisation d'additions minérales (Escadeillas, 2013). L'augmentation du temps de cure permet la continuité de l'hydratation des grains anhydres avec un apport en eau maintenu (cure exogène) ou une limitation de la dessiccation (cure endogène). Ceci procure une porosité réarrangée en limitant les pores capillaires grâce à la continuité de l'hydratation. L'utilisation d'additions minérales réactives (laitiers de haut-fourneau, cendres volantes, métakaolin) dans les ciments CEM II, III, IV ou V ne diminue pas la porosité totale de la matrice cimentaire d'après les mesures de porosité (porosimétrie mercure ou à l'eau). Mais, la pouzzolanité ou l'hydraulicité latente de ces additions diminuent le diamètre des plus gros pores (Siddique and Klaus, 2009; Cyr, 2013).

Les meilleures performances des ciments aux laitiers face au ciment Portland sont en partie dues aux conditions optimales de cure (temps et apport en eau) pour les réactions pouzzolaniques et l'hydraulicité latente (Figure I-33) (Bouikni et al., 2009; Oueslati and Duchesne, 2012).

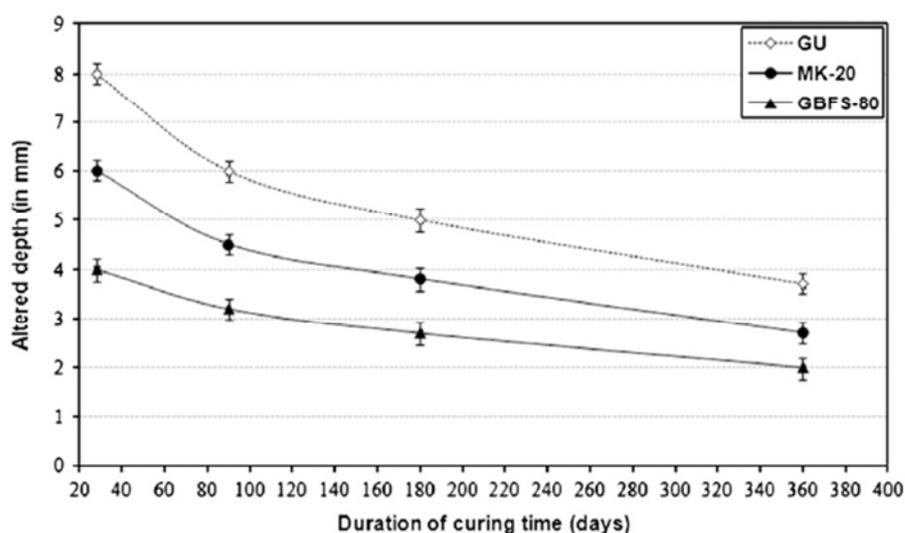


Figure I-33 : Profondeurs dégradées après 2 mois d'immersion dans de l'acide acétique en fonction du temps de cure pour des mortiers de ciment ordinaire (GU), ciment avec 20% de métakaolin (MK-20) et ciment avec 80% de laitiers (GBFS-80) (Oueslati and Duchesne, 2012)

Les matériaux cimentaires restent des matériaux poreux et donc la pénétration des agents agressifs même limitée est toujours possible.

3.2.3 Traitements chimiques de surface

Dans le cas spécifique des cuves en béton pour la vinification, un traitement de surface à base d'acide tartrique est appliqué sur les parois de cuves en béton pour combler la porosité de surface et donc limiter le transfert d'agents agressifs présents au cours de la vinification (fermentation

malolactique) au sein du matériau. Ce traitement n'a qu'une efficacité limitée dans le temps. Un traitement chimique similaire protecteur à partir d'acide oxalique sur les matériaux cimentaires ordinaires a été envisagé. Cet acide a déjà été testé comme un agent de protection de la surface du marbre (Monte and Sabbioni, 1987; Lazzarini and Salvadori, 1989). L'acide oxalique est un acide organique qui forme un sel de calcium, l'oxalate de calcium, protecteur pour le matériau cimentaire en réagissant avec la matrice cimentaire du Portland (Bertron and Duchesne, 2013). L'acide oxalique a été identifié comme protecteur pour les matériaux cimentaires ordinaires soumis aux attaques par un acide organique agressif (acide acétique) ou des acides minéraux (acide sulfurique et acide chlorhydrique) (Zivica and Bajza, 2001; Singh et al., 2003; Larreur-Cayol et al., 2011a). Larreur-Cayol et al. (2011a) ont montré que l'oxalate de calcium forme une couche à la surface du matériau cimentaire et ainsi comble la porosité en périphérie. La dissolution sacrificielle de la portlandite lors de l'attaque acide permet de former l'oxalate de calcium. La très faible solubilité ($1.10^{-3} \text{ g.100ml}^{-1}$) de l'oxalate de calcium comparé au tartrate de calcium ($2.10^{-2} \text{ g.100ml}^{-1}$) prolongerait la tenue du traitement comparé à celui à base d'acide tartrique. En effet, Larreur-Cayol et al. (2011) ont estimé que le volume molaire de l'oxalate de calcium ($V_m(\text{oxalate de calcium}) = 66,4 \text{ cm}^3/\text{mol}$) est adéquat car il remplirait le volume libéré par la portlandite dissoute de manière sacrificielle ($V_m(\text{portlandite}) = 33,1 \text{ cm}^3/\text{mol}$), la porosité capillaire ainsi qu'une part de la porosité des hydrates sans occasionner de contrainte dans la matrice cimentaire (Larreur-Cayol et al., 2011a). L'oxalate de calcium monohydraté ou encore appelé whewellite $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}_{(s)}$ est principalement identifié par les analyses minéralogiques sur la matrice cimentaire ordinaire. La protection offerte est tout de même encore limitée dans le temps (Voegel et al. 2013).

3.2 PERFORMANCE VIS-A-VIS DE LA COLONISATION MICROBIENNE

La colonisation microbienne d'une surface résulte de l'interaction entre 3 composants : les microorganismes, le milieu environnant et le matériau. Les cellules microbiennes influencent cette colonisation par leur hydrophobicité de surface, la présence ou non d'appendice extracellulaire ou encore leur capacité à sécréter des molécules messagères (Donlan, 2002). Le milieu réactionnel est déterminant dans l'établissement et la croissance du biofilm par son apport en nutriments ou encore ses conditions de pH, d'écoulement et de température. Le matériau quant à lui joue un rôle spécifique dans l'établissement du biofilm à sa surface. Les caractéristiques surfaciques du matériau impactant la colonisation sont les suivantes : la composition chimique, la rugosité, la porosité, l'hydrophobicité, et aussi la présence de charges surfaciques (Donlan, 2002). Ces propriétés surfaciques se retrouvent sous le terme de « *bioréceptivité* » du matériau comme l'aptitude d'un matériau (ou autre substrat) à se faire coloniser par un ou un groupe d'organismes vivants sans nécessairement subir de

biodétérioration tel que défini en 1995 par Guillitte pour les matériaux de construction (Guillitte, 1995). Dans le cas des matériaux cimentaires, les études se sont en plus intéressées à l'influence du pH alcalin de la solution interstitielle vis-à-vis de la colonisation microbienne.

Comme vu précédemment (§ 3), l'action des métabolites microbiens modifie, dès les premiers instants de la colonisation, la surface du matériau cimentaire (conditionnement de la surface par les bactéries). Son état de surface est donc évolutif au cours de l'immersion dans le milieu biologique. L'impact de l'état de surface initial du matériau aurait donc un intérêt limité dans le temps.

3.2.1 Compositions chimiques ou minéralogiques à la surface des matériaux cimentaires

L'aluminium très abondant dans les ciments alumineux (comparé au ciment courant) aurait des propriétés « bactériostatiques » ou répulsives pour les microorganismes (Herisson et al., 2013). Ceci pourrait expliquer les meilleures performances des CAC comparé aux ciments ordinaires vis-à-vis de la biodétérioration dans les réseaux d'assainissement (Herisson et al., 2013; Fryda et al., 2008; Herisson et al., 2013, 2014; Peyre-Lavigne et al., 2016). Seulement, une récente étude a montré que l'aluminium ne provoquerait un stress osmotique aux cellules que temporaire et qu'après 24 heures les bactéries se sont acclimatées (Buvignier et al., 2017)

Contrairement à l'aluminium, la précipitation de calcite qui abaisse le pH de surface favoriserait l'initiation de la prolifération microbienne à la surface du matériau cimentaire ordinaire (Leemann et al., 2010; Giovannacci et al., 2013). Plusieurs études ont corrélé l'amélioration de la formation de biofilm à la carbonatation de la surface du matériau cimentaire, donc recouvert de calcite, notamment par l'augmentation des cinétiques de colonisation (Wiktor et al., 2011, Tran et al., 2012, 2014). L'étude de Tran et al. (2012) en milieu aérien rapporte un temps de colonisation par des microorganismes acidophiles (*K. flaccidum*) de 30 jours pour la moitié de la surface d'un mortier CEM I carbonaté et de 70 jours pour la même surface mais non carbonaté (Tran et al. 2012).

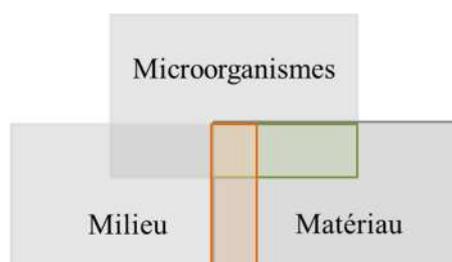
3.2.2 Influence des caractéristiques physiques de la surface des matériaux cimentaires

Plusieurs paramètres physiques de surface des matériaux cimentaires (rugosité, porosité, pH, hydrophobicité, charge surfacique) sont susceptibles d'influencer les premières étapes de formation du biofilm à la surface des matériaux.

Dans la littérature sur la colonisation microbienne en générale, les microorganismes semblent coloniser plus favorablement les surfaces avec une rugosité de l'ordre de leur taille (autour du

micromètre) (Flint et al., 2000; Katsikogianni and Missirlis, 2004). Ils se « nichent » plus particulièrement dans des creux, appelés aussi « vallées », plutôt que sur des pics (Characklis, 1981; Mitik-Dineva et al., 2008). La rugosité est majoritairement citée comme facteur surfacique déterminant dans la colonisation microbienne des matériaux cimentaires (Tran et al., 2012, 2014). La porosité de surface quant à elle est principalement perçue comme un paramètre amplificateur de la colonisation dans les milieux aériens (Tran et al., 2012; Giovannacci et al., 2013; Tran et al., 2014). Ensuite, le pH alcalin des matériaux cimentaires est très éloigné des conditions de pH optimales des microorganismes en général et particulièrement de ceux de la digestion anaérobie (pH 4-8). Mais, les microorganismes vont être capables de conditionner la surface et de proliférer. Enfin, on ne trouve pas d'informations à propos de l'influence des charges surfaciques ou encore de l'hydrophobicité des matériaux cimentaires sur la colonisation microbienne.

CONCLUSION(S)



Cette seconde partie s'est concentrée premièrement sur la définition de la matrice cimentaire du béton, lieu des détériorations dues aux agents agressifs dans les digesteurs. La matrice cimentaire est le résultat du mélange du ciment et de l'eau. Les nombreux ciments retrouvés sur le marché comptent les ciments courants (à base de clinker portland auquel est ajouté (selon des proportions normalisées) des additions minérales) ou encore les ciments alumineux. L'hydratation des espèces anhydres du ciment par l'ajout d'eau permet de former les hydrates. Les principaux hydrates ou familles d'hydrates formés sont : la portlandite (CH), les silicates de calcium hydratés (C-S-H), l'ettringite, le monosulfoaluminate de calcium hydraté, les aluminates de calcium hydratés et les phases aluminosilicates.

Les bétons doivent répondre aux prescriptions normatives de compositions de la norme européenne EN 206. Les textes de recommandation pour les ouvrages du secteur agricole et plus précisément de la méthanisation préconisent un béton répondant aux classes d'exposition soumis aux attaques chimiques XA2 (environnement d'agressivité chimique modérée) et XA3 (environnement à forte agressivité chimique) (EN 206). Les concentrations en agents agressifs mises en évidence dans la

première partie de ce chapitre supportent également un classement XA3 pour les milieux de la méthanisation. Toutefois, la norme ne considère ni les acides organiques (nature et concentration) ni les microorganismes dans le classement des environnements chimiques agressifs. Les prescriptions de la norme limitent l'apport en eau lors du gâchage et augmentent la teneur minimale en ciment. La norme restreint également l'ajout d'additions minérales pour ces classes d'exposition. Ici, les additions autorisées pour ces classes sont les cendres volantes, les laitiers de haut-fourneau, les métakaolins et les fumées de silice. Suite à ces classifications, les textes de recommandations préconisent principalement les ciments d'aluminates de calcium, les ciments de haut-fourneau, les ciments pouzzolaniques ou encore les ciments composés.

Les agents agressifs identifiés dans la phase liquide de la méthanisation sont : AGV (avec sel de calcium soluble), NH_4^+ , CO_2 dissous et aussi les microorganismes responsables de la production des agents chimiques agressifs. Les mécanismes de détérioration attribués à chacun des agents chimiques agressifs sont connus dans la littérature. Les AGV (avec sel de calcium soluble) et NH_4^+ sont responsables de la décalcification et la dissolution des phases de la matrice cimentaire. Le CO_2 dissous peut être quant à lui responsable également de la décalcification mais aussi de la carbonatation de la matrice cimentaire. En revanche, l'impact de la composante biologique responsable de la production de ces métabolites est beaucoup moins étudié. Cette composante semble avoir un rôle déterminant dans la biodétérioration en milieu biologique. En effet, la prolifération microbienne à la surface du matériau met ce dernier au contact d'une intense activité microbienne (taux de division et métabolisme accélérés). L'adhésion microbienne serait le lieu de l'intensification des phénomènes de détériorations du matériau cimentaire. Les mécanismes de détérioration au sein des milieux complexes réels restent encore aujourd'hui mal connus (Tableau I-10).

Tableau I-10 : Mécanismes de détérioration par les agents agressifs identifiés dans les milieux de la méthanisation et dans les milieux complexes réels

Agents agressifs et milieu	Mécanismes de détérioration
(1) AGV (avec sel de calcium soluble)	Décalcification et dissolution des phases hydratées et anhydres de la matrice cimentaire
(2) NH_4^+	
(3) CO_2 dissous	Carbonatation + décalcification
(4) Microorganismes	?
Milieux complexes réels (1)+(2)+(3)+(4)	

Pour limiter des détériorations des métabolites ou encore d'après des études dans les milieux réels agricoles, les additions minérales (principalement les laitiers de haut-fourneau et les métakaolins) ou encore les ciments alumineux présentent des caractéristiques performantes telles que (i) la diminution de la part de calcium par rapport au clinker portland, (ii) la pouzzolanité consommatrice

Chapitre I : Etude bibliographique

de la portlandite au profit de C-S-H plus stables et (iii) la résistance de leurs anhydres face à ceux du clinker. On retiendra principalement les laitiers de haut-fourneau et les ciments alumineux qui montrent les meilleures performances face aux attaques acides ou dans les milieux réels dans la littérature.

CONCLUSION ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Cette synthèse bibliographique donne les connaissances pluridisciplinaires requises pour l'étude de la durabilité du béton des digesteurs anaérobies.

La première partie de cette étude bibliographique visait à poser les bases du contexte de la digestion anaérobie comme secteur industriel. Ce bioprocédé permet la valorisation de déchets organiques et de biodéchets principalement issus du secteur agricole par l'intermédiaire de microorganismes spécifiques en vecteur d'énergie renouvelable, le biogaz. Les digesteurs, structures en béton accueillant ce bioprocédé, contiennent une phase gazeuse, le biogaz, et une phase solide et liquide faite de déchets, de microorganismes et de métabolites microbiens. Cette partie s'est concentrée sur la phase solide et liquide du digesteur. D'un point de vue chimique, les concentrations maximales en métabolites agressifs pour le béton produits par les microorganismes sont de 1000-5000 mg.L⁻¹ en AGV, supérieures à 1000 mg.L⁻¹ en NH₄⁺ et de l'ordre de 2000-5000 mg.L⁻¹ en CO₂ dissous. Le procédé de digestion anaérobie est un procédé fragile. En cas d'intoxication ou de défaut, les concentrations notamment celles en AGV peuvent facilement dépasser la gamme de concentrations décrites. *Les concentrations mesurées dans les milieux de la digestion anaérobie restent très variables selon les déchets valorisés et au cours du procédé* (Figure I-34 ,1). D'un point de vue biologique, le mode de vie communautaire, en biofilms, est l'organisation préférentielle de la flore microbienne. Cette organisation amplifie les performances du bioprocédé. D'un point de vue des conditions environnementales opérées, les digesteurs sont maintenus à environ 37°C et en conditions anaérobies strictes.

Une seconde partie s'est concentrée sur le béton dans la filière de méthanisation. Le béton est un matériau durci composé d'une matrice cimentaire. La matrice cimentaire du béton est particulièrement sensible aux agents chimiques agressifs présents dans les milieux de la méthanisation.

D'après les mécanismes attribués aux métabolites produits dans le digesteur, la matrice cimentaire est exposée à plusieurs mécanismes de biodétérioration dans la phase solide et liquide : la décalcification et la carbonatation. *Jusqu'à présent, les détériorations par des agents chimiques agressifs présents ont fait l'objet d'études dans la littérature mais les cinétiques de détérioration sont très variables faute de méthodes expérimentales standardisées* (Figure I-34, 2).

L'adhésion microbienne à la surface du matériau serait un facteur d'intensification des détériorations. *Seulement, l'action de la composante bactérienne dans l'altération est encore mal connue, notamment du fait de la complexité expérimentale de l'étude des interactions bactérie/matériau cimentaire. La difficulté réside dans la discrimination de l'effet des bactéries de celui des métabolites* (Figure I-34, 3). *De manière générale, les milieux biologiques réels du secteur agricole enregistrent un manque considérable d'études malgré les cas de détériorations sur les structures réels* (Figure I-34, 4).

Certains matériaux cimentaires présentent des propriétés performantes face aux agents agressifs grâce à leur composition chimique et minéralogique. Les laitiers de haut-fourneau et les métakaolins montrent ainsi de bonnes performances face aux attaques acides (AGV). Les CAC aussi sont souvent cités dans le cas des milieux biologiques agressifs. *En revanche, un nombre modéré d'études traite des performances de liants enrichis en additions minérales ou encore de CAC vis-à-vis des métabolites agressifs* (Figure I-34, 5) *et dans les milieux biologiques malgré leurs atouts certains* (Figure I-34, 6). *L'étude de matériaux performants dans les milieux biologiques se penche également sur l'état de surface des matériaux cimentaires face à la colonisation bactérienne. Cependant, la bioréceptivité des matériaux cimentaires est encore une notion peu comprise dans les systèmes immergés* (Figure I-34, 7). *En effet, peu d'études semblent avoir été menées sur l'état de surface des matériaux cimentaires en termes de rugosité, d'hydrophobicité ou encore de charges surfaciques en milieux immergés* (Figure I-34, 8).

La Figure I-34 illustre les *verrous scientifiques* mis en évidence dans la bibliographie. Ces verrous impliquent soit une composante soit l'intersection entre plusieurs composantes de la biodétérioration (Figure I-34).

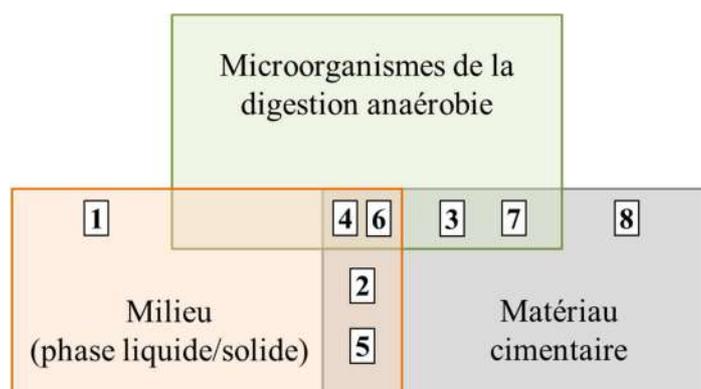


Figure I-34 : Localisation des verrous scientifiques mis en évidence dans l'étude de la biodétérioration des matériaux cimentaires dans la filière de méthanisation

Chapitre I : Etude bibliographique

La suite de ce travail de thèse se concentre sur certains des verrous scientifiques mis en évidence ici :

- Le chapitre III traite des verrous scientifiques 1 concernant le « milieu » avec la caractérisation des agents chimiques et biologiques agressifs au cours de la digestion anaérobie, le verrou scientifique 8 concernant le « matériau » avec la caractérisation de la rugosité de surface de pâte de ciment et les verrous scientifiques 3 et 7 concernant l'interaction « Microorganismes/Matériau » avec l'identification et la comparaison de la flore microbienne dans le milieu réactionnel et en biofilm à la surface de matériaux cimentaires courants et alternatifs .
- Les chapitres IV et V traitent des verrous scientifiques 4 et 6 concernant l'interaction « Milieu/Microorganismes/Matériau » par l'étude des cinétiques et des mécanismes d'altération de matériaux cimentaires courants et alternatifs dans les milieux réels. Le chapitre IV traite des résultats en laboratoire au cours de la digestion anaérobie de biodéchet réels. Enfin, le chapitre V aborde la campagne expérimentale *in situ*.

REFERENCES:

- ADEME (2013). Estimation des gisements potentiels de substrats utilisables en méthanisation (ADEME).
- ADEME Bourgogne (2013). La méthanisation agricole en voie sèche discontinue (Bourgogne: ADEME).
- ADEME Bourgogne (2014). La biologie des digesteurs à destination des exploitations d'unités de méthanisation (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie).
- Ahring, B.K. (2003). Perspectives for Anaerobic Digestion. In Biomethanation I, P.B.K. Ahring, I. Angelidaki, E.C. de Macario, H.N. Gavala, J. Hofman-Bang, A.J.L. Macario, S.J.W.H.O. Elferink, L. Raskin, A.J.M. Stams, P. Westermann, et al., eds. (Springer Berlin Heidelberg), pp. 1–30.
- Alexander, M.G., and Fourie, C. (2011). Performance of sewer pipe concrete mixtures with portland and calcium aluminate cements subject to mineral and biogenic acid attack. *Mater Struct* *44*, 313–330.
- Alexander, M., Bertron, A., and Belie, N.D. (2012). Performance of Cement-Based Materials in Aggressive Aqueous Environments: State-of-the-Art Report, RILEM TC 211 - PAE (Springer Science & Business Media).
- Allsopp, D., Seal, K.J., and Gaylarde, C.C. (1986). Introduction to biodeterioration (Cambridge University Press).
- Ambroise, J., Murat, M., and Péra, J. (1985). Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals V. Extension of the research and general conclusions. *Cement and Concrete Research* *15*, 261–268.
- Ambroise, J., Maximilien, S., and Pera, J. (1994). Properties of Metakaolin blended cements. *Advanced Cement Based Materials* *1*, 161–168.
- Andersson, J., and Björnsson, L. (2002). Evaluation of straw as a biofilm carrier in the methanogenic stage of two-stage anaerobic digestion of crop residues. *Bioresour. Technol.* *85*, 51–56.
- Apedo, K.L., Munzer, C., He, H., Montgomery, P., Serres, N., Fond, C., and Feugeas, F. (2015). Cement paste surface roughness analysis using coherence scanning interferometry and confocal microscopy. *Materials Characterization* *100*, 108–119.
- Baroghel-Bouny, V., Capra, B., and Laurens, S. (2008). La durabilité des armatures et du béton d'enrobage. In *La Durabilité Des Bétons*, (Presses des ponts), pp. 303–385.
- Beloin, C., Roux, A., and Ghigo, J.-M. (2008). Escherichia coli Biofilms. In *Bacterial Biofilms*, T. Romeo, ed. (Springer Berlin Heidelberg), pp. 249–289.
- Bendinger, B., Rijnaarts, H.H.M., Altendorf, K., and Zehnder, A.J.B. (1993). Physicochemical Cell Surface and Adhesive Properties of Coryneform Bacteria Related to the Presence and Chain Length of Mycolic Acids. *Appl Environ Microbiol* *59*, 3973–3977.
- Bengelsdorf, F. R., Gabris, C., Michel, L., Zak, M., Kazda, M., and 1 Institute of Microbiology and Biotechnology, Ulm University, Albert-Einstein-Allee 11, D-89081 Ulm, Germany; (2015). Syntrophic microbial communities on straw as biofilm carrier increase the methane yield of a biowaste-digesting biogas reactor. *AIMS Bioengineering* *2*, 264–276.
- Bensted, J. (1993). Effect of silage upon hardened cement and concrete. *Il Cemento* *1*, 3–10.

Bertron, A. (2013). Methods for Testing Cementitious Materials Exposed to Organic Acids. In Performance of Cement-Based Materials in Aggressive Aqueous Environments, M. Alexander, A. Bertron, and N.D. Belie, eds. (Springer Netherlands), pp. 355–387.

Bertron, A. (2014). Understanding interactions between cementitious materials and microorganisms: a key to sustainable and safe concrete structures in various contexts. *Mater Struct* 47, 1787–1806.

Bertron, A., and Duchesne, J. (2013). Attack of Cementitious Materials by Organic Acids in Agricultural and Agrofood Effluents. In Performance of Cement-Based Materials in Aggressive Aqueous Environments, M. Alexander, A. Bertron, and N.D. Belie, eds. (Springer Netherlands), pp. 131–173.

Bertron, A., Escadeillas, G., and Duchesne, J. (2004). Cement pastes alteration by liquid manure organic acids: chemical and mineralogical characterization. *Cement and Concrete Research* 34, 1823–1835.

Bertron, A., Duchesne, J., and Escadeillas, G. (2005a). Accelerated tests of hardened cement pastes alteration by organic acids: analysis of the pH effect. *Cem. Concr. Res.* 35, 155–166.

Bertron, A., Coutand, M., Cameleyre, X., Escadeillas, G., and Duchesne, J. (2006). Attaques chimique et biologique des effluents agricoles et agroalimentaires sur les matériaux cimentaires. *Matériaux & Techniques* 93, 111–121.

Bertron, A., Duchesne, J., and Escadeillas, G. (2005c). Attack of cement pastes exposed to organic acids in manure. *Cem. Concr. Compos.* 27, 898–909.

Bertron, A., Duchesne, J., and Escadeillas, G. (2007). Degradation of cement pastes by organic acids. *Materials and Structures* 40, 341–354.

Bertron, A., Voegel, C., Erable, B., and Escadeillas, G. (2015). Durabilité des bétons dans les structures des secteurs agricoles, agroalimentaires et la méthanisation. *Annales Du Bâtiment et Des Travaux Publics* 65, 30–38,5–6.

Bos, R., Mei, H.C. van der, and Busscher, H.J. (1999). Physico-chemistry of initial microbial adhesive interactions – its mechanisms and methods for study. *FEMS Microbiology Reviews* 23, 179–230.

Bouikni, A., Swamy, R.N., and Bali, A. (2009). Durability properties of concrete containing 50% and 65% slag. *Construction and Building Materials* 23, 2836–2845.

Breure, A.M., and Andel, J.G. van (1984). Hydrolysis and acidogenic fermentation of a protein, gelatin, in an anaerobic continuous culture. *Appl Microbiol Biotechnol* 20, 40–45.

Buvignier, A., Peyre-Lavigne M., Patapy C., Paul E., Bertron A., (2017). Understanding the resistance of calcium aluminate cements in sewer environments: role of soluble aluminium on the SOB activity and role of the biofilm in the degradation, XIV DBMC, Ghent, Belgium, 29-31 mai 2017

Carde, C., Escadeillas, G., and François, A.H. (1997). Use of ammonium nitrate solution to simulate and accelerate the leaching of cement pastes due to deionized water. *Magazine of Concrete Research* 49, 295–301.

Characklis, W.G. (1981). Bioengineering report: Fouling biofilm development: A process analysis. *Biotechnol. Bioeng.* 23, 1923–1960.

Chen, T.-H., and Hashimoto, A.G. (1996). Effects of pH and substrate:inoculum ratio on batch methane fermentation. *Bioresource Technology* 56, 179–186.

Chen, Y., Cheng, J.J., and Creamer, K.S. (2008). Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresource Technology* 99, 4044–4064.

Chynoweth, D.P., and Pullammanappallil, P. (1996). Anaerobic Digestion of Municipal Solid Waste. In *Microbiology of Solid Waste*, (CRC Press),.

Chynoweth, D.P., Turick, C.E., Owens, J.M., Jerger, D.E., and Peck, M.W. (1993). Biochemical methane potential of biomass and waste feedstocks. *Biomass and Bioenergy* 5, 95–111.

CIMBETON, SNBPE, and SNBP (2007). Ouvrages en béton pour l'exploitation agricoles et les aménagements ruraux, Conception, prescription, réalisations.

Cohen, A., Zoetemeyer, R.J., van Deursen, A., and van Andel, J.G. (1979). Anaerobic digestion of glucose with separated acid production and methane formation. *Water Research* 13, 571–580.

Colleran, E., Finnegan, S., and Lens, P. (1995). Anaerobic treatment of sulphate-containing waste streams. *Antonie van Leeuwenhoek* 67, 29–46.

Cyr, M. (2013). 8 - Influence of supplementary cementitious materials (SCMs) on concrete durability. In *Eco-Efficient Concrete*, F. Pacheco-Torgal, S. Jalali, J. Labrincha, and V.M. John, eds. (Woodhead Publishing), pp. 153–197.

De Belie, N. (1997). A Survey on Concrete Floors in Pig Houses and their Degradation. *Journal of Agricultural Engineering Research* 66, 151–156.

De Belie, N., Debruyckere, M., Van Nieuwenburg, D., and De Blaere, B. (1997). Attack of Concrete Floors in Pig Houses by Feed Acids: Influence of Fly Ash Addition and Cement-bound Surface Layers. *Journal of Agricultural Engineering Research* 68, 101–108.

De Belie, N., Lenehan, J.J., Braam, C.R., Svennerstedt, B., Richardson, M., and Sonck, B. (2000). Durability of building materials and components in the agricultural environment, Part III: Concrete structures. *Journal of Agricultural Engineering Research* 76, 3–16.

Deschner, F., Lothenbach, B., Winnefeld, F., and Neubauer, J. (2013). Effect of temperature on the hydration of Portland cement blended with siliceous fly ash. *Cement and Concrete Research* 52, 169–181.

Diamond, S. (2004). The microstructure of cement paste and concrete—a visual primer. *Cement and Concrete Composites* 26, 919–933.

Donlan, R. M. (2002). Biofilms: microbial life on surfaces. *Emerg Infect Dis*, 8(9).

Durdziński, P.T., Dunant, C.F., Haha, M.B., and Scrivener, K.L. (2015). A new quantification method based on SEM-EDS to assess fly ash composition and study the reaction of its individual components in hydrating cement paste. *Cement and Concrete Research* 73, 111–122.

Escadeillas, G. (2013). Ammonium Nitrate Attack on Cementitious Materials. In *Performance of Cement-Based Materials in Aggressive Aqueous Environments*, M. Alexander, A. Bertron, and N.D. Belie, eds. (Springer Netherlands), pp. 113–130.

Escadeillas, G., and Hornain, H. (2008). La durabilité des bétons vis-à-vis des environnements chimiquement agressifs. In *La Durabilité Des Béton*, (Presses des ponts), pp. 613–705.

Espinoza-Escalante, F.M., Pelayo-Ortiz, C., Navarro-Corona, J., González-García, Y., Bories, A., and Gutiérrez-Pulido, H. (2009). Anaerobic digestion of the vinasses from the fermentation of Agave tequilana Weber to tequila: The effect of pH, temperature and hydraulic retention time on the production of hydrogen and methane. *Biomass and Bioenergy* 33, 14–20.

Evans, G.M., and Furlong, J.C. (2011). *Environmental Biotechnology: Theory and Application* (Wiley).

Flint, S.H., Brooks, J.D., and Bremer, P.J. (2000). Properties of the stainless steel substrate, influencing the adhesion of thermo-resistant streptococci. *Journal of Food Engineering* 43, 235–242.

Fryda, H., Saucier, F., Lamberet, S., Scrivener, K., and Guinot, D. (2008). La durabilité des bétons d'aluminates de calcium. In *La Durabilité Des Béton*, (Presses des ponts),.

Gadelmawla, E.S., Koura, M.M., Maksoud, T.M.A., Elewa, I.M., and Soliman, H.H. (2002). Roughness parameters. *Journal of Materials Processing Technology* 123, 133–145.

Gaylarde, C., Silva, M.R., and Warscheid, T. (2003). Microbial impact on building materials: an overview. *Mat. Struct.* 36, 342–352.

Gerardi, M.H. (2003a). Bacteria. In *The Microbiology of Anaerobic Digesters*, (John Wiley & Sons, Inc.), pp. 11–16.

Gerardi, M.H. (2003b). Mixing. In *The Microbiology of Anaerobic Digesters*, (John Wiley & Sons), pp. 117–119.

Giannantonio, D.J., Kurth, J.C., Kurtis, K.E., and Sobocky, P.A. (2009). Effects of concrete properties and nutrients on fungal colonization and fouling. *International Biodeterioration & Biodegradation* 63, 252–259.

Giovannacci, D., Leclaire, C., Horgnies, M., Ellmer, M., Mertz, J.D., Oriol, G., Chen, J., and Boust, F. (2013). Algal colonization kinetics on roofing and façade tiles: Influence of physical parameters. *Construction and Building Materials* 48, 670–676.

Gruyaert, E., Van den Heede, P., Maes, M., and De Belie, N. (2012). Investigation of the influence of blast-furnace slag on the resistance of concrete against organic acid or sulphate attack by means of accelerated degradation tests. *Cement and Concrete Research* 42, 173–185.

Guillitte, O. (1995). The Deterioration of Monuments Bioreceptivity: a new concept for building ecology studies. *Science of The Total Environment* 167, 215–220.

Haas, J. (2012). Etude expérimentale et modélisation thermodynamique du système CaO-SiO₂-(Al₂O₃)-H₂O, Université de Bourgogne, Dijon.

Herisson, J., van Hullebusch, E.D., Moletta-Denat, M., Taquet, P., and Chaussadent, T. (2013). Toward an accelerated biodeterioration test to understand the behavior of Portland and calcium aluminate cementitious materials in sewer networks. *International Biodeterioration & Biodegradation* 84, 236–243.

Herisson, J., Guéguen-Minerbe, M., van Hullebusch, E.D., and Chaussadent, T. (2014). Behaviour of different cementitious material formulations in sewer networks. *Water Sci. Technol.* *69*, 1502–1508.

Hill, D.T., and Holmberg, R.D. (1988a). Long chain volatile fatty acid relationships in anaerobic digestion of swine waste. *Biological Wastes* *23*, 195–214.

Hill, D.T., and Holmberg, R.D. (1988b). Long chain volatile fatty acid relationships in anaerobic digestion of swine waste. *Biological Wastes* *23*, 195–214.

INERIS (2011). Règles de sécurité des installations de méthanisation agricole.

INRS (2013). Méthanisation de déchets issus de l'élevage, de l'agriculture et de l'agroalimentaire Risques et prescriptions de sécurité.

Jenkins, S.R., Morgan, J.M., and Sawyer, C.L. (1983). Measuring Anaerobic Sludge Digestion and Growth by a Simple Alkalimetric Titration. *Journal (Water Pollution Control Federation)* *55*, 448–453.

Jenkins, S.R., Morgan, J.M., and Zhang, X. (1991). Measuring the Usable Carbonate Alkalinity of Operating Anaerobic Digesters. *Research Journal of the Water Pollution Control Federation* *63*, 28–34.

Jeris, J.S., and McCarty, P.L. (1965). The Biochemistry of Methane Fermentation Using [image] Tracers. *Journal (Water Pollution Control Federation)* *37*, 178–192.

Karakashev, D., Batstone, D.J., and Angelidaki, I. (2005). Influence of environmental conditions on methanogenic compositions in anaerobic biogas reactors. *Appl. Environ. Microbiol.* *71*, 331–338.

Katsikogianni, M., and Missirlis, Y.F. (2004). Concise review of mechanisms of bacterial adhesion to biomaterials and of techniques used in estimating bacteria-material interactions. *Eur Cell Mater* *8*, 37–57.

Khanal, S.K. (2009). Overview of Anaerobic Biotechnology. In *Anaerobic Biotechnology for Bioenergy Production*, S.K.K.P.D. P.E, ed. (Wiley-Blackwell), pp. 1–27.

Kiener, A., & Leisinger, T. (1983). Oxygen sensitivity of methanogenic bacteria. *Systematic and Applied Microbiology*, *4*(3), 305-312.

Kocaba, V., Gallucci, E., and Scrivener, K.L. (2012). Methods for determination of degree of reaction of slag in blended cement pastes. *Cement and Concrete Research* *42*, 511–525.

Koenig, A., and Dehn, F. (2016). Biogenic acid attack on concretes in biogas plants. *Biosystems Engineering* *147*, 226–237.

Lahav, O., and Morgan, B. (2004). Titration methodologies for monitoring of anaerobic digestion in developing countries—a review. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* *79*, 1331–1341.

Lamberet, S., Guinot, D., Lempereur, E., Talley, J., Alt, C. (2008) .Field investigations of high performance calcium aluminate mortar for wastewater applications – Calcium aluminate Cements, proceedings of the centenary Conference, Avignon, 30 June – 2 July 2008. Fentiman CH, Mangabhai RJ and Scrivener KL. (editors).

Lang, E. (2002). Blast furnace cements. In *Structure and Performance of Cements*, (J. Bensted and P. Barnes), pp. 310–323.

Langer, S., Schropp, D., Bengelsdorf, F.R., Othman, M., and Kazda, M. (2014). Dynamics of biofilm formation during anaerobic digestion of organic waste. *Anaerobe* 29, 44–51.

Larreur-Cayol, S., Bertron, A., and Escadeillas, G. (2011a). Degradation of cement-based materials by various organic acids in agro-industrial waste-waters. *Cement and Concrete Research* 41, 882–892.

Larreur-Cayol, S., Bertron, A., San Nicolas, R., and Escadeillas, G. (2011b). Durability of different binders in synthetic agricultural effluents, in. (Québec, Canada),.

Lata, K., Rajeshwari, K.V., Pant, D.C., and Kishore, V.V.N. (2002). Volatile fatty acid production during anaerobic mesophilic digestion of tea and vegetable market wastes. *World Journal of Microbiology and Biotechnology* 18, 589–592.

Lavigne, M.P., Bertron, A., Botanch, C., Auer, L., Hernandez-Raquet, G., Cockx, A., Foussard, J.-N., Escadeillas, G., and Paul, E. (2016). Innovative approach to simulating the biodeterioration of industrial cementitious products in sewer environment. Part II: Validation on CAC and BFSC linings. *Cement and Concrete Research* 79, 409–418.

Lazzarini, L., and Salvadori, O. (1989). A Reassessment of the Formation of the Patina Called "Scialbatura." *Studies in Conservation* 34, 20–26.

Leemann, A., Lothenbach, B., and Hoffmann, C. (2010). Biologically induced concrete deterioration in a wastewater treatment plant assessed by combining microstructural analysis with thermodynamic modeling. *Cement and Concrete Research* 40, 1157–1164.

Lesteur, M., Bellon-Maurel, V., Gonzalez, C., Latrille, E., Roger, J.M., Junqua, G., and Steyer, J.P. (2010). Alternative methods for determining anaerobic biodegradability: A review. *Process Biochemistry* 45, 431–440.

Lettinga, G., Rebac, S., and Zeeman, G. (2001). Challenge of psychrophilic anaerobic wastewater treatment. *Trends in Biotechnology* 19, 363–370.

L'Hôpital, E. (2014). Aluminium and alkali uptake in calcium silicate hydrates (C-S-H) », Ecole polytechnique fédérale de Lausanne.

Li, K., Stroeven, M., Stroeven, P., and Sluys, L.J. (2016). Investigation of liquid water and gas permeability of partially saturated cement paste by DEM approach. *Cement and Concrete Research* 83, 104–113.

Magniont, C., Coutand, M., Bertron, A., Cameleyre, X., Lafforgue, C., Beaufort, S., and Escadeillas, G. (2011). A new test method to assess the bacterial deterioration of cementitious materials. *Cement and Concrete Research* 41, 429–438.

Manso, S., De Muynck, W., Segura, I., Aguado, A., Steppe, K., Boon, N., and De Belie, N. (2014). Bioreceptivity evaluation of cementitious materials designed to stimulate biological growth. *Science of The Total Environment* 481, 232–241.

Manso, S., Calvo-Torras, M.Á., De Belie, N., Segura, I., and Aguado, A. (2015). Evaluation of natural colonisation of cementitious materials: Effect of bioreceptivity and environmental conditions. *Science of The Total Environment* 512–513, 444–453.

- Massana, J., Guerrero, A., Antón, R., Garcimartín, M.A., and Sánchez, E. (2013). The aggressiveness of pig slurry to cement mortars. *Biosystems Engineering* *114*, 124–134.
- Massazza, F. (2003). Pozzolana and Pozzolanic Cements. In *LEA's Chemistry of Cement and Concrete*.
- McCarty, P.L. (1964). Anaerobic treatment fundamentals. *Public Works Sept., Oct., Nov., Dec. Issues*.
- Mehta, P.K. (1998). Role of Pozzolanic and Cementious Material in Sustainable Development of the Concrete Industry. *SP 178*, 1–20.
- Midgley, H.G., and Bhaskara Rao, P. (1978). Formation of stratlingite, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, in relation to the hydration of high alumina cement. *Cement and Concrete Research* *8*, 169–172.
- Mitik-Dineva, N., Wang, J., Mocanasu, R.C., Stoddart, P.R., Crawford, R.J., and Ivanova, E.P. (2008). Impact of nano-topography on bacterial attachment. *Biotechnol J* *3*, 536–544.
- Monte, M.D., and Sabbioni, C. (1987). A Study of the Patina Called "Scialbatura" on Imperial Roman Marbles. *Studies in Conservation* *32*, 114–121.
- Moranville-Regourd, M. (2003). Cements Made From Blastfurnace Slag. In *LEA's Chemistry of Cement and Concrete*.
- Murat, M. (1983). Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals. I. Preliminary investigation on metakaolinite. *Cement and Concrete Research* *13*, 259–266.
- Neves, L., Oliveira, R., and Alves, M.M. (2004). Influence of inoculum activity on the bio-methanization of a kitchen waste under different waste/inoculum ratios. *Process Biochemistry* *39*, 2019–2024.
- Nica, D., Davis, J.L., Kirby, L., Zuo, G., and Roberts, D.J. (2000). Isolation and characterization of microorganisms involved in the biodeterioration of concrete in sewers. *International Biodeterioration & Biodegradation* *46*, 61–68.
- Nonat, A. (2008). L'hydratation des ciments. In *La Durabilité Des Bétons*, (Presses de l'école nationale des ponts et chaussées), pp. 25–50.
- O'Connell, M., McNally, C., and Richardson, M.G. (2010). Biochemical attack on concrete in wastewater applications: A state of the art review. *Cement and Concrete Composites* *32*, 479–485.
- Ollivier, J.-P., and Torrenti, J.-M. (2008). La structure poreuse des bétons et les propriétés de transfert. In *La Durabilité Des Bétons*, (Presses des ponts), pp. 51–133.
- Queslati, O., and Duchesne, J. (2012). The effect of SCMs and curing time on resistance of mortars subjected to organic acids. *Cement and Concrete Research* *42*, 205–214.
- Queslati, O., and Duchesne, J. (2014). Resistance of blended cement pastes subjected to organic acids: Quantification of anhydrous and hydrated phases. *Cement and Concrete Composites* *45*, 89–101.
- Pacheco Torgal, F., Miraldo, S., Labrincha, J.A., and De Brito, J. (2012). An overview on concrete carbonation in the context of eco-efficient construction: Evaluation, use of SCMs and/or RAC. *Construction and Building Materials* *36*, 141–150.

Pavlík, V. (1994). Corrosion of hardened cement paste by acetic and nitric acids part I: Calculation of corrosion depth. *Cement and Concrete Research* 24, 551–562.

Pavlík, V., and Unčík, S. (1997). The rate of corrosion of hardened cement pastes and mortars with additive of silica fume in acids. *Cement and Concrete Research* 27, 1731–1745.

Pecheva, E., Montgomery, P., Montaner, D., and Pramatarova, L. (2007). White light scanning interferometry adapted for large-area optical analysis of thick and rough hydroxyapatite layers. *Langmuir* 23, 3912–3918.

Pelmont, J. (2005). Génomes - Adaptations - Communications. In *Biodégradations et Métabolismes*, (EDP Sciences), pp. 71–129.

Lavigne, M. P., Bertron, A., Botanch, C., Auer, L., Hernandez-Raquet, G., Cockx, A., Paul, E. (2016). Innovative approach to simulating the biodeterioration of industrial cementitious products in sewer environment. Part II: Validation on CAC and BFSC linings. *Cement and Concrete Research*, 79, pp. 409–418.

Phung, Q.T., Maes, N., Jacques, D., Schutter, G.D., and Ye, G. (2014). Decalcification of cement paste in NH_4NO_3 solution: Microstructural alterations and its influence on the transport properties. In *ResearchGate*, pp. 179–187.

Pinho, S.C., Ratusznei, S.M., Rodrigues, J.A.D., Foresti, E., and Zaiat, M. (2004). Influence of the agitation rate on the treatment of partially soluble wastewater in anaerobic sequencing batch biofilm reactor. *Water Research* 38, 4117–4124.

Pol, L.W.H., Lens, P.N.L., Stams, A.J.M., and Lettinga, G. (1998). Anaerobic treatment of sulphate-rich wastewaters. *Biodegradation* 9, 213–224.

Poyet, S., Bescop, P.L., Pierre, M., Chomat, L., and Blanc, C. (2012). Accelerated leaching of cementitious materials using ammonium nitrate (6M): influence of test conditions. *European Journal of Environmental and Civil Engineering* 16, 336–351.

Prescott, Harley, Klein, Wiley, Shewood, and Woolverton (2010). *Microbiologie* (De Boeck).

Pringle, J.H., and Fletcher, M. (1983). Influence of Substratum Wettability on Attachment of Freshwater Bacteria to Solid Surfaces. *Appl Environ Microbiol* 45, 811–817.

Raposo, F., Banks, C.J., Siegert, I., Heaven, S., and Borja, R. (2006). Influence of inoculum to substrate ratio on the biochemical methane potential of maize in batch tests. *Process Biochemistry* 41, 1444–1450.

Rasi, S., Veijanen, A., and Rintala, J. (2007). Trace compounds of biogas from different biogas production plants. *Energy* 32, 1375–1380.

Rzsn, B., Simon, M., and Fleky, G. (2012). Co-Digestion of Organic Waste and Sewage Sludge by Dry Batch Anaerobic Treatment. In *Management of Organic Waste*, S. Kumar, ed. (InTech),.

Salminen, E., and Rintala, J. (2002). Anaerobic digestion of organic solid poultry slaughterhouse waste-- a review. *Bioresour. Technol.* 83, 13–26.

- Sánchez, E., Massana, J., Garcimartín, M.A., and Moragues, A. (2008). Mechanical strength and microstructure evolution of fly ash cement mortar submerged in pig slurry. *Cement and Concrete Research* *38*, 717–724.
- Sánchez, E., Moragues, A., Massana, J., Guerrero, A., and Fernandez, J. (2009). Effect of pig slurry on two cement mortars: Changes in strength, porosity and crystalline phases. *Cement and Concrete Research* *39*, 798–804.
- Santos, P.M.D., and Júlio, E.N.B.S. (2013). A state-of-the-art review on roughness quantification methods for concrete surfaces. *Construction and Building Materials* *38*, 912–923.
- Sawyer, C., McCarty, P., and Parkin, G. (2002). *Chemistry for Environmental Engineering and Science* (Boston: McGraw-Hill Education).
- Schink, P.B., and Stams, A.J.M. (2013). Syntrophism Among Prokaryotes. In *The Prokaryotes*, E. Rosenberg, E.F. DeLong, S. Lory, E. Stackebrandt, and F. Thompson, eds. (Springer Berlin Heidelberg), pp. 471–493.
- Scrivener, K.L. (2004). Backscattered electron imaging of cementitious microstructures: understanding and quantification. *Cement and Concrete Composites* *26*, 935–945.
- Scrivener, K.L., and Capmas, A. (2003). Calcium aluminate cements. In *LEA's Chemistry of Cement and Concrete*.
- Scrivener, K.L., Cabiron, J.-L., and Letourneux, R. (1999). High-performance concretes from calcium aluminate cements. *Cement and Concrete Research* *29*, 1215–1223.
- Shi, C., and Stegemann, J.A. (2000). Acid corrosion resistance of different cementing materials. *Cement and Concrete Research* *30*, 803–808.
- Shirakawa, M.A., Beech, I.B., Tapper, R., Cincotto, M.A., and Gambale, W. (2003). The development of a method to evaluate bioreceptivity of indoor mortar plastering to fungal growth. *International Biodeterioration & Biodegradation* *51*, 83–92.
- Siddique, R., and Klaus, J. (2009). Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete: A review. *Applied Clay Science* *43*, 392–400.
- Singh, N., Mishra, P., Singh, V., and Narang, K.. (2003). Effects of hydroxyethyl cellulose and oxalic acid on the properties of cement. *Cement and Concrete Research* *33*, 1319–1329.
- Speece, R.E. (1983). Anaerobic biotechnology for industrial wastewater treatment. *Environ. Sci. Technol.* *17*, 416A – 427A.
- Speece, R.E. (1996). *Anaerobic biotechnology for industrial wastewaters* (Nashville, Tenn.: Archae Press).
- Sutherland, I.W. (2001). The biofilm matrix--an immobilized but dynamic microbial environment. *Trends Microbiol.* *9*, 222–227.
- Taylor, H.F.W. (1997a). *Cement Chemistry* (Thomas Telford).
- Taylor, H.F.W. (1997b). Composite cements. In *Cement Chemistry*, pp. 261–293.

- Tran, T.H., Govin, A., Guyonnet, R., Grosseau, P., Lors, C., Garcia-Diaz, E., Damidot, D., Devès, O., and Ruot, B. (2012). Influence of the intrinsic characteristics of mortars on biofouling by *Klebsormidium flaccidum*. *International Biodeterioration & Biodegradation* *70*, 31–39.
- Tran, T.H., Govin, A., Guyonnet, R., Grosseau, P., Lors, C., Damidot, D., Deves, O., and Ruot, B. (2014). Influence of the intrinsic characteristics of mortars on their biofouling by pigmented organisms: Comparison between laboratory and field-scale experiments. *International Biodeterioration & Biodegradation* *86, Part C*, 334–342.
- Voegel, C., Bertron, A., Erable, B., & Escadeillas, G. (2016). Chemical treatment with oxalic acid to improve the durability of cement-based materials in acid environments. *Newsletter*.
- Wan, K., Li, Y., and Sun, W. (2013). Experimental and modelling research of the accelerated calcium leaching of cement paste in ammonium nitrate solution. *Construction and Building Materials* *40*, 832–846.
- Wang, D., Cullimore, R., Hu, Y., and Chowdhury, R. (2011). Biodeterioration of asbestos cement (AC) pipe in drinking water distribution systems. *International Biodeterioration & Biodegradation* *65*, 810–817.
- Wang, Q., Kuninobu, M., Ogawa, H.I., and Kato, Y. (1999). Degradation of volatile fatty acids in highly efficient anaerobic digestion. *Biomass and Bioenergy* *16*, 407–416.
- Weiland, P. (2010). Biogas production: current state and perspectives. *Appl Microbiol Biotechnol* *85*, 849–860.
- Wells, T., and Melchers, R.E. (2014). An observation-based model for corrosion of concrete sewers under aggressive conditions. *Cement and Concrete Research* *61–62*, 1–10.
- Wiktor, V., & Jonkers, H. M. (2011). Quantification of crack-healing in novel bacteria-based selfhealing concrete. *Cement and Concrete Composites*, *33(7)*, 763-770.
- Wilimzig, M., and Bock, E. (1996). Attack of mortar by bacteria and fungi. In *Microbially Influenced Corrosion of Materials — Scientific and Engineering Aspects.*, (Berlin: Ewald Heitz, Hans-Curt Flemming, Wolfgang Sand), pp. 311–322.
- Yenigün, O., and Demirel, B. (2013). Ammonia inhibition in anaerobic digestion: A review. *Process Biochemistry* *48*, 901–911.
- Yin, S., Yang, Y., Zhang, T., Guo, G., and Yu, F. (2015). Effect of carbonic acid water on the degradation of Portland cement paste: Corrosion process and kinetics. *Construction and Building Materials* *91*, 39–46.
- Yui, T., Sharmin, A., Kubouchi, M., Aoki, S., and Nabei, T. (2013). Degradation Behavior of Epoxy Lining Materials under Corrosive Conditions Intended for Biomass Gas Plant. In *Proceedings of the 3rd International Conference on Sustainable Construction Materials & Technologies.*
- Zalzale, M., McDonald, P.J., and Scrivener, K.L. (2013). A 3D lattice Boltzmann effective media study: understanding the role of C-S-H and water saturation on the permeability of cement paste. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* *21*, 085016.

Chapitre I : Etude bibliographique

Zdanevitch, I., Masselot, G., Collet, S., and Bour, O. (2009). Étude de la composition du biogaz de méthanisation agricole et des émissions en sortie de moteur de valorisation (Verneuil-en-Halatte, Oise, France: Ministère de l'Ecologie, du Développement Durable et de la Mer).

Zhang, Q., Hu, J., and Lee, D.-J. (2016). Biogas from anaerobic digestion processes: Research updates. *Renewable Energy* *98*, 108–119.

Zivica, V., and Bajza, A. (2001). Acidic attack of cement based materials — a review.: Part 1. Principle of acidic attack. *Construction and Building Materials* *15*, 331–340.

(2008). Directive-cadre 2008/98/CE du 19/11/2008 relative aux déchets et abrogeant certaines directives, L 312 du 22 novembre 2008.

Chapitre II :

MATERIELS ET METHODES

TABLE DES MATIERES

II. MATERIELS ET METHODES	117
1 MATERIAUX CIMENTAIRES	121
1.1 Liants utilisés	122
1.2 Formulation, fabrication et cure des pâtes de ciments	123
1.2.1 Formulation	123
1.2.2 Fabrication.....	124
1.2.3 Cure	124
1.2.4 Géométrie des coupons de pâtes de ciment exposées au milieu de la digestion anaérobie .	125
1.3 Traitement chimique des pâtes de CEM I à l'acide oxalique	125
1.3.1 Caractéristiques de l'acide oxalique.....	126
1.3.2 Traitement à l'acide oxalique par immersion	126
2 EXPOSITION DES MATERIAUX CIMENTAIRES AU MILIEU DE LA DIGESTION ANAEROBIE EN CONDITIONS DE LABORATOIRE	128
2.1 Milieu de la digestion anaérobie	128
2.1.1 Matières premières	128
2.1.2 Caractérisation de la matière organique des matières premières (demande chimique en oxygène DCO)	129
2.1.3 Taux d'inoculation	130
2.2 Bioréacteurs utilisés pour mettre en oeuvre la digestion anaérobie	130
2.2.1. Géométrie des bioréacteurs.....	130
2.2.2 Mode d'alimentation en substrat	131
2.2.3 Conditions de température.....	131
2.2.4 Conditions d'agitation	131
2.3 Conditions d'immersion des pâtes de ciment dans les bioréacteurs.....	132
3 ANALYSE DES AGENTS AGRESSIFS CHIMIQUES ET BIOLOGIQUES AU COURS DE LA DIGESTION ANAEROBIE DANS LE MILIEU ET SUR LE MATERIAU	132
3.1 Suivi du pH.....	132
3.2 Dosage des métabolites microbiens dans la phase liquide du biodéchet en cours de digestion	132
3.2.1 Prélèvement du mélange en digestion et préparation des échantillons pour le dosage des métabolites.....	133

Chapitre II : Matériels et méthodes

3.2.2	Dosage des métabolites solubles par chromatographie.....	133
3.2.3.	Dosage du CO ₂ dissous en solution	134
3.3	CaractÉrisation des agents biologiques.....	135
3.3.1	CaractÉrisation de la prolifÉration microbienne à la surface du matériau cimentaire.....	135
3.3.2	CaractÉrisation de la flore bactÉrienne.....	137
4	ANALYSE DES MATERIAUX CIMENTAIRES	141
4.1	Microscopie Électronique à balayage et analyses chimiques	141
4.1.1	PrÉparation des Échantillons de pâte de ciment	141
4.1.2	Observations au microscope Électronique à balayage (MEB)	142
4.1.3	Analyses chimiques du solide.....	142
4.2	Analyse minÉralogique par diffraction des rayons X (DRX).....	144
	RÉFÉRENCES.....	145

Les problématiques soulevées font intervenir des compétences pluridisciplinaires telles que la science des matériaux, des bioprocédés et de la microbiologie (physico-chimie des matériaux cimentaires, ingénierie des biofilms microbiens, génie biologique et biochimique, caractérisation microscopique du vivant...).

Cette thèse a été réalisée dans le cadre d'un projet PRES-Région Midi-Pyrénées entre deux laboratoires toulousains, le Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions (LMDC) de Toulouse et le Laboratoire de Génie Chimique (LGC) dans le département Biosym.

Le dispositif expérimental de conduite de la méthanisation en laboratoire a pu être mis en place au LGC. L'analyse du vivant avec les techniques d'imagerie des microorganismes en surface (imagerie MEB avec fixation cellulaire, microscopie à épifluorescence) ou encore avec les méthodes de caractérisation microbienne (analyse ADN par pyroséquençage) a été également possible au LGC. Les outils analytiques de caractérisation des agents agressifs dans les milieux réactionnels (chromatographie liquide, ionique) ainsi que le matériel permettant l'analyse microstructurale des matériaux cimentaires (DRX, imagerie MEB, microsonde) ont été mis à disposition au LMDC (Figure II-1 **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**).

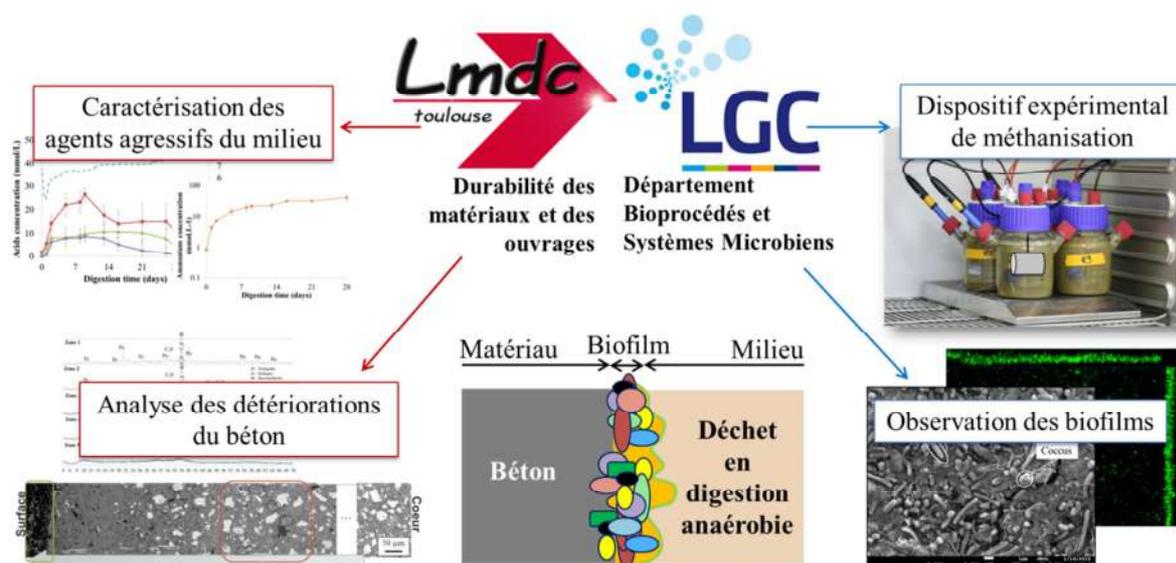


Figure II-1 : Le projet de thèse au sein des compétences de deux laboratoires (LGC et LMDC)

1 MATÉRIAUX CIMENTAIRES

Cette première partie présente les matériaux cimentaires utilisés dans ce travail de thèse ainsi que leur formulation et leur mode de fabrication. Un traitement de surface innovant à base d'acide

oxalique a été mis au point. La composition de la solution utilisée et sa mise en application pour le traitement des matériaux cimentaires ordinaires sont détaillées ici.

1.1 LIANTS UTILISES

Trois ciments et un liant alternatif ont été utilisés au cours de la thèse :

- Un ciment Portland, CEM I, considéré comme le liant de référence dans ce travail
- Un ciment de haut-fourneau CEM III/C contenant 82 % de laitier de haut-fourneau.
- Un ciment alumineux, CAC, utilisé dans les réseaux d'assainissement où des phénomènes de biodétérioration importants sont observés.
- Un « liant alcali activé » (« *alkali activated materials* » abrégé « AAM »), non commercialisé à ce jour, composé de 91 % de laitier de haut-fourneau activé par des silicates (9 %).

Les ciments CEM III/C et CAC font partie des ciments recommandés par le fascicule de documentation FD P 18-011 pour les environnements agressifs classés XA3 par rapport à la norme NF EN 206. Un liant alcali-activé composé de laitier de haut-fourneau sans clinker Portland a également été choisi.

Le Tableau II-1 récapitule la liste des liants utilisés, la désignation normalisée des ciments, les fournisseurs et usines de production, et les résistances mécaniques en compression (mesurées sur mortier normalisé à 24 h ou à 28 jours, selon la norme EN 196-1) (données fournisseur ou mesures en laboratoire) ainsi que les notations abrégées utilisées dans ce manuscrit de thèse.

Tableau II-1 : Dénomination, fournisseur, usine de fabrication et notation abrégée des différents liants utilisés dans ces travaux de thèse

Notation	Liant	Désignation	Fournisseur	Usine	Résistance mécanique*
CEM I	Ciment Portland	CEM I 52,5 R CE CP2 NF	Lafarge	Port La Nouvelle	65 MPa (à 28 j, mesure laboratoire)
CEM III/C	Ciment de haut-fourneau	CEM III/C 32,5 W-LH CE PM-ES NF	Holcim	Lumbres	44,1 MPa (à 28 j, donnée fournisseur)
CAC	Ciment alumineux	Ciment d'aluminat de calcium	Kerneos	Lyon	> 40 MPa (à 28 j, Muller, 2010)
AAM	Liant au laitier alcali activé	Non normalisé	Ecocem	Fos-sur-Mer	85 MPa (à 7 jours, mesure laboratoire)

* Résistance mécanique en compression selon la norme EN 196-1

Les résistances mécaniques des ciments ou des liants utilisés ne sont pas équivalentes. Ainsi, l'AAM montre les résistances bien plus élevées que les autres ciments avec des valeurs dépassant les 80 MPa à seulement 7 jours de maturation sur mortier normalisé. Le CEM I et le CAC présentent des valeurs intermédiaires avec respectivement 65 MPa et 40 MPa sur mortier normalisé. Enfin, le CEM III/C présente les valeurs les plus faibles autour de 30 MPa sur mortier normalisé (EN 196-1).

Le Tableau II-2 présente les compositions chimiques en pourcentages massiques d'oxydes des différents ciments et du laitier de haut-fourneau utilisé pour AAM.

Tableau II-2 : Compositions chimiques des ciments courants, du ciment alumineux et du laitier de haut-fourneau (pourcentage massique d'oxydes)

Liants	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	C/S
CEM I ^a	64,50	20,10	4,83	2,47	1,00	3,49	0,14	0,17	3,21
CEM III ^a	45,00	34,20	10,60	0,82	6,00	2,29	0,59	0,59	1,32
CAC ^b	44,00	5,60	52,90	1,47	0,20	<0,2	0,23	0,37	7,86
Laitier de Fos-sur-Mer (AAM) ^c	42,00	37,95	10,65	0,70	6,96	1,77	0,22	0,35	1,11

^a dosage par Spectrométrie ICP-OES (LMDC, Toulouse)

^b dosage par microsonde électronique sur perle (Centre Raimond Castaing, Toulouse)

^c donné fabricant

Comme évoqués dans le précédent chapitre, la chaux (CaO), la silice (SiO₂) et l'alumine (Al₂O₃) sont les principaux oxydes entrant dans la composition des ciments et du laitier de haut-fourneau (Tableau II-2). Le CEM I est le ciment qui contient la plus grande part de chaux par rapport aux autres ciments et au laitier de haut-fourneau. Son rapport C/S (CaO/SiO₂) est légèrement supérieur à 3. Le CEM III/C et le laitier de haut-fourneau montrent des parts équivalentes de chaux et de silice, leur rapport C/S est légèrement supérieur à 1. Le CAC, quant à lui, est majoritairement constitué d'alumine (52 %) et de chaux (44 %). Parmi les liants utilisés, il est celui qui contient la plus forte teneur en alumine. Il contient par ailleurs une quantité de silice bien plus faible que les autres liants (autour de 5 %). Les proportions des autres oxydes sont mineures (< 4 %). Seul l'oxyde de magnésium (MgO) atteint 6 % pour le CEM III/C et les laitiers.

1.2 FORMULATION, FABRICATION ET CURE DES PÂTES DE CIMENTS

Tout au long de ce travail de thèse, les phénomènes d'altération dans les conditions de méthanisation du béton dans les digesteurs ont été étudiés sur des pâtes de ciment, mélanges de ciment (ou liant) et d'eau. La matrice cimentaire est le lieu des principaux phénomènes de transport réactif.

1.2.1 Formulation

Les pâtes de ciment ont été formulées avec des rapports eau sur ciment ou eau sur liant (E/C ou E/L) de 0,27 ou de 0,40. Le rapport de 0,27 correspond à la quantité minimale théorique d'eau nécessaire pour une hydratation complète du ciment. Le rapport 0,40 quant à lui correspond aux réalités industrielles où l'apport en eau est plus important afin de faciliter la mise en œuvre du béton.

L'augmentation du rapport E/C conduit à une augmentation de la porosité du matériau. À titre d'exemple, les pâtes de ciment CEM I avec un E/C de 0,27 montrent des valeurs de porosité accessible à l'eau d'environ 30 % ($\pm 0,5$) après la cure sous eau de 28 jours alors qu'avec un E/C de 0,40 la porosité s'élève à environ 40 % (± 1). Les pâtes de ciment CEM III/C utilisées dans cette étude présentent des valeurs de porosité accessible à l'eau autour de 45 % pour un E/C de 0,40 et de 36 % pour un E/C de 0,27.

1.2.2 Fabrication

La fabrication des pâtes de ciment a été réalisée selon les étapes successives suivantes : malaxage des constituants, coulage de la pâte dans des moules, et enfin, démoulage des pâtes durcies. Les pâtes d'AAM ont été fournies, prêtes à l'emploi, par Ecocem Materials Limited.

Le protocole de malaxage de la norme EN 196-3 a été utilisé pour la fabrication des pâtes de ciment CEM I, CEM III, CAC et de liant AAM, à savoir, 90 s à vitesse lente ($140 \pm 5 \text{ rotation.min}^{-1}$) puis 30 s d'arrêt et enfin 90 s à vitesse lente.

Ensuite, les éprouvettes ont été coulées dans des moules cylindriques en PVC de 75 mm de hauteur et de 25 mm de diamètre. Ces moules ont été préalablement huilés pour faciliter le démoulage (Figure II-2).



Figure II-2 : Moule cylindrique en PVC utilisé pour le coulage des pâtes de ciment

Le coulage des pâtes de ciment a été réalisé en trois couches successives dans les moules cylindriques. Entre chaque couche, la pâte a été vibrée à la table vibrante pendant 120 secondes. Cette étape de vibration minimise la porosité en évacuant l'air entraîné par le malaxage. Les moules ont été placés en chambre de conservation (température : 20 °C, humidité relative : 95 %). Les éprouvettes ont été démoulées 24 h après la fabrication.

1.2.3 Cure

Après les étapes de mise en œuvre, tous les cylindres de pâtes de ciment ont subi le même temps de cure de 27 jours avant d'être utilisés dans nos expérimentations. Comme expliqué au

précédent chapitre, la cure a pour vocation d'offrir de bonnes conditions de maturation pour les matériaux cimentaires en les protégeant de l'évaporation de l'eau indispensable à l'hydratation pendant les phases de prise et de durcissement. Pour tous les liants utilisés dans ce travail, la cure exogène sous eau à 20 °C a été appliquée pour poursuivre l'hydratation avec l'apport en eau extérieure, tout en exposant les échantillons aux risques de lixiviation.

1.2.4 Géométrie des coupons de pâtes de ciment exposées au milieu de la digestion anaérobie

Deux géométries d'échantillons de pâte de ciment adaptées aux expériences de ce travail de thèse ont été confectionnées. Les pâtes de ciment cylindriques obtenues après la cure ont été sciées sous eau avec une tronçonneuse (Prezi, Mecatome T180). Une première géométrie correspondant à des cylindres de 40 mm de haut (Figure II-3, A) a été mise en œuvre. Ces cylindres ont été utilisés pour étudier les modifications minéralogiques et chimiques liées à la biodétérioration et déterminer les cinétiques et les mécanismes de détérioration. Des tranches de 2 mm d'épaisseur ont également été préparées (Figure II-3, B) et utilisées pour explorer spécifiquement la prolifération microbienne à leur surface lors de leur immersion dans le milieu biologique.

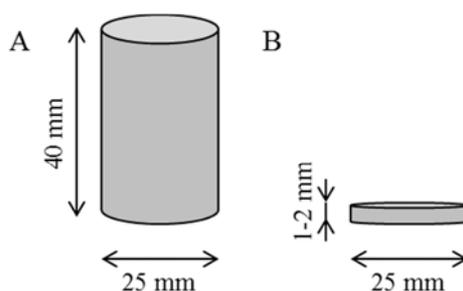


Figure II-3 : Géométries et dimensions des pâtes de ciment (A : cylindre ; B : tranche)

Après le sciage, les surfaces des tranches de pâtes de ciment ont été abrasées au disque de polissage en carbure de silicium (ESCIL, références P800-22µm). Cette abrasion avait pour but d'obtenir un état de surface homogène pour chaque pâte de ciment et non l'état de surface imposée par la découpe de la scie.

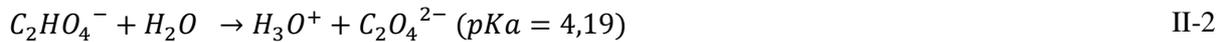
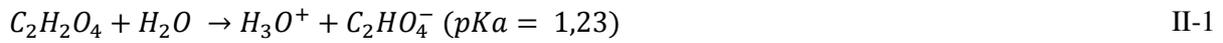
1.3 TRAITEMENT CHIMIQUE DES PATES DE CEM I A L'ACIDE OXALIQUE

Comme présenté dans le précédent chapitre, l'acide oxalique réagit avec la matrice cimentaire ordinaire pour former l'oxalate de calcium. Lors de l'immersion d'un échantillon de matériau cimentaire dans une solution d'acide oxalique, une couche de ce sel de calcium se forme à la surface

du matériau. Cette couche limiterait la détérioration par les acides organiques (type acide acétique) de la matrice cimentaire ordinaire en colmatant la porosité de surface du matériau (Zivica and Bajza, 2001; Larreur-Cayol et al., 2011; Bertron and Duchesne, 2013; Bertron, 2014). En effet, Larreur-Cayol et al. (2011) ont estimé que le volume molaire de l'oxalate de calcium ($V_m(\text{oxalate de calcium}) = 66,4 \text{ cm}^3/\text{mol}$) pourrait remplir le volume libéré par la portlandite dissoute de manière sacrificielle ($V_m(\text{portlandite}) = 33,1 \text{ cm}^3/\text{mol}$), la porosité capillaire ainsi qu'une part de la porosité des hydrates sans occasionner de contraintes dans la matrice cimentaire.

1.3.1 Caractéristiques de l'acide oxalique

L'acide oxalique est un diacide de formule chimique $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4/\text{C}_2\text{HO}_4^-$. Il se dissocie selon les équations II-1 et II-2.



La Figure II-4 montre la courbe de prédominance des espèces $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, C_2HO_4^- et $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ en fonction du pH.

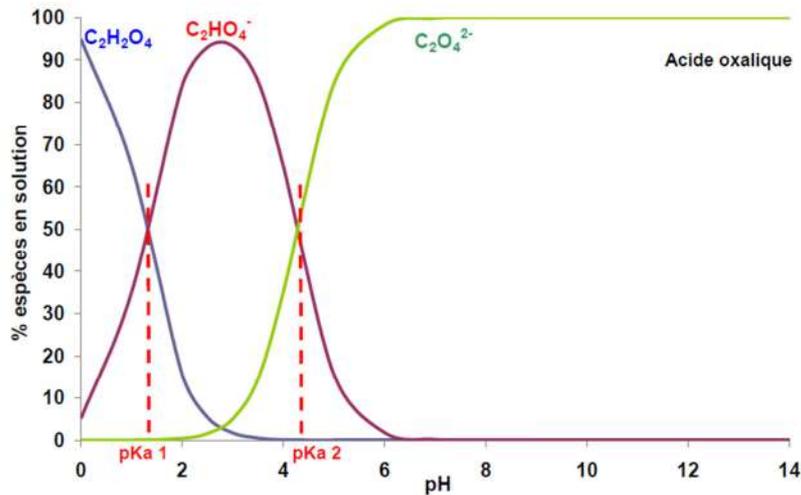


Figure II-4 : Courbe de prédominances des espèces de l'acide oxalique en fonction du pH (Larreur-Cayol, 2012)

1.3.2 Traitement à l'acide oxalique par immersion

La solution de traitement était une solution d'acide oxalique de concentration $0,280 \text{ mol.L}^{-1}$ utilisée dans les travaux de Larreur-Cayol et al. (2011). Le pH de la solution de traitement était d'environ 1. Les cylindres et les tranches de pâtes de ciment CEM I ont été plongés dans la solution de

traitement pendant 7 jours (rapport surface de pâte exposée sur volume de solution de $22 \text{ cm}^2 \cdot \text{L}^{-1}$). Des observations microscopiques (réalisées au MEB) ainsi que des analyses minéralogiques (DRX) ont été réalisées à la surface des pâtes de CEM I traitées à l'acide oxalique (Figure II-5 et Figure II-6).

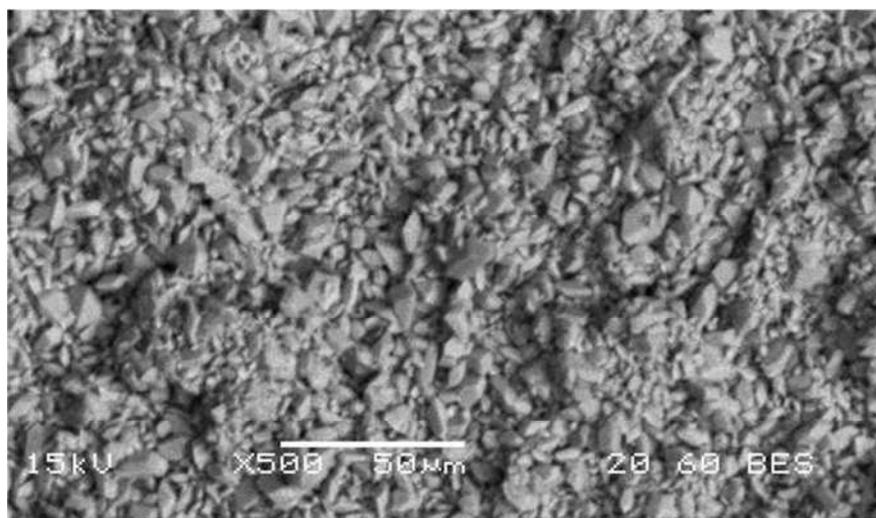


Figure II-5 : Observation MEB de la surface d'une pâte de ciment CEM I après traitement par une solution d'acide oxalique 0,28 M

D'après l'observation au MEB (Figure II-5), la surface de la pâte de CEM I est recouverte d'un composé cristallisé. On reconnaît la forme hexagonale aplatie des cristaux d'oxalate de calcium monohydraté décrite par Thomas (2009). L'analyse minéralogique de la surface de la pâte de ciment traitée présentée dans la Figure II-6 confirme bien la présence de la whewellite en surface. Les échantillons traités par immersion dans la solution d'acide oxalique sont identifiés dans la suite de ce manuscrit par la notation « CEM I-Ox ».

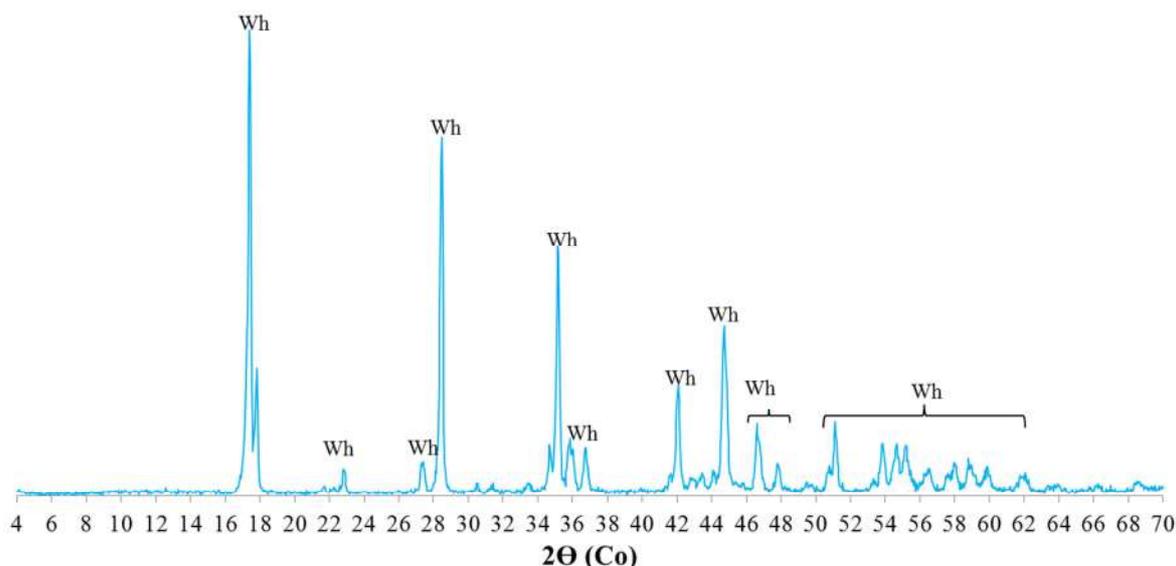


Figure II-6 : Analyse minéralogique de la surface de la pâte de CEM I après avoir été traité à l'acide oxalique (Wh : whewellite (oxalate de calcium monohydraté))

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

Cette seconde partie décrit le dispositif expérimental développé dans ce travail pour exposer les matériaux cimentaires au milieu de la digestion anaérobie en laboratoire.

2.1 MILIEU DE LA DIGESTION ANAEROBIE

Le milieu de la digestion anaérobie est composé d'un substrat synthétique à digérer, le biodéchet, et d'un inoculum microbien. L'inoculum permet d'apporter la flore microbienne indispensable au bon déroulement de la digestion anaérobie.

2.1.1 Matières premières

2.1.1.1 Substrat synthétique

Le substrat utilisé est un biodéchet reconstitué en laboratoire. Ce biodéchet est ainsi un milieu synthétique modèle. Il est composé de fractions organiques de substitutions aux fractions putrescibles des déchets produits actuellement en France d'après le CIRSEE (Centre International de Recherche sur l'Eau et l'Environnement). Le protocole de préparation de ce biodéchet a été fourni par l'unité HBAN de l'IRSTEA d'Antony. La préparation du biodéchet consiste à mixer pendant 10 minutes à température ambiante tous les constituants dans les proportions définies dans le Tableau II-3.

Tableau II-3 : Fractions massiques des différents constituants du biodéchet synthétique (%)
(Laboratoire IRSTEA, Antony, France)

Fraction organique de substitution	Composition en masse (%)
Pomme de terre	8,1
Tomate	3,4
Viande hachée	8,1
Poudre de lait	0,7
Biscuits secs	4,1
Eau	75,6

2.1.1.2 Source de microorganismes (Inoculum)

Les boues de station d'épuration sont classiquement utilisées comme inoculum servant à induire le processus la digestion anaérobie de déchet dans la littérature (Rzsn et al. 2012). Ici, nous aurons donc utilisé des boues prélevées dans un bassin aéré d'une station d'épuration d'eaux usées urbaines (Castanet (31), France).

2.1.2 Caractérisation de la matière organique des matières premières (demande chimique en oxygène DCO)

La charge en matière organique contenue dans le substrat et l'inoculum a été caractérisée. La demande chimique en oxygène (DCO) permet de caractériser cette quantité de matière organique. La DCO représente la concentration totale des composés organiques pouvant être oxydés, biologiquement ou chimiquement, en produits inorganiques. La méthode consiste à opérer une digestion accélérée de la matière organique. Pour ce faire, un oxydant fort (dichromate) est ajouté à l'échantillon de biodéchet ou de boue. Puis, l'échantillon est chauffé à haute température (170 °C) pendant 15 minutes. La DCO est la concentration en milligrammes par litre d'oxygène équivalent à la quantité de dichromate consommée par les éléments dissous au cours de la digestion accélérée. Dans ces conditions, 1 mole de dichromate ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) consommée est équivalente à 1,5 mole d'oxygène (O_2) (NF T90-101, février 2001).

Au cours de la thèse, la DCO du substrat et de l'inoculum a été mesurée avec des kits (Hach Lange) selon deux gammes de valeurs de DCO : 1000-10000 mg.L^{-1} d' O_2 (LCK014) et 100-2000 mg.L^{-1} d' O_2 (LCK514). Les mesures de la DCO ont été faites sur 2 mL d'échantillon brut. Les DCO mesurées étaient de $130000 \pm 1200 \text{ mg.L}^{-1}$ pour le biodéchet et de $20000 \pm 100 \text{ g.L}^{-1}$ pour les boues.

2.1.3 Taux d'inoculation

Le taux d'inoculation est la quantité d'inoculum ajouté au substrat pour initier la digestion anaérobie du substrat en laboratoire. La littérature compte de nombreux exemples de taux d'inoculation exprimés sous forme de ratios optimaux de « substrat sur inoculum » ou « inoculum sur substrat » selon les auteurs (Boulanger et al., 2012 ; Chen and Hashimoto, 1996; Chynoweth et al., 1993 ; Elbeshbishy et al., 2012 ; Forster-Carneiro et al., 2008 ; González-Fernández and García-Encina, 2009; Hashimoto, 1989 ; Kugelman and McCarty, 1965; Liu et al., 2009 ; Neves et al., 2004 ; Owen et al., 1979 ; Raposo et al., 2006, 2009 ; Rzsn et al., 2012 ; Xu et al., 2012). La variation de ce ratio a des conséquences sur les populations bactériennes prédominantes (Boulanger et al., 2012), les conditions de pH (Rzsn et al., 2012), la composition en acides organiques produits (Forster-Carneiro et al., 2008 ; Raposo et al., 2006 ; Xu et al., 2012) mais surtout sur les rendements de production de biogaz au cours du procédé (Chynoweth et al., 1993 ; González-Fernández and García-Encina, 2009 ; Hashimoto, 1989 ; Raposo et al., 2006). Les nombreux ratios proposés dans la littérature dépendent beaucoup des caractéristiques propres des substrats et des inocula utilisés dans chaque étude. Leur comparaison reste donc difficile.

Ici, le choix s'est porté sur un ratio établi à partir des valeurs de DCO mesurées précédemment pour le substrat et l'inoculum. Le ratio retenu est basé sur les travaux d'Elbeshbishy et al. (2012). Elbeshbishy et al. (2012) ont proposé un ratio optimal inoculum sur substrat de $1 \text{ g DCO}_{\text{inoculum}} / \text{g DCO}_{\text{substrat}}$. Dans nos conditions opératoires de laboratoire, l'apport en matière organique du biodéchet fourni par l'IRSTEA était initialement trop important face à celle de l'inoculum. Le biodéchet a donc été dilué trois fois pour nos travaux. Ainsi, la DCO du biodéchet dilué était de $50 \pm 3 \text{ g.L}^{-1}$. On obtient finalement un ratio volumique d'inoculum sur substrat ($V_{\text{inoculum}}/V_{\text{substrat}}$) de 2,5 pour nos expériences.

2.2 BIOREACTEURS UTILISES POUR METTRE EN OEUVRE LA DIGESTION ANAEROBIE

2.2.1. Géométrie des bioréacteurs

La digestion anaérobie du biodéchet a été opérée dans des bioréacteurs hermétiques de volume utile 500 mL. Ces bioréacteurs sont munis de deux piquages latéraux étanches. Des bouchons ouverts sont disposés à l'extrémité de ces piquages. L'un des piquages est utilisé pour le passage d'une sonde pH. L'autre piquage est obstrué par un septum en silicone (22 mm de \varnothing et 2 mm d'épaisseur). Au cours de la digestion du biodéchet, le milieu réactionnel est échantillonné à travers ce

septum. Le couvercle est muni de sorties pour permettre la collecte et l'échantillonnage de la phase gazeuse (Figure II-7).

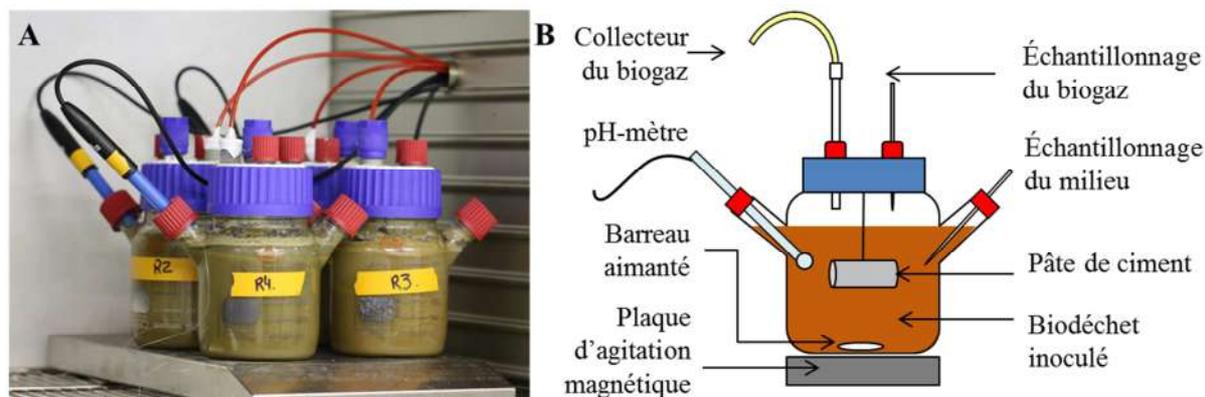


Figure II-7 : Image (A) et schéma représentatif (B) de l'immersion de pâtes de ciment dans des bioréacteurs en digestion anaérobie équipés d'un dispositif d'agitation magnétique et placés dans une étuve thermostatée à 37 °C

2.2.2 Mode d'alimentation en substrat

Les bioréacteurs ont été initialement alimentés avec 150 mL de biodéchet et 375 mL de boue activée pour un volume total de milieu réactionnel de 525 mL. Le mode d'alimentation des bioréacteurs était en « Fed batch ». Les bioréacteurs ont été alimentés en substrat toutes les 5 semaines. Cette période correspond au temps moyen nécessaire pour la digestion complète d'un substrat (McCarty, 1964). Après 5 semaines de digestion, 150 mL du mélange ont été remplacés par du biodéchet fraîchement préparé.

2.2.3 Conditions de température

Les bioréacteurs ont été confinés dans une étuve (Memmert Modell 100-800) à 37 °C tout au long des expériences.

2.2.4 Conditions d'agitation

Le milieu réactionnel (biodéchet et boues) a été continuellement agité par un système d'agitation magnétique (Thermo Fischer, CIMARECi, Telesystem) tout au long de la digestion dans les bioréacteurs.

2.3 CONDITIONS D'IMMERSION DES PÂTES DE CIMENT DANS LES BIOREACTEURS

Les pâtes de ciment ont été entièrement immergées dans la phase solide/liquide du biodéchet en digestion. Deux conditions d'immersion ont été opérées en fonction des deux géométries de pâtes de ciment testées :

- Dans le cas des cylindres de pâtes de ciment, seul un cylindre a été immergé par bioréacteur. Le rapport surface de matériaux exposée/milieu était de $224 \text{ cm}^2 \cdot \text{L}^{-1}$ (Figure II-7, B).
- Dans le cas des tranches de pâtes de ciment, trois tranches ont été immergées par bioréacteur. Le rapport surface de matériaux exposée/milieu était de $34 \text{ cm}^2 \cdot \text{L}^{-1}$.

3 ANALYSE DES AGENTS AGRESSIFS CHIMIQUES ET BIOLOGIQUES AU COURS DE LA DIGESTION ANAEROBIE DANS LE MILIEU ET SUR LE MATERIAU

Ici, il s'agit de présenter les techniques de caractérisation ainsi que les méthodes employées pour déterminer l'agressivité chimique et biologique des milieux de la digestion anaérobie développés au laboratoire. On rappelle que les agents agressifs identifiés dans la bibliographie sont les AGV, le NH_4^+ , le CO_2 dissous et enfin les microorganismes. Le pH a été également suivi en tant qu'indicateur d'agressivité.

3.1 SUIVI DU pH

Le pH du milieu réactionnel (biodéchet inoculé) au cours de la fermentation dans les bioréacteurs a été suivi en continu par un pH-mètre multivoies (WTW, Multi 343, méthode de calibration 3 points).

3.2 DOSAGE DES METABOLITES MICROBIENS DANS LA PHASE LIQUIDE DU BIODECHET EN COURS DE DIGESTION

Les outils analytiques suivants ont été utilisés pour caractériser les agents agressifs chimiques : la chromatographie liquide haute performance (HPLC) pour les AGV, la chromatographie ionique (HPIC) pour le NH_4^+ et un analyseur TOC (Total Organic Carbon) pour les formes dissoutes du CO_2 .

3.2.1 Prélèvement du mélange en digestion et préparation des échantillons pour le dosage des métabolites

La phase liquide et solide du biodéchet inoculé a été prélevée à intervalles réguliers au cours des expériences de digestion anaérobie. Dans le bioréacteur, les fréquences de prélèvement pour les analyses des différents agents sont précisément renseignées dans la Figure II-8.

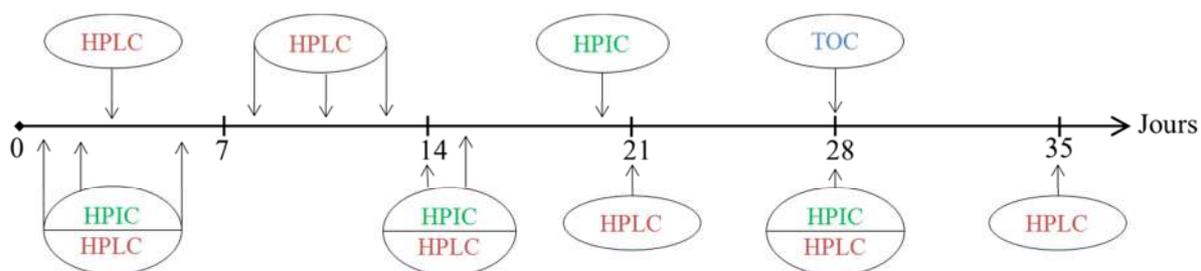


Figure II-8 : Prélèvements de la phase liquide au cours de la digestion anaérobie pour l’HPLC, l’HPIC et le TOC

Le milieu réactionnel a été prélevé avec des seringues et des aiguilles stériles. Les échantillons de milieu ont été centrifugés à 8000 trs/min pendant 10 min à l'aide d'une centrifugeuse Sorvall Legend Micro 21 (Thermo Scientific, France). Le Tableau II-4 donne les volumes prélevés ainsi que la préparation et le stockage des échantillons liquides pour chaque analyse. Les gammes étalons établies ainsi que les différentes analyses sont également renseignées.

Tableau II-4 : Caractéristiques des prélèvements pour les analyses de la phase liquide

Analyses	HPLC	HPIC	TOC
Volume prélevé dans le bioréacteur (mL)	4	4	5
Filtration	0,2 µm		
Stockage	quelques jours à 2 °C	quelques jours à 2 °C	analysé directement
Gamme étalon	0,05-1 g.L ⁻¹	0,05 à 2 mg.L ⁻¹	0,5 µ-20000 mg.L ⁻¹

3.2.2 Dosage des métabolites solubles par chromatographie

3.2.2.1 Dosage des acides organiques par chromatographie liquide haute performance (HPLC)

Un modèle d'appareil HPLC Thermo Scientific U3000 a été utilisé pour la quantification des acides organiques dans le milieu réactionnel. La méthode analytique propre à l'identification et la quantification des acides organiques a été mise en place au cours de la thèse. La colonne utilisée était une colonne H⁺ Aminex HPX-87H (Biorad, France), 300 x 7,8 mm, thermostatée à 60 °C. Cette colonne

fait intervenir les modes de séparation suivants : exclusion d'ions et partage de phase inverse. Elle est équipée d'une résine échangeuse d'ions et d'un support en copolymère polystyrène-divinylbenzène, avec une taille des particules de 9 μm . Les charges sur la résine permettent d'exclure les ions. Le support en polystyrène, quant à lui, autorise les interactions hydrophobes. Une précolonne de protection a été associée en amont de la colonne (Biorad 30 x 4,6 mm). Le mode de travail de la pompe utilisée était un mode isocratique. La composition de la phase mobile a donc été identique tout au long de l'analyse. Cette phase mobile était une solution de H_2SO_4 (0,05 M). Son débit était de 0,6 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Le détecteur était un Spectrophotomètre UV à barrette de diodes. Le système a été calibré avec un mélange d'acides lactiques, acétiques, propioniques et butyriques dans une gamme de 0,05 à 1 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Les échantillons ont été mesurés en triplicata. La précision associée aux mesures est de l'ordre du mg. Le Tableau II-5 donne les temps de rétention de ces acides dans ces conditions opératoires.

Tableau II-5 : Temps de rétention des acides organiques étalons pour les analyses HPLC

Acide	Temps de rétention (min)
Acide acétique	16
Acide propionique	18
Acide butyrique	13
Acide lactique	12

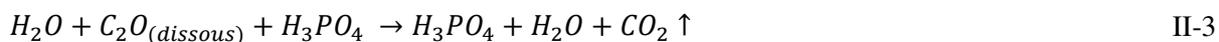
3.2.2.2 Dosage de l'ammonium par chromatographie ionique (HPIC)

L'ammonium du milieu réactionnel a été analysé avec un appareil Thermo Electron ICS 3000 muni d'une colonne CS16 (LMDC, Toulouse). La colonne de séparation utilisée est une résine échangeuse d'ions avec le groupement fonctionnel sulfonate (SO_3^-) pour les échanges cationiques et le groupe fonctionnel ammonium quaternaire (NR_3^+) pour les échanges anioniques. La phase mobile utilisée est une solution d'acide méthylsulfonique à 30mM avec un débit de 1,0 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Le système est calibré avec une solution d'ammonium dans la gamme de 0,05 à 2 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. L'ammonium a un temps de rétention de 9 minutes dans ces conditions précises d'analyse. Les échantillons ont été mesurés en triplicata. La précision associée aux mesures est de l'ordre du mg.

3.2.3. Dosage du CO_2 dissous en solution

Un analyseur de carbone organique total (TOC-SHIMADZU Combustion) a été utilisé pour déterminer le carbone inorganique total (TIC) dissous dans la phase liquide du biodéchets en cours de digestion. Le carbone total (TC) est composé du TIC et du carbone organique total (TOC). Le TC est obtenu par combustion catalytique à 680 °C dans l'analyseur. Le TIC est obtenu par l'addition d'acide

phosphorique pour transformer les carbones inorganiques en CO_2 (II-3 et II-4). La purge continue de l'acide entraîne le CO_2 vers le détecteur NDIR (détection infrarouge non dispersive). On mesure ainsi HCO_3 , CO_3 et CO_2 dissous.



Des analyses ponctuelles du carbone inorganique total ont été faites avec l'analyseur du carbone total TOC-L series (Combustion), SHIMADZU (LGC, Toulouse).

3.3 CARACTERISATION DES AGENTS BIOLOGIQUES

3.3.1 Caractérisation de la prolifération microbienne à la surface du matériau cimentaire

3.3.1.1 Mesure de la rugosité de surface initiale des tranches de pâtes de ciment par profilométrie optique

La rugosité de surface d'un matériau est un facteur physique déterminant dans l'établissement d'un biofilm à sa surface (Chapitre I, Partie 2, § 3.2.2.1). La rugosité de surface initiale des tranches de pâtes de ciment a été mesurée par profilométrie optique avant leur immersion dans les bioréacteurs. Ces mesures ont été faites à l'aide d'un dispositif d'interférométrie par balayage de cohérence Alicona Infinite Focus SL équipé d'un microscope optique (Institut Clément Ader, Toulouse).

Après le polissage post sciage, aucune préparation de l'échantillon n'a été faite avant la mesure. L'outil d'étude de la topographie de surface est non destructif. Lors d'une acquisition, le faisceau laser de l'appareil balaye la surface selon les axes x et y. Le logiciel associé au dispositif (IF Measurement) reconstruit une image digitale 3D de la surface. Lors de ces acquisitions, la résolution verticale utilisée est de $0,2 \mu m$ et la résolution latérale de $1 \mu m$. Ces résolutions permettent d'obtenir une échelle d'observation du même ordre de grandeur que la taille des bactéries. Les paramètres d'état de surface tels que la moyenne arithmétique de la rugosité (S_a), la hauteur maximale de surface (S_z), le facteur d'asymétrie (S_{sk}) et le facteur d'aplatissement de surface (S_{ku}), ont été calculés selon la norme ISO 25178-2 à partir de la surface digitale obtenue. Les moyennes des paramètres de rugosité surfacique ont été obtenues par l'acquisition de trois surfaces différentes (aire approximative de 16 mm^2) sur trois tranches de pâte de ciment de même nature.

3.3.1.2 Observation du biofilm par microscopie

Microscopie à épifluorescence

La microscopie à épifluorescence est une méthode d'analyse d'images utilisée pour visualiser les microorganismes adhérents à la surface d'un support (Montañez-Izquierdo et al., 2012). La répartition du biofilm à la surface des tranches de pâtes de ciment a été observée à l'aide d'un microscope Carl Zeiss Axio Imager-M2 motorisé en Z, équipé d'une source de lumière (HBO 200) et d'un filtre Zeiss 09 (excitateur HP450-490, réflecteur FT-10, filtre barrière LP520). Les images ont été acquises avec une caméra monochrome numérique (Evolution VF) et traitées avec le logiciel Zen.

Avant de procéder aux observations, les tranches de pâtes de ciment ont d'abord été délicatement prélevées dans les bioréacteurs. Ensuite, les microorganismes adhérents à la surface des tranches de pâte de ciment ont subi un traitement pour pouvoir être visualisés au microscope. Les tranches de pâtes de ciment colonisées ont été baignées dans une solution aqueuse contenant un fluorochrome spécifique des acides nucléiques pendant 10 minutes à l'abri de la lumière. Le fluorochrome pénètre et marque les cellules microbiennes dans le biofilm. Ici, le marquage a été fait avec un mélange de deux fluorochromes, le SYTO 9 (0,167 mM) et l'iodure de propidium (1 mM) dilués dans une solution de NaCl (0,085 %) (Live/Dead BacLight Bacterial Viability Kits L7012) (Boulos et al., 1999). Les échantillons ont ensuite été laissés à température ambiante pendant au minimum 12 heures avant de procéder aux observations.

Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les observations des biofilms au MEB à la surface des pâtes de ciment ont été effectuées au Service d'Analyse et Procédé du LGC par Marie-Line De Solan (Ingénieur d'étude) avec un MEB-FEG (Field Emission Gun) (JEOL 7100F TTLS associé à EDX XMax, 5kW).

Les observations des biofilms au MEB ont été réalisées sur les tranches de pâtes de ciment après avoir été prélevées dans les bioréacteurs. Avant les observations, les microorganismes à la surface des tranches de pâtes de ciment ont subi un traitement pour permettre leur observation au MEB. Ce traitement a été réalisé en 4 étapes successives : la fixation, le lavage, la déshydratation et la métallisation. Le Tableau II-6 donne les compositions des solutions d'immersion et les temps d'immersion lors de la fixation, du lavage et de la déshydratation des biofilms à la surface des pâtes de ciment.

Tableau II-6 : Compositions des solutions et temps d’immersions successifs lors des étapes de fixations, lavage et déshydratation du biofilm à la surface des disques de pâtes de ciment

	Solutions d’immersion	Temps d’immersion (min)
Phase de fixation	glutaraldéhyde (2 %), tampon phosphate (pH 7,4, 0,1 M)	30
Phase de lavage	saccharose (0,2 M), tampon phosphate (pH 7.4, 0,1 M)	2 x 15
Phase de déshydratation chimique	acétone - eau distillée [50 %-50 %]	5
	acétone - eau distillée [70 %-30 %]	5
	acétone [100 %]	30
	acétone HDMS [50 %-50 %]	10
	HDMS [100 %]	jusqu’à évaporation totale

La fixation se fait avec une solution à base d’aldéhyde. Une fois la fixation effectuée, les échantillons sont lavés délicatement avec la solution de lavage. Enfin, l’étape de déshydratation chimique se fait progressivement avec de l’acétone puis de l’hexaméthylidisilazane (HMDS) (qui est un solvant volatil avec un pouvoir de solvation très important). Cette méthode progressive évite tout stress osmotique aux microorganismes.

Le biofilm n’est pas (ou très peu) conducteur. Les échantillons doivent donc être métallisés pour obtenir une meilleure qualité d’image au MEB. Une fois la fixation et la déshydratation opérées, les surfaces ont donc été recouvertes par une nanocouche d’or. L’épaisseur de cette couche était de 10 à 20 nm pour préserver la structure spatiale du biofilm.

3.3.2 Caractérisation de la flore bactérienne

3.3.2.1 Préparation des échantillons

Pour l’échantillonnage des microorganismes adhérents, les tranches de pâtes de ciment ont été délicatement prélevées des bioréacteurs. La surface des coupons a été rincée minutieusement avec de l’eau physiologique pour éliminer les résidus solides non adhérents à la surface. Une portion de cette tranche a été placée dans un tube à essai avec 2 mL d’eau distillée. Le biofilm a ensuite été détaché par sonication (3 minutes à une puissance de 80 W). Un volume d’eau physiologique de 1,5 mL chargée en microorganismes prélevés du biofilm a été pipeté et conditionné dans des tubes à bouchons vissant certifiés exempt d’ADN, d’ADNase et ARNase d’une contenance de 2 mL. L’échantillonnage du milieu réactionnel (biodéchet inoculé en cours de digestion) a aussi été réalisé. Pour chaque tranche colonisée prélevée dans un bioréacteur, un volume de 1,5 mL de milieu (à l’intérieur duquel cette tranche a été immergée) a été prélevé. Ces échantillons de milieu ont aussi été conservés dans les tubes bouchonnés.

Chaque échantillon est clairement identifié avec un nom unique et envoyé par voie postale express au laboratoire américain Research and Testing Laboratory (RTLab) situé à Lubbock (Texas). L'extraction d'ADN, le pyroséquençage et les analyses bio-informatiques des échantillons ont été sous-traités à ce même laboratoire.

3.3.2.2 Principe et analyse du pyroséquençage

Le séquençage de l'ADN permet de déterminer l'ordre d'enchaînement des nucléotides, molécules de base de l'ADN, et d'identifier par comparaison et selon le niveau d'exigence du séquençage une classe, un ordre, une famille, un genre, une espèce donné de microorganisme. La Figure II-9 donne les étapes de pyroséquençage.

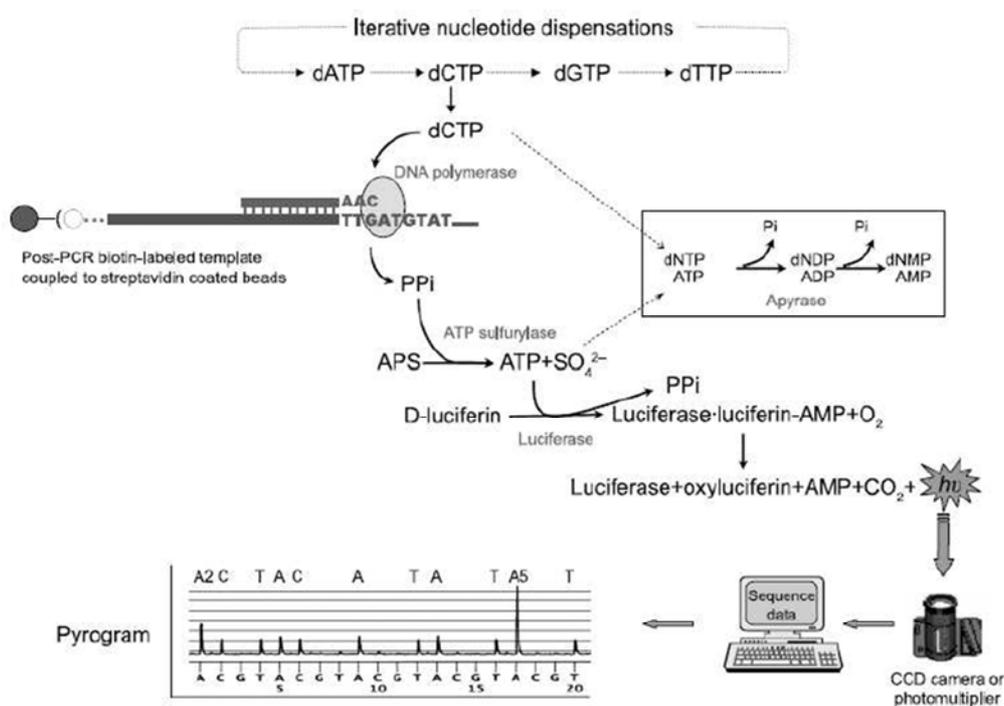


Figure II-9 : Représentation schématique des étapes de pyroséquençage d'un échantillon (Fakruddin et al., 2012)

Les désoxyribonucléotides triphosphate (dNTP) sont ajoutés l'un après l'autre à l'échantillon analysé. Si le désoxyribonucléotide ajouté est complémentaire du désoxyribonucléotide du brin matrice, il est incorporé dans le brin en cours de synthèse et un pyrophosphate inorganique (PPi) est libéré. L'ATP (adénosine triphosphate) sulfurylase transforme stoechiométriquement le pyrophosphate libéré en ATP en présence d'un substrat : l'adénosine 5'-phosphosulfate (APS). L'ATP est utilisée par une luciférase qui transforme la luciférine en oxyluciférine qui génère un signal lumineux dans le visible proportionnel à la quantité d'ATP. Le capteur du séquenceur capte le signal lumineux et le traduit par un pic sur un pyrogramme. La hauteur du pic est proportionnelle à l'intensité du signal lumineux, elle-

même proportionnelle au nombre de nucléotides incorporés au même moment. La séquence est déduite à partir de la taille des pics obtenus.

Le traitement des données est pris en charge par RTLab et consiste d'abord à corriger les erreurs de séquençage et éliminer le « bruit ». Les séquences sont soumises à un nettoyage avec plusieurs niveaux de filtres (motifs répétés, taille minimale de séquences, nettoyage des extrémités de séquences de mauvaise qualité). Les séquences qui passent les filtres sont regroupées en groupe de séquences redondantes appelées OTU (Operational Taxonomic Units) par clustérisation avec un taux d'homologie à 96 %, avec l'algorithme USEARCH (Edgar, 2010). Toutes les séquences non redondantes (les singletons) sont mises de côté, car elles présentent le risque de correspondre à des séquences artificielles (chimériques). Finalement, pour chaque cluster regroupant les séquences homologues est créé un fichier FASTA, interrogé contre une base de données issue du site NCBI (National Center for Biotechnology Information) en utilisant BLASTn (Basic Local Alignment Search Tool nucleotidic). Basée sur le pourcentage d'identité entre la séquence et celle dérivée du BLASTn, l'identification est réalisée aux niveaux taxonomiques appropriés. Les identifications faites ici ont porté seulement sur le domaine taxonomique des bactéries. La flore microbienne de la digestion anaérobie contient des bactéries responsables des étapes d'hydrolyse, d'acidogénèse et d'acétogénèse. Les microorganismes méthanogènes responsables de la dernière étape de méthanogénèse appartiennent aux domaines taxonomiques des archées.

À la réception des résultats, chaque niveau taxonomique est analysé individuellement fournissant des informations d'abondance relative au sein de l'échantillon. Cela permet d'avoir un aperçu des groupes microbiens dominants au sein de l'échantillon et de comparer les échantillons entre eux. Plus l'ADN prélevé était de bonne qualité et plus l'identification est précise (jusqu'à l'espèce). Pour compléter les analyses et faciliter les comparaisons, la diversité microbienne a été calculée pour les échantillons analysés. La diversité microbienne prend en compte dans un même échantillon non seulement le nombre d'espèces, mais également la distribution des individus au sein de ces espèces. À partir des données fournies (nombre d'OTU et de séquences), il est possible de calculer des indices de diversité microbienne pour les échantillons. Deux principaux indices ont été utilisés ici : l'indice de Simpson et l'indice de Shannon-Wiener. La richesse spécifique déterminée à partir des échantillons dépend non seulement du nombre d'espèces, mais aussi du nombre d'individus représentant chaque espèce (leur fréquence relative). L'indice de Simpson a été calculé selon l'équation (II-5).

$$Simpson = 1 - \frac{\sum_{i=1}^S ni(ni - 1)}{N * (N - 1)} \quad \text{II-5}$$

Avec : ni : nombre de séquences correspondant à la $i^{\text{ème}}$ OTU, S : nombre d'OTU dans l'échantillon, N : le nombre total de séquences prises en compte pour l'analyse (après traitement).

Cet indice varie entre 0 et 100 % et correspond à la probabilité que 2 souches prélevées au hasard dans l'échantillon soient différentes. Aussi, plus la valeur de l'indice est élevée (se rapproche de 100 %) et plus la diversité microbienne de l'échantillon est grande.

L'indice de Shannon-Wiener (H) a également été calculé avec l'équation II-6.

$$H = - \sum_{i=1}^S pi \log_2(pi) \quad \text{II-6}$$

Avec : pi = abondance proportionnelle ou pourcentage d'importance de l'espèce : $pi = ni/N$; S = nombre total d'espèces.

L'indice de Shannon permet d'exprimer la diversité en prenant en compte le nombre d'espèces et l'abondance des individus au sein de chacune de ces espèces. Une communauté dominée par une seule espèce aura un coefficient plus faible qu'une communauté dont toutes les espèces dominent de manière similaire. La valeur de l'indice varie de 0 (une seule espèce, ou bien une espèce dominant très largement toutes les autres) à $\log S$ (lorsque toutes les espèces ont même abondance).

Des analyses statistiques sous R ont ensuite été réalisées afin de générer des cartes d'abondance (« heat-map ») et des analyses à composantes principales (ACP). La heat-map est générée à partir d'une matrice de données comprenant les échantillons (en colonnes) et les OTU (en lignes). Ces données sont normalisées pour chaque échantillon par le logarithme afin d'obtenir une distribution gaussienne et sont ensuite centrées réduites. La heat-map est générée par la librairie `marray` (<http://bioconductor.org/biocLite.R>) en utilisant la méthode de classification de Ward et le calcul de la distance selon la corrélation entre les scores d'abondance normalisée de chaque OTU. L'ACP est calculé à l'aide de la librairie `FactoMineR` sur les données précédemment normalisées.

4 ANALYSE DES MATERIAUX CIMENTAIRES

4.1 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE ET ANALYSES CHIMIQUES

La microscopie électronique à balayage permet d'identifier les variations de densité (différence de nuances de gris selon la densité chimique) de la microstructure de la matrice cimentaire. Ces observations permettent aussi de visualiser et appréhender la teneur en phases anhydres et hydratées au sein de la matrice. Les analyses chimiques quant à elles montrent l'accumulation ou au contraire la lixiviation (dissolution) des éléments chimiques présents initialement dans le matériau. La contamination par des éléments chimiques qui ne font pas partie initialement des matériaux cimentaires est aussi détectée.

4.1.1 Préparation des échantillons de pâte de ciment

Après un temps d'immersion choisi, les cylindres de pâtes de ciment sont prélevés dans le milieu réactionnel de la digestion anaérobie (bioréacteur, silo IN SITU). Leur surface est nettoyée délicatement à l'eau pour ôter les résidus solides issus des déchets non adhérents à la surface. Des tranches de 5 mm d'épaisseur environ sont sciées perpendiculairement à l'axe du cylindre. Une portion de cette tranche (contenant une part de surface exposée) est déposée dans un moule face plane en fond de moule. Cette portion est maintenue en position dans de la résine époxy Mecapex MA2+ de Presi. La résine en question est très visqueuse, et donc ne pénètre pas dans la porosité de l'échantillon de pâte de ciment (Figure II-10).

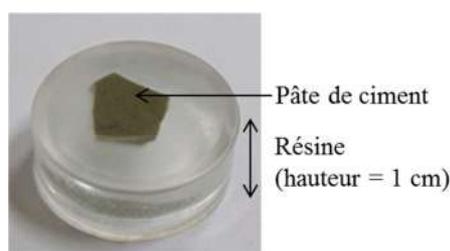


Figure II-10 : Portion de pâte de ciment résinée avant polissage

Une fois résiné, l'échantillon est poli à sec sous air comprimé à l'aide de disques d'abrasion et de polissage enduits de carbure de silicium. Le polissage est d'environ 4 minutes par disque dont le grain est progressivement réduit (ESCIL, références P800-22 μ m, P1200-15 μ m et P4000-5 μ m). La surface de l'échantillon est nettoyée à l'éthanol après chaque session de polissage pour ôter les résidus du polissage. Les matériaux cimentaires sont des matériaux peu conducteurs. C'est pourquoi la surface à

observer est recouverte d'une fine couche de carbone qui permet la conduction des électrons et améliore les qualités d'image et d'analyse.

4.1.2 Observations au microscope électronique à balayage (MEB)

Au cours de la thèse, les observations des pâtes de ciment ont été faites avec un MEB JEOL JSM 6380LV majoritairement en mode électrons rétrodiffusés (LMDC, Toulouse). La tension d'accélération était de 15 kV.

4.1.3 Analyses chimiques du solide

Deux types de détecteurs utilisant soit la technologie de dispersions d'énergie (EDS), soit celle de dispersion de longueur d'onde (WSD) sont principalement utilisés.

4.1.3.1 Spectroscopie de dispersion d'énergie (EDS)

Les analyses EDS ont été réalisées avec deux détecteurs différents au cours de la thèse : un détecteur Rontec XFlash 1106 puis un détecteur Bruker Xflash 6/30-de type SDD (LMDC, Toulouse) placé dans le MEB JEOL JSM 6380LV. Les analyses chimiques effectuées avec l'EDS au cours de la thèse étaient sous forme de cartographies et d'analyses ponctuelles (sur des espèces anhydres ou hydratées). Pour les analyses ponctuelles, les résultats correspondent à la moyenne d'au moins 3 valeurs. La réalisation des analyses chimiques par EDS est couplée au MEB sur une surface ayant un volume d'analyse de $10 \mu\text{m}^3$.

4.1.3.2 Analyse chimique par microsonde électronique (EPMA)

La microsonde électronique permet d'analyser plus précisément de manière locale la chimie dans les pâtes de ciment. La microsonde utilisée était une Cameca SXFive munie de 5 spectromètres WDS du Centre de Microcaractérisation Raimond Castaing (Université Paul Sabatier, Toulouse).

La tension d'accélération était de 15 kV. Les temps d'acquisition sont de 10 secondes sur le pic et 5 secondes de part et d'autre du pic pour le fond continu. Le volume d'analyse est de l'ordre de $5 \mu\text{m}^3$. Les standards utilisés pour la calibration des différents éléments analysés sont des minéraux naturels ou synthétiques répertoriés dans le Tableau II-7.

Tableau II-7 : Minéraux témoins, intervalles de confiance et limites de détection (pourcentage en masses) pour chacun des éléments analysés à la microsonde électronique pour une pâte de ciment hydratée.

Éléments	Témoin	Intervalles de confiances (%)	Limites de détection (%)
Ca	Wollastine	± 0,7	0,08
Si	Wollastine	± 0,2	0,05
Al	Corindon	± 0,07	0,04
Fe	Hématite	± 0,16	0,1
Mg	Périclase	± 0,06	0,04
S	Célestite	± 0,08	0,02
Na	Albite	± 0,06	0,07
K	Sanidine	± 0,04	0,04
Ti	Pyrophanite	± 0,07	0,07
P	Graftonite	± 0,03	0,03

Les analyses ont été réalisées principalement pour obtenir des profils de composition chimique des échantillons depuis la surface exposée au milieu réactionnel jusqu'au cœur de l'échantillon. Pour ce faire, les points d'analyses étaient choisis avec précaution sur la portion de pâte hydratée afin d'éviter les anhydres résiduels. Des analyses des hydrates ont pu également être faites. Les points d'analyses ont alors été choisis sur des anhydres de la surface jusqu'au cœur de l'échantillon. Les analyses chimiques à la microsonde fournissent les concentrations de chaque élément sous la forme d'un pourcentage massique. On rappelle que la chimie des matériaux cimentaires est une chimie des oxydes. Les résultats ont donc été exprimés conventionnellement sous la forme de pourcentages relatifs massiques des oxydes associés (Na_2O , MgO , K_2O , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , TiO_2 , CaO , SiO_2 , SO_3 et P_2O_5). La somme des pourcentages des oxydes analysés est de l'ordre de 75 % pour la pâte hydratée saine. L'hydrogène (trop léger pour être dosé), le carbone ou encore des éléments présents en faibles quantités tels que les métaux lourds n'ont pas été inclus dans le programme d'analyses. D'après Bertron et al. (2009), le carbone sous forme de CO_2 (suivant la carbonatation de l'échantillon) et les métaux lourds représentent 1 et 2 % des oxydes totaux. Le complément à 100 % peut être attribué à l'eau liée des phases hydratées de la matrice cimentaire (C-S-H, portlandite, ettringite...) (Bertron et al., 2009). Par souci de lisibilité des représentations graphiques des résultats de microsonde, les oxydes représentés sur les graphiques sont souvent : Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , SiO_2 , SO_3 et P_2O_5 . En effet, les oxydes Na_2O , MgO (sauf pour les laitiers de haut-fourneau), K_2O , MnO , TiO_2 analysés montrent de très faibles pourcentages (< 2 %) et variations dans la profondeur des matériaux.

4.2 ANALYSE MINÉRALOGIQUE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)

Les analyses minéralogiques des pâtes de ciment (DRX) permettent de déterminer la composition minéralogique des phases cristallisées d'un solide. Ici, ces analyses ont été menées pour obtenir un suivi spatial de la composition minéralogique dans la profondeur de l'échantillon. Ainsi, la dissolution des anhydres et des hydrates cristallisés et/ou la formation d'espèce cristallisée dans la matrice cimentaire exposée au milieu agressif ont pu être suivies dans la profondeur de l'échantillon.

Deux appareils de diffraction des rayons X ont été utilisés : un SIEMENS D5000 équipé d'une anticathode au cobalt (une tension de 40 kV et un courant de 30 mA) et un BRUKER D8 Advance équipé d'une anticathode au cuivre (une tension de 40 kV et un courant de 40 mA) (LMDC, Toulouse).

Ces analyses ont été réalisées sur des poudres broyées à 80 μm (pour les analyses sur échantillon de pâtes de ciment saines de référence) ou sur des monolithes (pour les échantillons après leur exposition au déchet en digestion anaérobie). Pour les échantillons de référence, quelques grammes de pâte de ciment saine sont prélevés après la cure et sont broyés pour obtenir une granulométrie à 80 μm . Les monolithes, quant à eux, ont été prélevés à partir des cylindres de pâtes de ciment immergés dans les bioréacteurs. Les cylindres sont retirés des bioréacteurs. Leur surface est nettoyée délicatement à l'eau pour retirer les résidus solides des déchets. Des tranches d'environ 5 mm d'épaisseur sont sciées perpendiculairement à l'axe du cylindre. Les analyses ont été menées sur les faces planes des cylindres immergés dans le biodéchet en digestion anaérobie à différentes profondeurs par rapport à la surface extérieure. Les surfaces analysées ont été obtenues par abrasions successives. Les profils de composition minéralogique dans la profondeur de l'échantillon ont ainsi été obtenus. La partie altérée selon la direction radiale de chaque échantillon a été retirée, pour ne garder que la partie altérée selon la direction axiale. La première analyse était donc menée sur la face extérieure exposée au milieu réactionnel, qui a été ensuite abrasée sur une épaisseur de quelques dizaines de micromètres au disque de polissage en carbure de silicium (ESCIL, références P800-22 μm). La surface ainsi découverte était alors soumise à l'analyse suivante. La profondeur d'abrasion était déterminée par mesure de l'épaisseur de la tranche au pied à coulisse. Les analyses ont été répétées jusqu'à révéler le cœur de l'échantillon sain.

RÉFÉRENCES

- Bertron, A. (2014). Understanding interactions between cementitious materials and microorganisms: a key to sustainable and safe concrete structures in various contexts. *Mater. Struct.* *47*, 1787–1806.
- Bertron, A., and Duchesne, J. (2013). Attack of Cementitious Materials by Organic Acids in Agricultural and Agrofood Effluents. In *Performance of Cement-Based Materials in Aggressive Aqueous Environments*, M. Alexander, A. Bertron, and N.D. Belie, eds. (Springer Netherlands), pp. 131–173.
- Bertron, A., Escadeillas, G., de Parseval, P., and Duchesne, J. (2009). Processing of electron microprobe data from the analysis of altered cementitious materials. *Cem. Concr. Res.* *39*, 929–935.
- Boulanger, A., Pinet, E., Bouix, M., Bouchez, T., and Mansour, A.A. (2012). Effect of inoculum to substrate ratio (I/S) on municipal solid waste anaerobic degradation kinetics and potential. *Waste Manag.* *32*, 2258–2265.
- Boulos, L., Prévost, M., Barbeau, B., Coallier, J., and Desjardins, R. (1999). LIVE/DEAD BacLight: application of a new rapid staining method for direct enumeration of viable and total bacteria in drinking water. *J. Microbiol. Methods* *37*, 77–86.
- Chen, T.-H., and Hashimoto, A.G. (1996). Effects of pH and substrate:inoculum ratio on batch methane fermentation. *Bioresour. Technol.* *56*, 179–186.
- Chynoweth, D.P., Turick, C.E., Owens, J.M., Jerger, D.E., and Peck, M.W. (1993). Biochemical methane potential of biomass and waste feedstocks. *Biomass Bioenergy* *5*, 95–111.
- Edgar, R.C., (2010). Search and clustering orders of magnitude faster than BLAST. *Bioinformatics* *26*, 2460–2461.
- Elbeshbishy, E., Nakhla, G., and Hafez, H. (2012). Biochemical methane potential (BMP) of food waste and primary sludge: Influence of inoculum pre-incubation and inoculum source. *Bioresour. Technol.* *110*, 18–25.
- Fakruddin, M., Chowdhury, A., Nur Hossain, M., Shahnewaj Bin Mannan, K., and Mazumdar, R.M. (2012). Pyrosequencing- Principles and applications. *Int. J. Life Sci. Pharma Res.* *2*, 65–76.
- Forster-Carneiro, T., Pérez, M., and Romero, L.I. (2008). Influence of total solid and inoculum contents on performance of anaerobic reactors treating food waste. *Bioresour. Technol.* *99*, 6994–7002.
- González-Fernández, C., and García-Encina, P.A. (2009). Impact of substrate to inoculum ratio in anaerobic digestion of swine slurry. *Biomass Bioenergy* *33*, 1065–1069.
- Hashimoto, A.G. (1989). Effect of inoculum/substrate ratio on methane yield and production rate from straw. *Biol. Wastes* *28*, 247–255.
- Kugelman, I.J., and McCarty, P.L. (1965). Cation Toxicity and Stimulation in Anaerobic Waste Treatment. *J. Water Pollut. Control Fed.* *37*, 97–116.
- Larreur-Cayol, S., Bertron, A., and Escadeillas, G. (2011). Degradation of cement-based materials by various organic acids in agro-industrial waste-waters. *Cem. Concr. Res.* *41*, 882–892.

Liu, G., Zhang, R., El-Mashad, H.M., and Dong, R. (2009). Effect of feed to inoculum ratios on biogas yields of food and green wastes. *Bioresour. Technol.* *100*, 5103–5108.

McCarty, P.L. (1964). *Anaerobic treatment fundamentals*. Public Works *Sept., Oct., Nov., Dec. Issues*.

Montañez-Izquierdo, V.Y., Salas-Vázquez, D.I., and Rodríguez-Jerez, J.J. (2012). Use of epifluorescence microscopy to assess the effectiveness of phage P100 in controlling *Listeria monocytogenes* biofilms on stainless steel surfaces. *Food Control* *23*, 470–477.

Muller, A. (2010). *Conversion & résistance en compression des ciments d'aluminates de calcium*. Département de génie civil, Université de Laval, Québec City.

Neves, L., Oliveira, R., and Alves, M.M. (2004). Influence of inoculum activity on the bio-methanization of a kitchen waste under different waste/inoculum ratios. *Process Biochem.* *39*, 2019–2024.

Owen, W.F., Stuckey, D.C., Healy Jr., J.B., Young, L.Y., and McCarty, P.L. (1979). Bioassay for monitoring biochemical methane potential and anaerobic toxicity. *Water Res.* *13*, 485–492.

Raposo, F., Banks, C.J., Siegert, I., Heaven, S., and Borja, R. (2006). Influence of inoculum to substrate ratio on the biochemical methane potential of maize in batch tests. *Process Biochem.* *41*, 1444–1450.

Raposo, F., Borja, R., Martín, M.A., Martín, A., de la Rubia, M.A., and Rincón, B. (2009). Influence of inoculum–substrate ratio on the anaerobic digestion of sunflower oil cake in batch mode: Process stability and kinetic evaluation. *Chem. Eng. J.* *149*, 70–77.

Rzsn, B., Simon, M., and Fleky, G. (2012). Co-Digestion of Organic Waste and Sewage Sludge by Dry Batch Anaerobic Treatment. In *Management of Organic Waste*, S. Kumar, ed. (InTech), p.

Thomas, A. (2009). *Biomimetic Growth and Morphology Control of Calcium Oxalates*. Thèse de Doctorat. Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften, der Technischen Universität Dresden.

Xu, S.Y., Karthikeyan, O.P., Selvam, A., and Wong, J.W.C. (2012). Effect of inoculum to substrate ratio on the hydrolysis and acidification of food waste in leach bed reactor. *Bioresour. Technol.* *126*, 425–430.

Zivica, V., and Bajza, A. (2001). Acidic attack of cement based materials — a review. : Part 1. Principle of acidic attack. *Constr. Build. Mater.* *15*, 331–340.

Chapitre III :

CARACTERISATION DES MILIEUX DE LA METHANISATION EN BIOREACTEURS ANAEROBIES DE LABORATOIRE

TABLE DES MATIERES

III. CARACTERISATION DES MILIEUX DE LA METHANISATION EN BIOREACTEURS ANAEROBIES DE LABORATOIRE	147
1 CARACTERISATION DES AGENTS CHIMIQUES PRODUITS AU COURS DE LA DIGESTION ANAEROBIE DU BIODECHET ..	151
1.1 Suivi du pH et Dosage des AGV	151
1.1.1 Biodéchet inoculé.....	151
1.1.2 Biodéchet non inoculé (simulation de l'acidose)	155
1.2 Concentration en ions ammonium.....	157
1.3 Dosage des formes du CO ₂ dissous	158
2 CARACTERISATION DES MICROORGANISMES A LA SURFACE DES PATES DE CIMENTS ET DANS LE MILIEU DE DIGESTION	162
2.1 Observation de la prolifération microbienne à la surface des pâtes de ciment	162
2.1.1 État de surface initiale des tranches de pâtes de ciment	162
2.1.2 Observation microscopique des biofilms	166
2.2 Analyse des communautés bactériennes dans le milieu réactionnel (biodéchet inoculé) et à la surface des différentes pâtes de ciment	172
3 DISCUSSION	179
3.1 Dispositif expérimental d'exposition de pâte de ciment au milieu de la méthanisation.....	179
3.2 Agressivité chimique de la phase liquide des digesteurs anaérobies	182
3.3 Prolifération biologique à la surface du matériau cimentaire immergé dans le biodéchet digéré	184
3.4 Contexte normatif	187
CONCLUSION.....	189
RÉFÉRENCES.....	190

La synthèse bibliographique a mis en évidence que plusieurs composés chimiques agressifs pour les bétons sont métabolisés par les microorganismes au cours de la digestion anaérobie dans la phase liquide du digesteur. Les acides acétiques, butyriques et propioniques, qui sont des AGV dont le sel de calcium est soluble dans l'eau (avec des valeurs de solubilité respectives de 37,4, 5,0 et 4,9 g.100mL⁻¹ dans l'eau à 0 °C), sont des acides responsables de la décalcification et de la dissolution des phases anhydres et hydratées de la matrice cimentaire (Bertron et Duchesne, 2013). L'ion ammonium est aussi responsable de la décalcification de la matrice cimentaire par des réactions d'échange d'ions avec les composés calciques de cette dernière. Enfin, les formes dissoutes du CO₂ sont responsables de la carbonatation ou encore de la dissolution de la matrice cimentaire. D'autres espèces agressives peuvent aussi être amenées par les déchets dans les milieux comme du magnésium, des espèces soufrées ou encore des chlorures.

Ces composés agressifs sont produits à des concentrations variables au cours du processus multiétapes de la digestion anaérobie. À l'échelle du digesteur, ces concentrations sont susceptibles de varier de manière importante tout au long de l'exploitation du digesteur en fonction de la variabilité des déchets entrants et de la fluctuation des charges en matières organiques. Pour limiter ces fluctuations et standardiser les productions de métabolites agressifs, nous avons fait le choix de travailler avec un biodéchet synthétique.

Ce chapitre répond aux objectifs suivants :

- **Développer un dispositif expérimental d'exposition des matériaux cimentaires à l'agressivité réelle des milieux de la digestion anaérobie en laboratoire**

Afin d'étudier la durabilité des matériaux cimentaires dans les digesteurs, un dispositif expérimental doit permettre leur exposition à des conditions réelles d'agressivité contrôlées en reproduisant au mieux les conditions de la digestion anaérobie en laboratoire.

- **Caractériser l'évolution du biodéchet en matière de compositions chimiques et de pH au cours d'une digestion anaérobie normale et lors d'une intoxication du processus de digestion (acidose)**

Les agents chimiques agressifs du biodéchet mis en évidence dans la littérature ont été dosés tout au long du processus de la digestion anaérobie. En plus des métabolites agressifs, le pH en tant qu'indicateur d'agressivité pour les matériaux cimentaires a également été suivi.

- **Caractériser le développement microbien à la surface des matériaux cimentaires et comparer la diversité des populations microbiennes qui se développent dans le milieu réactionnel et sur les matériaux cimentaires**

L'analyse bibliographique suggère que l'établissement des microorganismes producteurs des agents chimiques agressifs à la surface des matériaux cimentaires est à l'origine de l'intensification des détériorations dues aux métabolites chimiques seuls (sans microorganismes). Les espèces microbiennes à la surface des matériaux cimentaires et dans le milieu réactionnel ont été comparées pour définir si certaines espèces de bactéries sont plus susceptibles que d'autres de coloniser les surfaces cimentaires.

- **Évaluer la classe d'exposition des bétons par rapport à la norme EN 206 et le fascicule FD P 18-011**

La norme EN 206 qui fait référence au fascicule national FD P 18-011 définit plusieurs classes d'exposition en fonction des risques d'attaques chimiques auxquels le béton est exposé. À chaque classe est associée une prescription de formulation pour le béton. Les classes d'exposition sont définies en tenant compte des agents agressifs chimiques (concentrations ou valeur pour le pH). En digestion anaérobie, les agents agressifs de la phase liquide pris en compte dans la norme sont notamment le pH, le NH_4^+ et le CO_2 dissous (CO_2 agressif ou TAC (Titre Alcalimétrique Complet)). La caractérisation chimique précise des milieux en digestion anaérobie doit permettre de définir la classe d'exposition du béton.

Pour ce faire, un dispositif expérimental de digestion anaérobie (bioréacteur de 500 mL) a été mis en œuvre en laboratoire et alimenté par un biodéchet synthétique. La composition du biodéchet en termes d'ingrédients initiaux (Chapitre II, § 2.1.1.1) a été fournie par l'équipe H-Ban du laboratoire IRSTEA D'Antony. Cette composition a été utilisée pour toutes les expériences en laboratoire. Les bioréacteurs ont été conçus pour permettre le suivi du pH du milieu en continu et l'échantillonnage régulier du liquide. Les bioréacteurs ont été alimentés en fed-batch avec le biodéchet pour reproduire les conditions d'approvisionnement en déchets des digesteurs industriels (cycle de 5 semaines). Une fois les bioréacteurs en fonctionnement, le pH et les métabolites microbiens agressifs pour les matériaux cimentaires (AGV , NH_4^+ et CO_2 dissous) ont été analysés au cours du temps dans la fraction liquide du biodéchet.

Deux types de conditions ont été explorées : (i) une digestion anaérobie normale (biodéchet inoculé) et (ii) une digestion anaérobie stoppée au stade de l'acidogénèse pour simuler une

intoxication du processus de digestion anaérobie appelée l'acidose (biodéchet non inoculé). Ensuite, le développement microbien a été observé à la surface des pâtes de ciment testées : CEM I, CAC, CEM III/C et CEM I-Ox (traité à l'acide oxalique) (pas sur AAM (liant alcali activé)). Enfin, une étude comparative des populations bactériennes qui se sont développées à la surface des pâtes de ciment et dans le milieu réactionnel a été menée par pyroséquençage de l'ADNr 16S.

1 CARACTERISATION DES AGENTS CHIMIQUES PRODUITS AU COURS DE LA DIGESTION ANAEROBIE DU BIODECHET

Les résultats de la caractérisation des composés chimiques agressifs pour la matrice cimentaire (AGV (acide acétique, propionique et butyrique), NH_4^+ , CO_2) mis en évidence dans le chapitre 1 ainsi que le suivi du pH de la fraction liquide du biodéchet au cours de la digestion anaérobie normale et accidentelle (acidose) sont présentés ici. Les méthodes ainsi que les milieux pour lesquels elles ont été employées sont répertoriés dans le Tableau III-1.

Tableau III-1 : Méthodes pour la caractérisation des agents chimiques agressifs pour les bioréacteurs avec et sans pâtes de ciment (n.m. : non mesuré)

Agents chimiques agressifs	pH	AGV	NH_4^+	CO_2 dissous
Matériel analytique	pH-mètre	HPLC	HPIC	Analyseur TOC
Volume prélevé dans le bioréacteur (mL)	sonde pH dans le milieu réactionnel	4	4	5
Biodéchet inoculé	x	x	x	x
Biodéchet non inoculé (acidose)	x	x	n.m.	n.m.

1.1 SUIVI DU pH ET DOSAGE DES AGV

1.1.1 Biodéchet inoculé

1.1.1.1 pH

La flore microbienne de la méthanisation est très sensible aux variations de pH (Chapitre I, partie 1, § 2.1). Le suivi du pH est donc nécessaire pour juger de l'établissement de conditions favorables aux microorganismes de la digestion anaérobie ou encore de l'agressivité du milieu vis-à-vis des matériaux cimentaires. La Figure III-1 montre donc l'évolution du pH de la phase liquide du biodéchet inoculé avec des boues de station d'épuration au cours d'un cycle de 5 semaines de digestion anaérobie (anaérobie stricte et température maintenue à 37 °C) dans les bioréacteurs avec et

sans pâte de ciment (CEM I, CEM III/C, CAC, CEM I-Ox, AAM). Les courbes présentées ici sont les moyennes calculées à partir des valeurs relevées par les pH-mètres branchés en continu sur trois bioréacteurs contenant initialement le même mix (biodéchet inoculé) et un cylindre de pâte de ciment de formulation identique (ou sans pâte de ciment). Les valeurs limites des classes d'exposition définies dans la norme EN 206 et le FD P 18-011 ont été superposées aux valeurs de pH mesurées sur la Figure III-1.

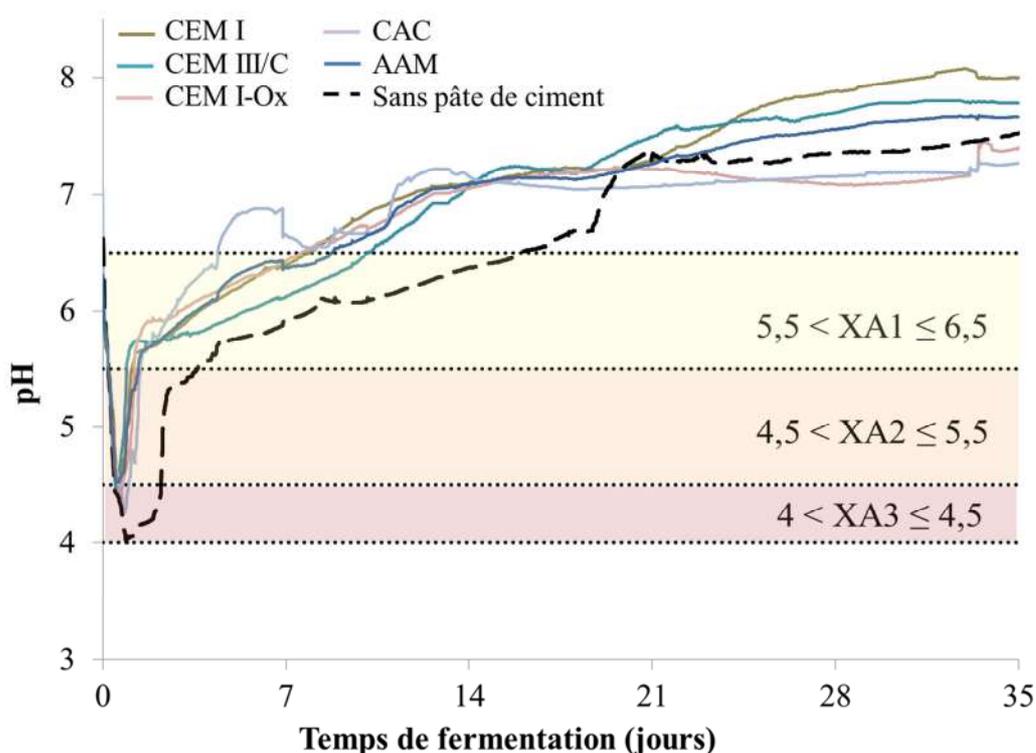


Figure III-1 : Evolution du pH du biodéchet inoculé au cours de la digestion anaérobie en bioréacteur avec des pâtes de ciment immergées (CEM I, CEM III/C, CAC, AAM, CEM I-Ox) et sans pâte de ciment immergée. Limites des classes d'exposition XA1 à XA3 en fonction du pH défini dans la norme EN 206

Les courbes de pH des bioréacteurs en présence de pâtes de ciment de différentes compositions présentent des évolutions et valeurs similaires particulièrement jusqu'à 21 jours de digestion. En l'absence de pâte de ciment, les évolutions sont similaires, mais les pH sont inférieurs. Plus précisément, une diminution sévère du pH (de 6,8 à 4,4) au cours des 24 premières heures est d'abord détectée dans les bioréacteurs avec pâte de ciment. Le pH des bioréacteurs sans pâte de ciment diminue de la même manière, mais jusqu'à un pH de 4,0. Cette diminution semble témoigner de l'établissement des premières étapes d'hydrolyse et d'acidogénèse du processus de digestion anaérobie. À la suite de cette diminution, les courbes de pH augmentent rapidement jusqu'à 5,7 pendant les 24 heures suivantes en présence de pâte de ciment. Les bioréacteurs sans pâte de ciment

subissent quant à eux la même augmentation rapide du pH jusqu'à environ 5,4, mais avec un retard de 24 heures par rapport aux bioréacteurs avec pâte de ciment. Enfin, une augmentation progressive du pH est observée pour l'ensemble des courbes depuis les pH entre 5,0 et 6,0 après 2 ou 3 jours à des pH entre 7,0 et 8,0 après 35 jours de fermentation. Cette augmentation permet d'atteindre des pH classiquement optimaux pour la flore microbienne la plus fragile de la digestion anaérobie, les méthanogènes. Les pH supérieurs mesurés systématiquement dans les phases liquides contenant les pâtes de ciment peuvent s'expliquer par le relargage d'espèces alcalines des pâtes de ciment immergées dans le milieu aqueux comme suite à des phénomènes de lixiviation.

Au-delà de 21 jours, les bioréacteurs avec pâtes de ciment montrent des valeurs de pH plus éloignées les unes des autres. En effet, les bioréacteurs avec les pâtes de CEM I affichent les pH les plus alcalins (pH 8,0) alors que les bioréacteurs avec les pâtes de ciment CAC et CEM I-Ox montrent des pH plus faibles (pH 7,2) après 35 jours de fermentation. Les autres bioréacteurs (CEM III/C et AAM) ont des pH qui se situent entre ces deux extrêmes. La variabilité du pH entre les différents bioréacteurs est assez faible. En effet, les écarts-types par rapport aux valeurs moyennes de pH sont d'ordre de 5 à 8 % avec et sans pâte de ciment. Ces statistiques permettent d'écarter toute influence de l'immersion des pâtes de ciment sur les conditions de pH en fin de digestion.

Au regard de la norme EN 206, le biodéchet des bioréacteurs sans pâte de ciment est un environnement avec une agressivité chimique d'abord forte (XA3) (2 premiers jours) puis modérée (XA2) (jusqu'à 4 jours) et enfin faible (XA1) jusqu'à la moitié du temps de digestion. Les biodéchets avec pâte de ciment eux sont seulement considérés avec une agressivité chimique modérée (XA2) (le 1^{er} jour) puis faible (XA1) jusqu'à un tiers du temps de digestion. Après ces temps, les conditions de pH des biodéchets ne sont plus considérées comme agressives selon la norme.

1.1.1.2 Acides gras volatils

Les principaux AGV métabolisés au cours de la digestion (acides acétiques, butyriques et propioniques) sont à l'origine d'attaques chimiques sur les matériaux cimentaires (Bertron et Duchesne 2013). L'évolution des concentrations de ces acides au cours de la fermentation des biodéchets inoculés en bioréacteur (avec et sans pâte de ciment) est représentée sur la Figure III-2. Les concentrations représentées sont les valeurs moyennes des concentrations mesurées dans les biodéchets de trois bioréacteurs conduits dans les mêmes conditions initiales (mix et pâte de ciment).

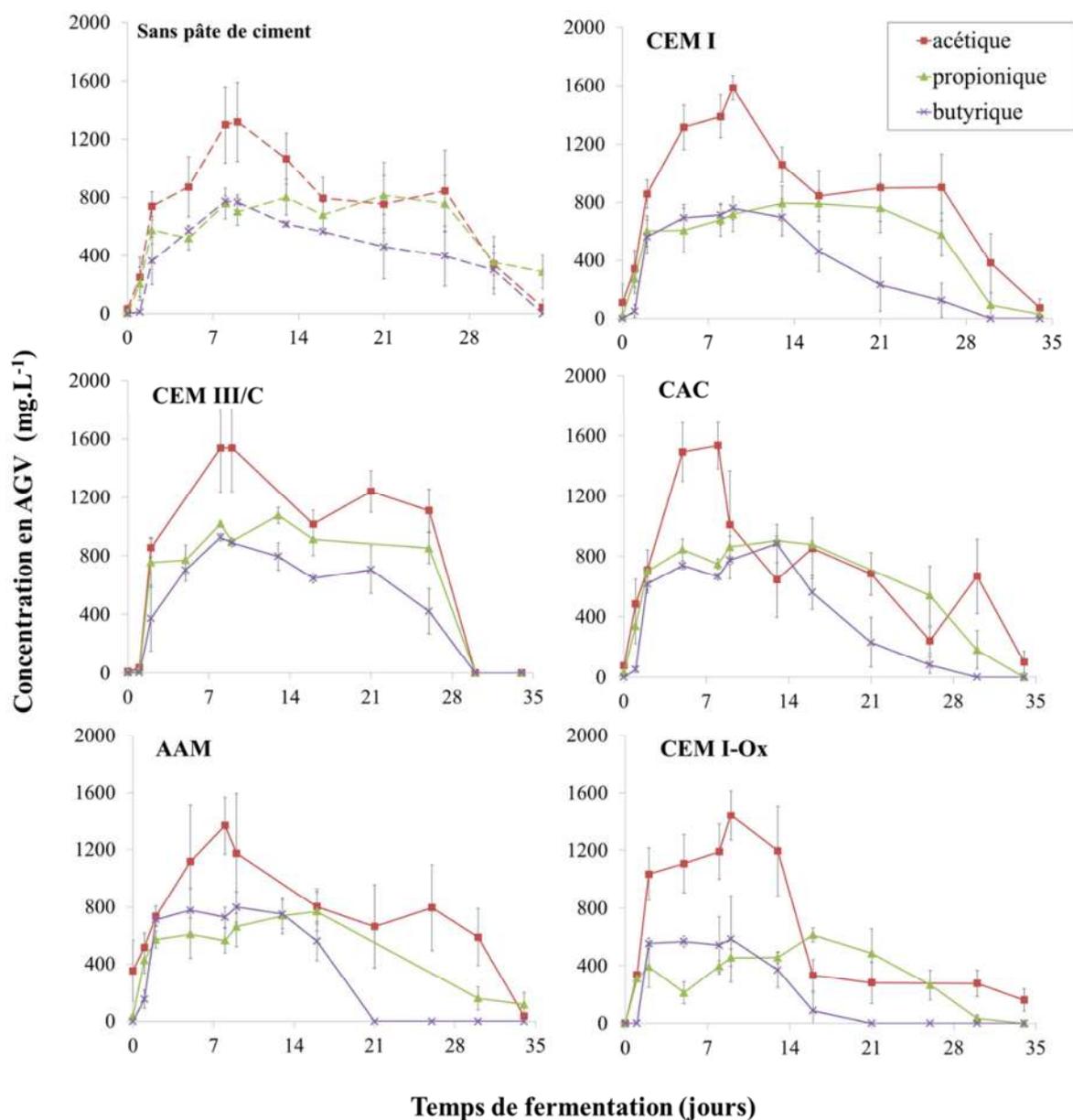


Figure III-2 : Evolution des concentrations en AGV dans les bioréacteurs au cours de la digestion anaérobie de biodéchet en présence des pâtes de ciment (CEM I, CEM III/C, CAC, AAM, CEM I-Ox) et en l'absence de pâte de ciment

Les profils de concentrations en AGV dans les biodéchets inoculés ont des allures similaires. Au cours des dix premiers jours de fermentation, une production intense (principalement d'acide acétique) est observée, puis les AGV sont consommés jusqu'à la fin du processus où leurs concentrations respectives sont proches de zéro.

Les concentrations totales maximales en AGV après 10 jours de fermentation, atteignent entre 2500 à 3200 mg.L⁻¹ (40 à 50 mmol.L⁻¹) selon les bioréacteurs. Ces concentrations correspondent aux concentrations en AGV déjà recensées dans les travaux sur la digestion anaérobie (Chapitre I, partie 1,

§ 2.2.1). Une augmentation marquée des concentrations en AGV pour les bioréacteurs au cours des 9 premiers jours de fermentation est corrélée aux conditions de pH (Figure III-1) plus favorables à la flore microbienne hydrolytique (étape d'hydrolyse) dont les pH optimaux se situent entre des pH 4,5 à 6,3 (Chapitre I, partie 1, § 2.1). Après 9 jours, les concentrations en AGV diminuent à l'exception du propionate dont la concentration ne diminue qu'à partir du 15^{ième} jour. Les conditions de pH supérieures à 6,5 puis entre 7,0 et 8,0 sont des conditions plus favorables aux microorganismes méthanogènes. L'étape de méthanogénèse peut se mettre en place. Les AGV, précurseur du méthane, sont consommées pour produire le CH₄ ou encore le CO₂.

La comparaison des bioréacteurs avec et sans pâte de ciment ne permet pas de distinguer une quelconque influence de la nature du matériau sur la production/consommation des AGV. En effet, les écarts-types des concentrations déterminées au sein de bioréacteur, contenant les mêmes formulations de pâte de ciment, sont compris entre 20 et 35 % de la valeur moyenne. Les variations entre les valeurs obtenues pour les différentes conditions d'immersion sont entre 25 et 40 %. Ainsi, la variabilité au sein des bioréacteurs censés être identiques et celle entre les différentes conditions testées (avec et sans matériau) sont du même ordre de grandeur. Ces statistiques écartent donc l'influence de l'immersion des pâtes de ciment sur la production et la consommation d'acides au cours de la digestion du biodéchet.

1.1.2 Biodéchet non inoculé (simulation de l'acidose)

Ici, le but était de caractériser la production d'AGV et le pH d'un biodéchet dont le déséquilibre acido-basique aurait détourné le processus de digestion classique ou conventionnelle vers une acidose. L'acidose est caractérisée par une forte activité d'hydrolyse et d'acidogénèse habituellement liée à l'inhibition des méthanogènes (Chapitre I, partie 1, § 1.4.3). Pour simuler cette intoxication, le biodéchet a été placé seul dans les bioréacteurs sans l'ajout de boues activées. Les dosages en AGV ont été effectués après cinq semaines en bioréacteur. Les mesures ont été faites pour des bioréacteurs avec pâte de CEM I et sans pâte de ciment. Le pH du biodéchet a été relevé de manière ponctuelle au cours de 5 semaines.

1.1.2.1 pH

Le pH du biodéchet, initialement de $5,5 \pm 0,2$, diminue rapidement à des valeurs de $3,8 \pm 0,2$ (sans pâte de ciment) et de $4,0 \pm 0,2$ (avec pâte de ciment) après seulement deux jours en bioréacteur. Puis, le pH augmente légèrement puis se stabilise à pH $3,9 \pm 0,7$ (sans pâte) et $5,3 \pm 0,7$ (avec pâte de CEM I) après 1 semaine et jusqu'à 5 semaines.

Comparée aux biodéchets inoculés, l'évolution du pH du biodéchet seul a été influencée par la présence de pâte de CEM I. Le pH du milieu sans pâte est plus acide que celui avec pâte. Le relargage d'espèce alcaline par la matrice cimentaire (mécanismes de lixiviation) est à l'origine de cette augmentation du pH (de 3,9 à 5,3). Dans la littérature, le pH influence la croissance des microorganismes, les taux de fermentation ou encore les rendements de production de métabolites. Les changements de pH peuvent induire des changements de voie métabolique.

1.1.2.2 AGV

Après cinq semaines, les concentrations totales en AGV et les répartitions des acides lactiques, acétiques, propioniques et butyriques présents dans le biodéchet non inoculé (avec et sans pâte de CEM I) sont données par la Figure III-3.

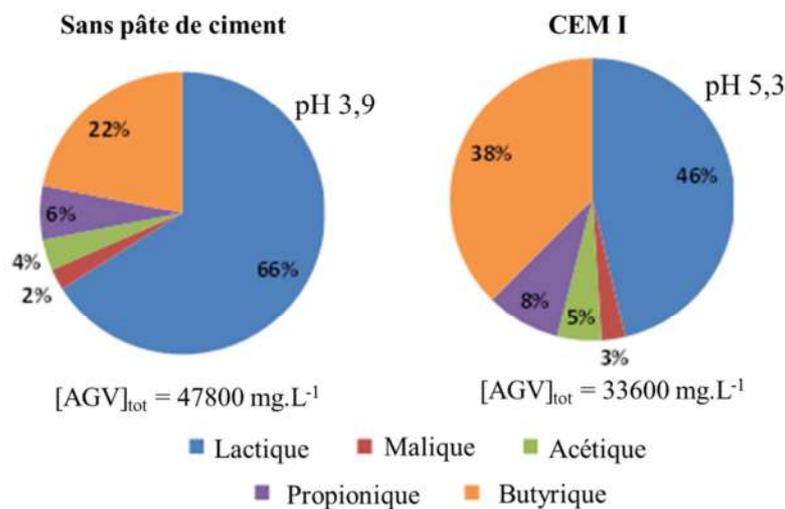


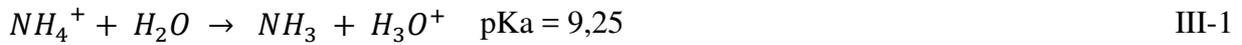
Figure III-3 : Concentration totale en acides organiques et proportion des différents acides analysés dans le biodéchet non inoculé avec et sans pâte de ciment CEM I après 5 semaines de fermentation

Les concentrations moyennes en acides organiques mesurées sont de $47800 \pm 2800 \text{ mg.L}^{-1}$ ($530 \pm 30 \text{ mmol.L}^{-1}$) dans les biodéchets sans pâte de ciment et de $33600 \pm 1900 \text{ mg.L}^{-1}$ ($380 \pm 20 \text{ mmol.L}^{-1}$) avec pâte de CEM I après 5 semaines en conditions d'acidogénèse. Ces concentrations sont vingt fois plus importantes que les concentrations maximales ($1000 \text{ à } 2000 \text{ mg.L}^{-1}$) préconisées pour limiter les risques d'intoxication du procédé de méthanisation (Hill and Holmberg, 1988; Evans and Furlong, 2011). De plus, l'acide lactique est l'acide organique majoritairement métabolisé et représente à lui seul plus de 60 % (sans pâte) et de 40 % (avec pâte) de la totalité des acides. La voie métabolique de l'acide lactique semble avoir été limitée au profit de l'acide butyrique en présence de pâte de ciment. Le pH a pu avoir un impact sur les métabolismes microbiens et produire un changement de voie

métabolique. L'acide lactique ne fait pas partie en théorie des acides organiques majoritaires de la digestion anaérobie et n'est pas un précurseur du méthane. Les parts d'acide butyrique sont supérieures à 20 % (sans pâte) et à 30 % (avec pâte). Les parts des acides acétiques, propioniques et maliques sont inférieures à 10 %.

1.2 CONCENTRATION EN IONS AMMONIUM

Les ions ammonium sont métabolisés au cours de la digestion anaérobie. Il est agressif pour les matériaux cimentaires. Les conditions de pH des biodéchets au cours des 5 semaines de fermentation sont inférieures au pKa du couple acido-basique ammonium/ammoniaque NH_4^+/NH_3 de 9,25 (III-1). L'ammonium présent au cours de la fermentation dans les bioréacteurs est donc principalement sous la forme de l'ion ammonium NH_4^+ .



La Figure III-4 donne les évolutions des concentrations en ions ammonium dans les biodéchets inoculés au cours d'un cycle de digestion en bioréacteurs (avec et sans pâte de ciment (CEM I, CEM III/C, CAC, AAM, CEM I-Ox)). Sur cette même figure sont présentées les concentrations en NH_4^+ limites des classes d'exposition des environnements chimiques agressifs pour les bétons de la norme EN 206.

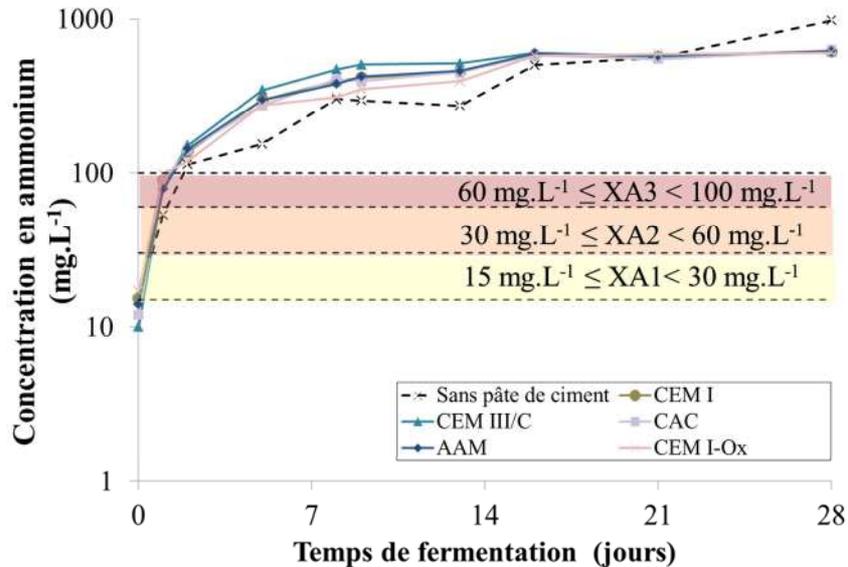


Figure III-4 : Evolution de la concentration en ammonium au cours de la digestion anaérobie en présence de pâte de ciment (CEMI, CEM III/C, CAC, AAM et CEM I-Ox) et en l'absence de pâte de ciment. Indication des limites supérieures et inférieures des concentrations de NH_4^+ des classes d'exposition XA1 à XA3 de la norme EN 206

Le profil de production de l'ammonium est reproductible, quelles que soient les expériences. La concentration en ammonium des différents milieux augmente rapidement dès les premiers jours de fermentation. Elle passe de 10 à 100 mg.L⁻¹ (0,5 à 5,5 mmol L⁻¹) en seulement 2 jours puis elle augmente jusqu'à une valeur maximale et stable de 800 mg.L⁻¹ (44 mmol L⁻¹) après 14 jours de fermentation. La concentration en ammonium doit être surveillée en digestion anaérobie à cause de son pouvoir inhibiteur vis-à-vis des populations méthanogènes (Yenigün and Demirel, 2013). Mac Carty (1964) préconisait des concentrations comprises entre 50 et 200 mg.L⁻¹ d'ammonium dans la phase liquide des digesteurs. Pourtant, des concentrations en ammonium beaucoup plus importantes sont souvent relevées dans les systèmes de digestion anaérobie, entre 100 et 6000 mg.L⁻¹ en fonction des substrats digérés (Karakashev et al., 2005; Yenigün and Demirel, 2013) (Chapitre I, partie 1, § 2.2.2). Les concentrations relevées dans nos travaux correspondent donc à celles rapportées dans la littérature.

Au cours de la digestion du biodéchet inoculé, les concentrations en agent agressif NH₄⁺ classent le biodéchet comme un milieu avec une agressivité chimique faible (XA1) pendant une courte période. Puis, dès 2 jours, les concentrations attribuent une forte agressivité chimique (XA3) aux bétons, et ce jusqu'à la fin du séjour du biodéchet dans le bioréacteur. Selon la norme, un milieu chargé avec des concentrations supérieures à la valeur limite de la classe XA3 est également classé XA3 même si sa concentration en ammonium est 8 fois plus élevée que la limite haute de la norme. Le béton est donc exposé à un environnement avec une forte agressivité chimique d'après l'EN 206.

Les concentrations en NH₄⁺ en présence de pâte de ciment sont supérieures à celles mesurées dans les bioréacteurs sans pâte de ciment pendant la période située entre 2 et 14 jours de digestion. Comme vu précédemment, la présence de pâte de ciment influence le milieu sur le plan du pH principalement au cours du premier tiers de la période de digestion. Ainsi, les variations de pH engendrées par les matériaux cimentaires et leur pouvoir tampon dû à leur composition alcaline ont pu avoir une influence sur la production d'ammonium au cours du premier tiers de la fermentation. Par exemple, Lana et al. (1998) ont montré que la diminution du pH limite la production d'ammonium au cours de la méthanogénèse chez les bovins (Lana et al., 1998).

1.3 DOSAGE DES FORMES DU CO₂ DISSOUS

Le carbone inorganique total (TIC) regroupe les formes dissoutes du CO₂ avec l'acide carbonique (H₂CO₃), le bicarbonate (HCO₃⁻) et le carbonate (CO₃²⁻) (Figure I-25).

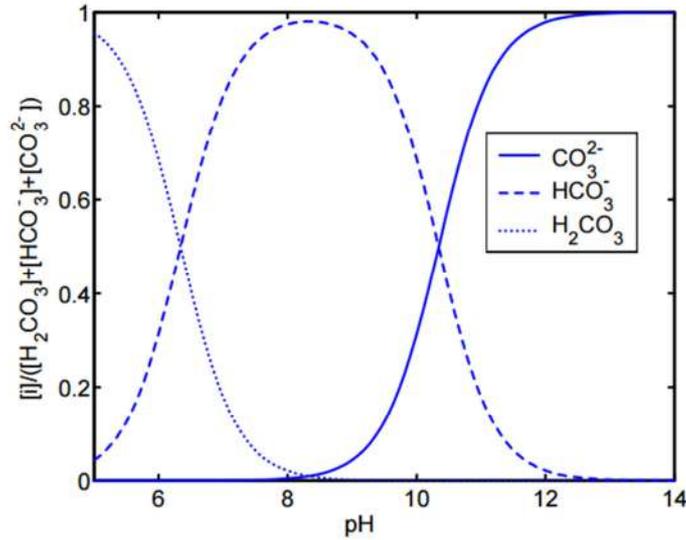
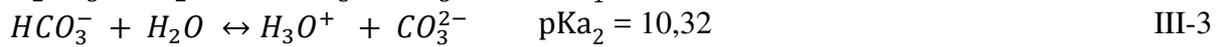
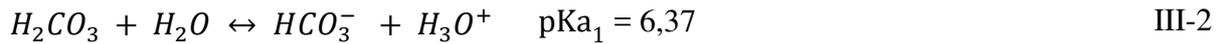


Figure III-5 : Fractions molaires des espèces H_2CO_3 , HCO_3^- et CO_3^{2-} en fonction du pH (à 20 °C et à l'équilibre)

Les équations I-20 et III-3 sont les équations d'équilibre de ces formes dissoutes.



Lors de la réalisation des prélèvements pour la mesure à l'analyseur TOC, les conditions de pH dans les bioréacteurs sans pâte de ciment étaient exactement de 7,3 et de 7,5 avec pâte de ciment. Les formes de CO_2 dissous retrouvées lors des mesures faites avec l'analyseur sont donc HCO_3^- à 95 % et H_2CO_3 à 5 %, la forme CO_3^{2-} n'étant présente qu'à partir de la valeur de pH 8,0. La Figure III-6 représente les moyennes de concentrations en H_2CO_3 et HCO_3^- expérimentalement présente dans les bioréacteurs avec et sans pâte de ciment à la suite des analyses faites.

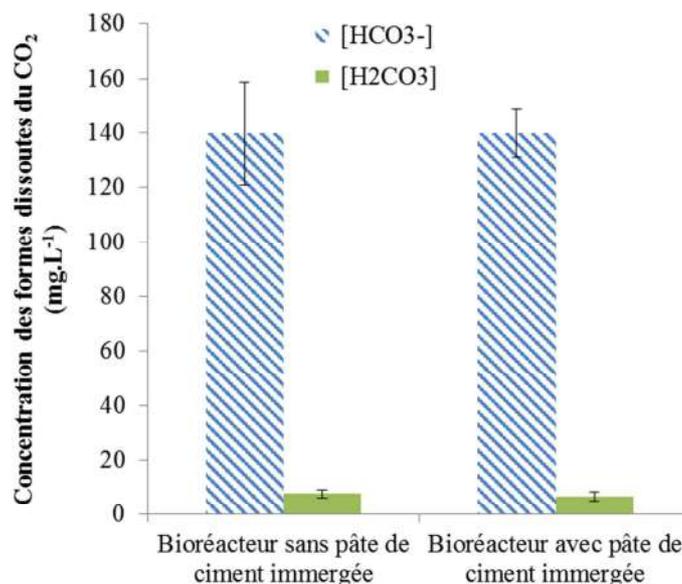


Figure III-6 : Concentration des formes dissoutes du CO₂ (bicarbonate (HCO₃⁻) et acide carbonique (H₂CO₃)) au cours de la digestion anaérobie en présence de pâte de ciment et en l'absence de pâte de ciment dans les bioréacteurs après 28 jours de digestion anaérobie

Pour les bioréacteurs avec et sans pâte de ciment, les résultats sont quasi similaires. Les concentrations moyennes en bicarbonate sont de 139,7 mg.L⁻¹ (sans) et 139,9 mg.L⁻¹ (avec) (soit environ 2,29 mmol.L⁻¹) et les concentrations en acide carbonique 7,7 mg.L⁻¹ (sans) et 6,8 mg.L⁻¹ (avec) (soit environ 0,1 mmol.L⁻¹). Le titre alcalimétrique complet indique la teneur en hydroxydes libres (OH⁻), carbonates (CO₃²⁻) et bicarbonate (HCO₃⁻) (TAC = [OH⁻] + [CO₃²⁻] + [HCO₃⁻]). Il est exprimé en degré français (°F) où par exemple 1 °F = 12,2 mg.L⁻¹ HCO₃⁻. La prise en compte de la concentration en HCO₃⁻ seule attribue d'ores et déjà un titre alcalimétrique complet (TAC) d'environ 11 °F (en degré français) pour nos milieux. D'après le diagramme de Tillmans (Figure III-7), un TAC de 11 °F et des conditions de pH (7,3 et 7,5) catégorise le milieu comme un milieu incrustant soit/donc responsable de la précipitation de carbonate de calcium.

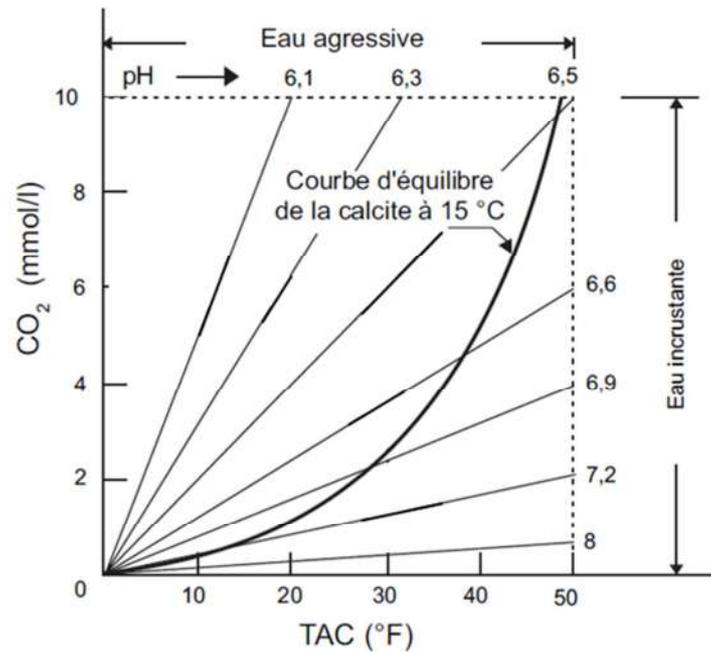


Figure III-7 : Diagramme de Tillmans adapté par Escadeillas et Hornain 2008

La courbe d'équilibre de la calcite qui délimite les milieux dits agressifs de ceux incrustants sur le diagramme de Tillmans correspond à des conditions thermiques de 15 °C. Cependant, les milieux réactionnels de nos expériences sont maintenus à 37 °C. Sjöberg et Rickard (1984) ont étudié la dissolution de la calcite dans différentes conditions de pH (2,5-8,4) et de température (1-62 °C). À des pH alcalins et au-dessus de 25 °C, les auteurs ont montré que la dissolution de la calcite est de moins en moins tributaire des variations de température (Sjöberg and Rickard, 1984). La courbe d'équilibre de la calcite à 37 °C est donc susceptible d'être sensiblement la même que celle à 15 °C présentée dans le diagramme de Tillmans.

Les concentrations en bicarbonate relevées ici sont bien inférieures à celles habituellement rapportées dans la littérature pour les digesteurs en fonctionnement (2000 à 5000 mg.L⁻¹ ou 30 à 80 mmol. L⁻¹). Ces concentrations moyennes tirées de la littérature conduiraient à des TAC de plus de 160 °F rien qu'en prenant en compte le bicarbonate. A priori, les milieux de la digestion anaérobie ne conduiraient donc pas à des « eaux » agressives, mais incrustantes. Donc, la majorité du CO₂ dissous est donc liée (bicarbonate...) et non libre (agressif et équilibrant).

D'après la norme EN 206, les valeurs de TAC relevées sont trop élevées pour classer le milieu comme chimiquement agressif. En effet, plus les valeurs de TAC sont importantes plus le milieu contient des espèces alcalines et n'est donc pas considéré comme agressifs pour les bétons selon la norme. Les valeurs limites de TAC des classes XA1 à XA3 sont comprises entre 0,1 et 1,0 méL.L⁻¹. Le TAC

dans nos expériences équivaut à 2,2 mél.L⁻¹ (de 11 °F) soit bien plus important que ceux délimitant les classes d'exposition XA1 (1,0 mél.L⁻¹).

2 CARACTERISATION DES MICROORGANISMES A LA SURFACE DES PATES DE CIMENTS ET DANS LE MILIEU DE DIGESTION

Les microorganismes, lorsqu'ils colonisent la surface du matériau cimentaire, exposent ce dernier à un mode de vie en « biofilm » qui implique des taux de division cellulaire accélérés et des taux de consommation/production de composés augmentés (Chapitre I, partie 2, § 2.2.2). La rugosité de surface est un paramètre physique déterminant dans les premières étapes de l'adhésion microbienne (Chapitre I, partie 2, § 3.2.2.1). Ici, la même rugosité de surface initiale a été appliquée aux différentes tranches de pâtes de ciment avant leur immersion dans le biodéchet afin de se focaliser uniquement sur l'influence des autres paramètres de surface déterminant dans la prolifération des microorganismes (composition chimique, minéralogique, pH...). Les résultats de caractérisation de la rugosité des surfaces par profilométrie optique sont présentés ci-après.

Pour caractériser la prolifération microbienne à la surface des pâtes de ciment (CEM I, CEM III/C, CAC et CEM I-Ox), les surfaces ont été observées au MEB et par microscopie à épifluorescence après leur immersion dans le biodéchet inoculé. Enfin, la caractérisation de la flore microbienne dans le milieu et en surface des matériaux par pyroséquençage d'ADN a été réalisée.

2.1 OBSERVATION DE LA PROLIFERATION MICROBIENNE A LA SURFACE DES PATES DE CIMENT

2.1.1 État de surface initiale des tranches de pâtes de ciment

Les paramètres de rugosité de surface (S_a , S_{sk} et S_{ku}) mesurés par microscopie optique sur les tranches des différentes pâtes de ciment avant leur immersion dans les bioréacteurs sont présentés dans le Tableau III-2. Les pâtes de ciment CEM I, CEM III/C et CAC sont les tranches sciées à partir des cylindres (postcure). Leurs surfaces ont été préalablement grossièrement abrasées au disque de polissage enduit de carbure de silicium (ESCIL, références P800-22µm) ce qui leur confère des stries désordonnées à la surface (contrairement aux stries ordonnées provoquées par la découpe de la scie). La surface de CEM I-Ox est la surface de CEM I traitée à l'acide oxalique et donc recouverte de précipités d'oxalate de calcium. Cette surface n'a donc pas été abrasée afin de préserver la couche d'oxalate.

Tableau III-2 : Paramètres de rugosité (S_a : hauteur moyenne arithmétique de surface, S_{sk} : facteur d'asymétrie de surface et S_{ku} : facteur d'aplatissement des surfaces des pâtes de ciment CEM I, CEM III/C, CAC et CEM I-Ox)

Paramètre de rugosité	CEM I	CEM III/C	CAC	CEM I + Ox
S_a (μm)	1,10 \pm 0,29	1,62 \pm 0,37	1,36 \pm 0,56	5,54 \pm 0,84
S_{sk}	-2,63 \pm 0,85	-3,49 \pm 1,12	-1,05 \pm 0,39	-0,3 \pm 0,19
S_{ku}	32,07 \pm 13	29,88 \pm 9,82	6,09 \pm 2,49	3,42 \pm 0,96

Les valeurs de S_a (hauteur moyenne arithmétique) sont du même ordre de grandeur pour les surfaces CEM I, CAC et CEM III/C (1,10-1,62 μm). La surface de CEM I-Ox se distingue par un S_a nettement supérieur (5 μm). Les rugosités de surface des pâtes de ciment sont encore peu caractérisées dans la littérature. La littérature contient davantage de données sur de la rugosité de surface sur des mortiers. En effet, des études ont appliqué différentes rugosités de surface afin de déterminer l'impact de la rugosité sur la colonisation fongique. Dans ces études, le paramètre S_a (hauteur moyenne arithmétique du profil de rugosité) s'étend de plusieurs dizaines de nanomètres à plusieurs dizaines de micromètres (Tran et al., 2012 ; Manso et al., 2015).

Afin d'illustrer les valeurs des paramètres de rugosité, la Figure III-8 donne la représentation graphique de l'état de surface (profil) des différentes pâtes de ciment identifiées par prolifération optique.

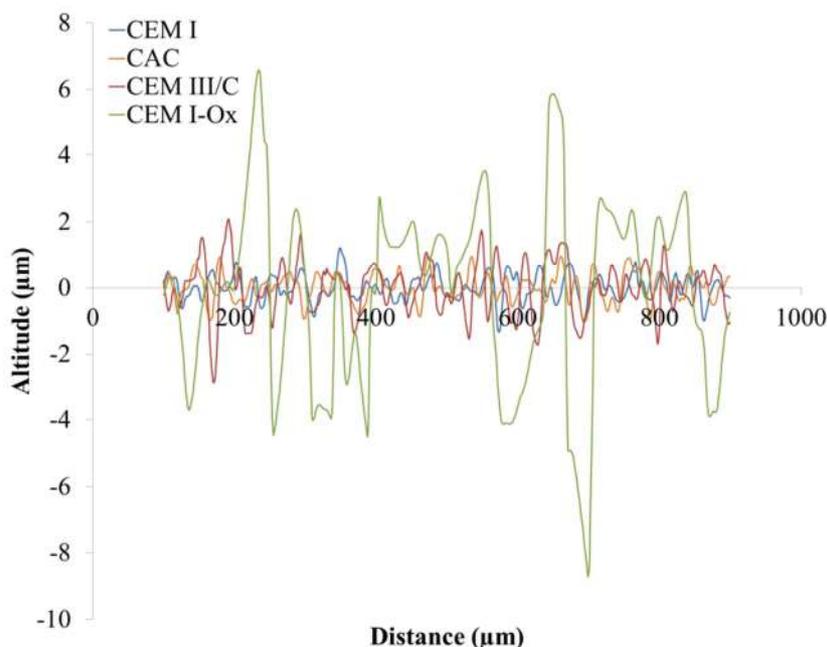


Figure III-8 : Représentation graphique de l'état de surface en profilométrie optique des surfaces de pâtes de ciment (profils 2D de rugosité pour les pâtes de CEM I, CAC, CEM III/C et CEM I-Ox)

Le profil de la surface de CEM I-Ox se distingue par une plus grande amplitude entre les creux et les pics comme illustré par la Figure III-8.

Ensuite, les valeurs négatives des facteurs d'asymétrie (S_{sk}) renseignent sur une rugosité plus plane avec les saillies les plus hautes écrêtées. Un S_{sk} négatif est typique des surfaces rectifiées ou polies. Seule la valeur de S_{sk} de CEM I-Ox se distingue en étant très voisine de zéro indiquant alors qu'il n'y a pas de valeurs extrêmes et que la rugosité est centrée et répartie autour de la moyenne. Le paramètre de kurtosis S_{ku} permet, quant à lui, de traduire le fait que les pics ou les vallées sont plutôt larges (S_{ku} faible et inférieur à 3), ou brusques et abrupts (S_{ku} élevé et supérieur à 3). Il représente l'aplatissement de la surface. Dans le cas des surfaces mesurées, le kurtosis est élevé pour les pâtes de CEM I et CEM III/C et il est plus modéré pour celles de CAC, ce qui tend à montrer la présence de vallées relativement abruptes (rayures). À nouveau, cela semble lié au polissage des surfaces. La Figure III-9 montre les représentations 3D des surfaces étudiées.

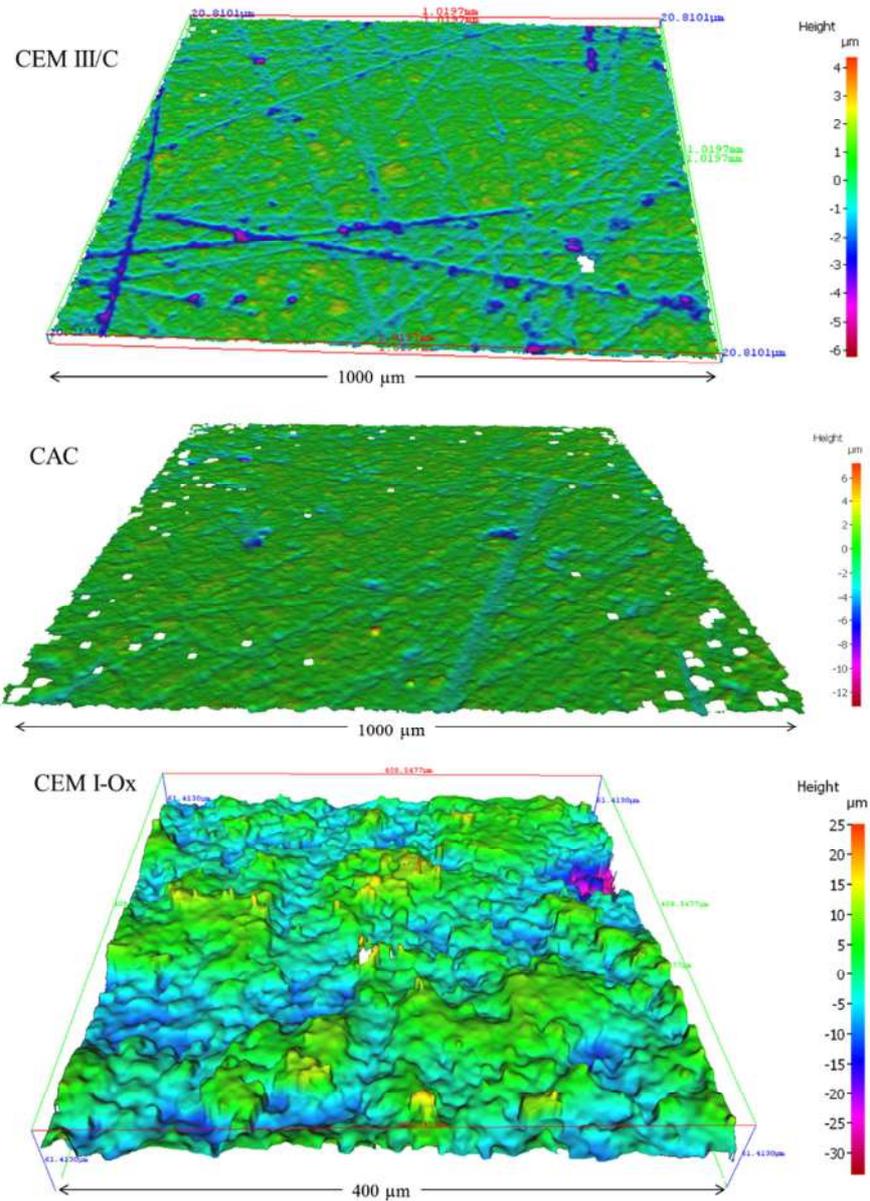


Figure III-9 : Représentation graphique 3D de l'état de surface en profilométrie optique des surfaces de pâtes de ciment de CAC, CEM III/C (similaire à CEM I) (grossissement X20) et CEM I-Ox (grossissement X50)

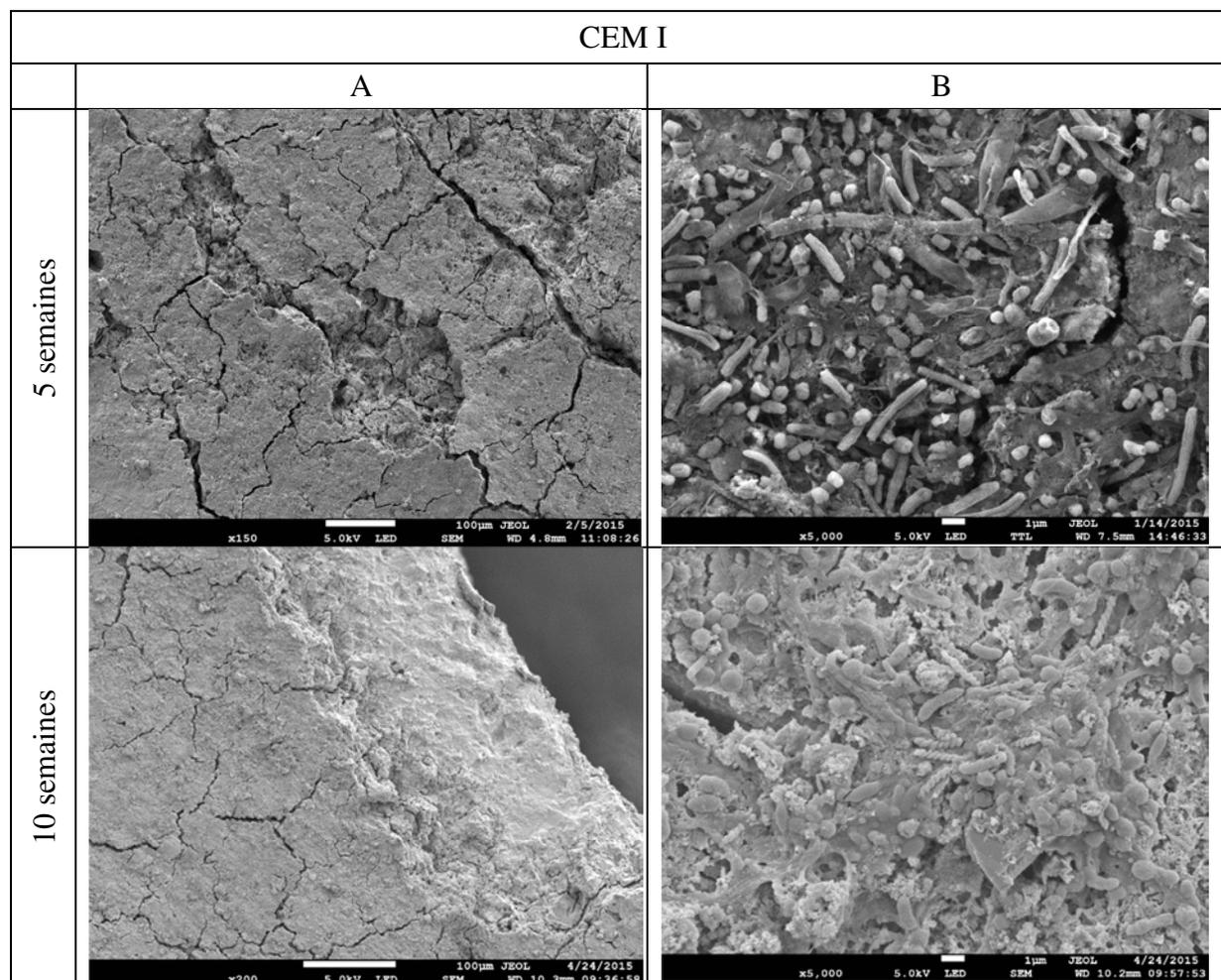
Les surfaces des pâtes de CAC et de CEM III/C (CEM I) sont relativement planes et présentent quelques stries. Ces stries sont plus profondes sur les surfaces des pâtes de CEM III/C et de CEM I comparées à celles de CAC alors que les pâtes ont subi le même traitement (disque de carbure de silice P800-22µm). La rugosité de la surface de la pâte de CEM I-Ox se distingue des autres. Elle présente autant de saillies que de creux, ce qui coïncide bien avec la valeur plus importante de S_a , la valeur faible de S_{ku} et la valeur proche de zéro pour S_{sk} . Cette rugosité assez caractéristique est due aux cristaux d'oxalate de calcium monohydraté (whewellite) précipités en surface dont la taille oscille autour de la dizaine de micromètres.

Dans la littérature, les surfaces avec un S_a inférieure à $0,8 \mu\text{m}$ sont théoriquement considérées comme des surfaces « hygiéniques » c'est-à-dire peu sensibles à la contamination microbienne (Flint et al., 2000). Au contraire, celles dont le S_a est supérieur à $0,8 \mu\text{m}$ sont sujettes à l'adhésion microbienne. Ce critère est cohérent avec l'hypothèse que les topographies dont l'échelle concorde avec la taille des cellules microbiennes sont plus propices à la colonisation (Flint et al., 2000). Les S_a mesurées sont autour du micromètre sauf à la surface de la pâte de CEM I-Ox. D'après ce critère, les surfaces testées ici sont susceptibles potentiellement d'être colonisées par des microorganismes. De plus, les bactéries sont plus aptes à coloniser les creux que les saillies (Mitik-Dineva et al., 2008). Ici, les surfaces non traitées à l'acide oxalique montrent des creux ($S_{sk} < 0$) et également des creux avec des profondeurs extrêmes correspondant aux stries dues à l'abrasion (S_{ku} supérieur à 3). L'abondance de creux sur les surfaces ainsi que l'ordre de grandeur de S_a pour les surfaces de pâtes de CEM I, CEM III/C et CAC semblent donc correspondre à une rugosité de surface favorable à la prolifération microbienne.

2.1.2 Observation microscopique des biofilms

Des investigations de biofilm au MEB et au microscope à épifluorescence ont été faites sur les surfaces de pâtes de ciment après leur immersion dans le biodéchet inoculé. Les tableaux III-3 à III-7 montrent les observations de la surface de tranches de pâtes de ciment après 5, 10 et 15 semaines d'immersion dans le biodéchet inoculé. Les observations ont été faites à la surface d'une seule tranche de pâte de ciment prélevée à chaque échéance dans le bioréacteur.

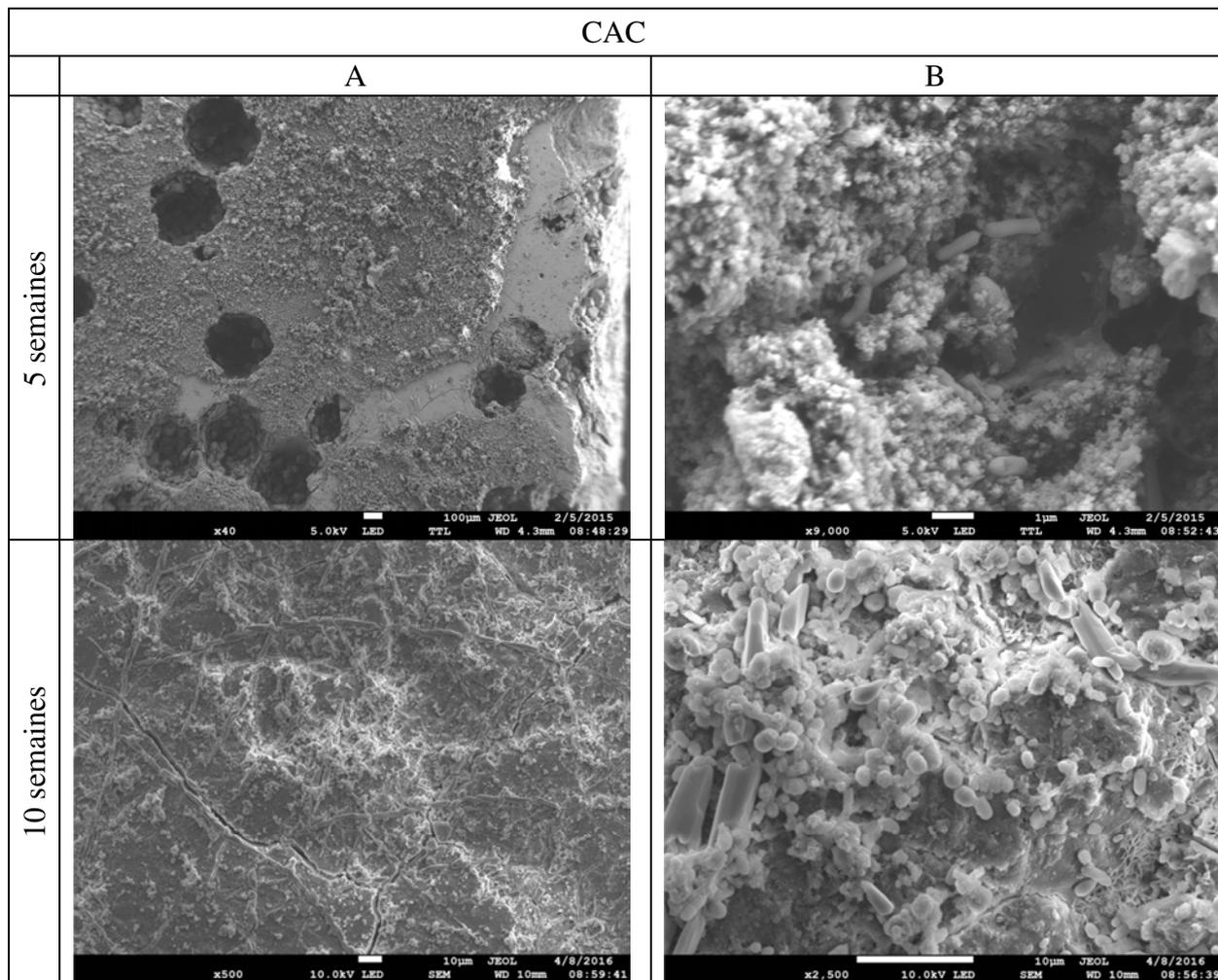
Tableau III-3 : Observation des surfaces des tranches de pâtes de ciment CEM I après 5 et 10 semaines dans les bioréacteurs en digestion anaérobie (les images A et B ont été prises à la surface du même échantillon)



Un développement microbien a été observé sur les surfaces de pâte de CEM I à 5 et 10 semaines d’immersion dans le biodéchet inoculé (Tableau III-3). Les images obtenues à un faible grossissement (X150) montrent un dépôt craquelé en surface qui s’apparente à un biofilm microbien. Le biofilm est déshydraté, d’où son aspect craquelé, car l’échantillon a subi une déshydratation chimique (Tableau III-3, 5 semaines, A). Un grossissement plus important (x5000) permet de distinguer les microorganismes (Tableau III-3, 5 semaines, B). Ces microorganismes sont principalement des bacilles, mais on trouve également des cocci individuels ou associés sous forme de diplococci après 5 semaines d’exposition. Plus tard (après 10 semaines), des microorganismes en forme de spirales sont distingués sur l’image à plus fort grossissement (x5000). Ces formes spiralées sont bien souvent des bactéries de l’ordre des *Spirochaetes* dans lequel on trouve par exemple les espèces du genre *Spirochaeta*. L’ordre des *Spirochaetes* est l’un des principaux ordres représentés parmi les communautés bactériennes de la

digestion anaérobie (Godon et al., 1997 ; Delbès et al., 2001 ; Garcia et al., 2011). Les espèces du genre *Spirochaeta* sont responsables de la fermentation du glucose en acétate, H₂ et CO₂ (Delbès et al., 2001 ; Ariesyady et al., 2007).

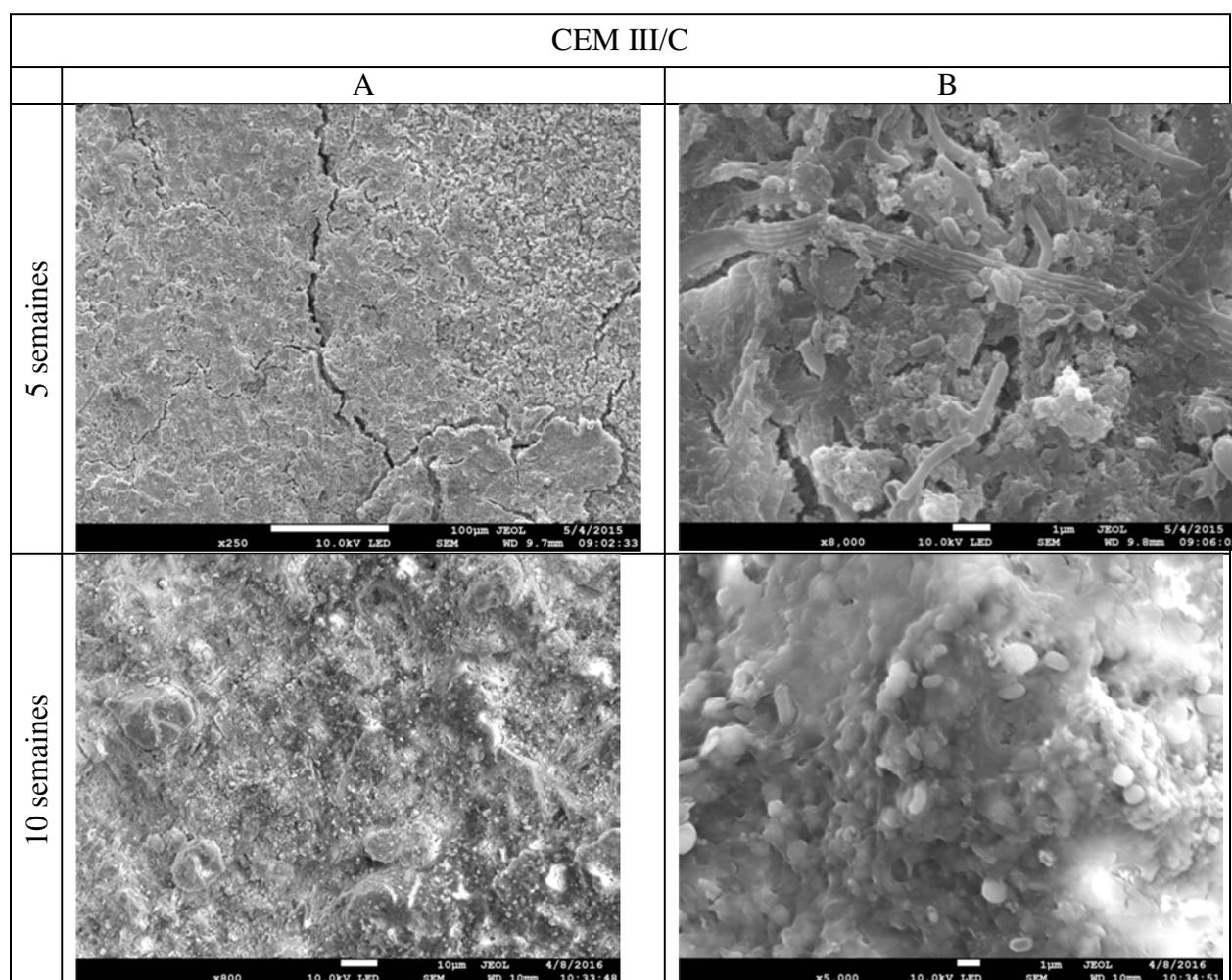
Tableau III-4 : Observation des surfaces des tranches de pâtes de ciment CAC après 5 et 10 semaines dans les bioréacteurs en digestion anaérobie (les images A et B ont été prises à la surface du même échantillon)



La surface de la pâte de CAC qui a été exposée pendant 5 semaines montre des parties recouvertes ou non d'un précipité inorganique en surface (Tableau III-4, A, 5 semaines). Un grossissement plus important sur ce précipité inorganique permet d'identifier quelques bactéries notamment sous forme de chainettes de bacilles (Tableau III-4, B, 5 semaines). Les microorganismes sont plutôt rares à la surface du CAC après 5 semaines en comparaison avec les populations microbiennes vues à la surface de la pâte de CEM I. Après 10 semaines, la surface de la pâte de CAC a une allure différente de celle des premières observations. D'autres précipités inorganiques sont aussi distingués à la surface de la pâte de ciment. Des analyses chimiques par EDS sur ces précipités ont

distingué exclusivement du soufre et du potassium. Ces précipités pourraient être constitués de sulfate de potassium (K_2SO_4). Le sulfate ainsi que le potassium ont vraisemblablement été apportés par le milieu réactionnel. Le ciment CAC utilisé est en effet très pauvre en K et S (Chapitre II, §1.1). Quelques amas de cocci amoncelés à la surface sont également observés. Ces amas recouvrent une surface de $20\ \mu m \times 20\ \mu m$ et sont éloignés les uns des autres par une centaine de μm . La surface de la pâte de CAC ne montre ainsi qu'une colonisation partielle en comparaison avec la surface de la pâte de CEM I.

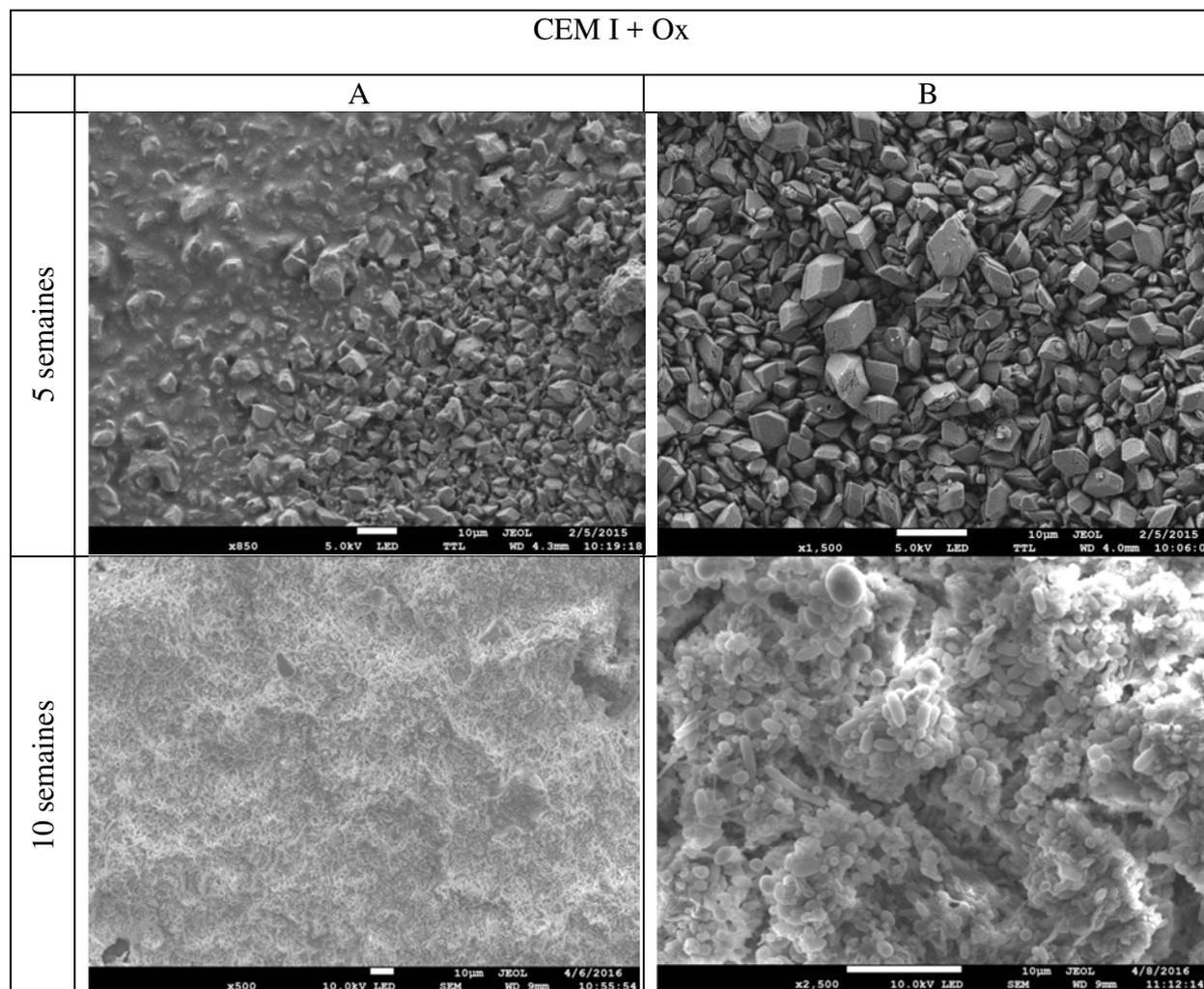
Tableau III-5 : Observation des surfaces des tranches de pâtes de ciment CEM III/C après 5 et 10 semaines dans les bioréacteurs en digestion anaérobie (les images A et B ont été prises à la surface du même échantillon)



La surface du CEM III/C après 5 semaines d'immersion dans le biodéchet inoculé présente une surface craquelée identique à celle du CEM I (Tableau III-5, 5 semaines, A). Une observation à un plus fort grossissement (X5000) permet de voir la présence de bacilles. Après 10 semaines, la surface est encore plus recouverte de microorganismes (Tableau III-5, 10 semaines, A). Une observation à plus fort grossissement montre des microorganismes sous forme de coques et de bacilles englués dans ce qui

pourrait être la matrice extracellulaire du biofilm (EPS) (Tableau III-5, 10 semaines, B). Les microorganismes sont présents partout à la surface, ils colonisent l'ensemble du coupon de pâte de CEM III/C.

Tableau III-6 : Observation des surfaces des tranches de pâtes de ciment CEM I+Ox (traité à l'acide oxalique) après 5 et 10 semaines dans les bioréacteurs en digestion anaérobie (les images A et B ont été prises à la surface du même échantillon)



Quant à la surface traitée à l'acide oxalique, les observations révèlent la présence de cristaux d'oxalate de calcium intacts et non colonisés après 5 semaines d'immersion dans le bioréacteur. Les 5 semaines d'immersion dans le biodéchet inoculé ont permis de préserver des précipités en surface du matériau traité (observation à t0 au chapitre 2, § 1.3.2). Après 10 semaines d'immersion, la pâte de CEM I traitée à l'acide oxalique est maintenant recouverte d'un biofilm microbien riche en microorganismes de formes coccus et bacilles bien distinctes les uns des autres. Contrairement au CEM I et au CEM III/C, ces microorganismes ne sont pas englués dans une matrice extracellulaire. L'oxalate de calcium a donc entraîné un effet retardateur sur la colonisation par la flore présente dans

le biodéchets digéré. Aucune étude n'a cependant été trouvée pour conforter cette hypothèse dans la littérature.

En conclusion, ces images au MEB permettent de mettre en évidence l'établissement d'un biofilm avec la présence d'EPS entièrement recouvrant sur le CEM I et le CEM III/C et la présence de bactéries isolées ou en amas, mais sans EPS pour les surfaces de CAC et de CEM I-Ox. L'établissement du biofilm à la surface de CEM I-Ox semble avoir été retardé, au minimum de 5 semaines.

Les observations au MEB ont été complétées par des observations au microscope à épifluorescence afin d'avoir un aperçu plus global de la colonisation des tranches de pâtes de ciment à une échéance encore plus importante (15 semaines). La Figure III-10 montre les observations réalisées sur les pâtes de CEM I, CEM III/C, CAC et CEM I-Ox après marquage des cellules microbiennes aux fluorochromes syto 9 et à l'iodure de propidium.

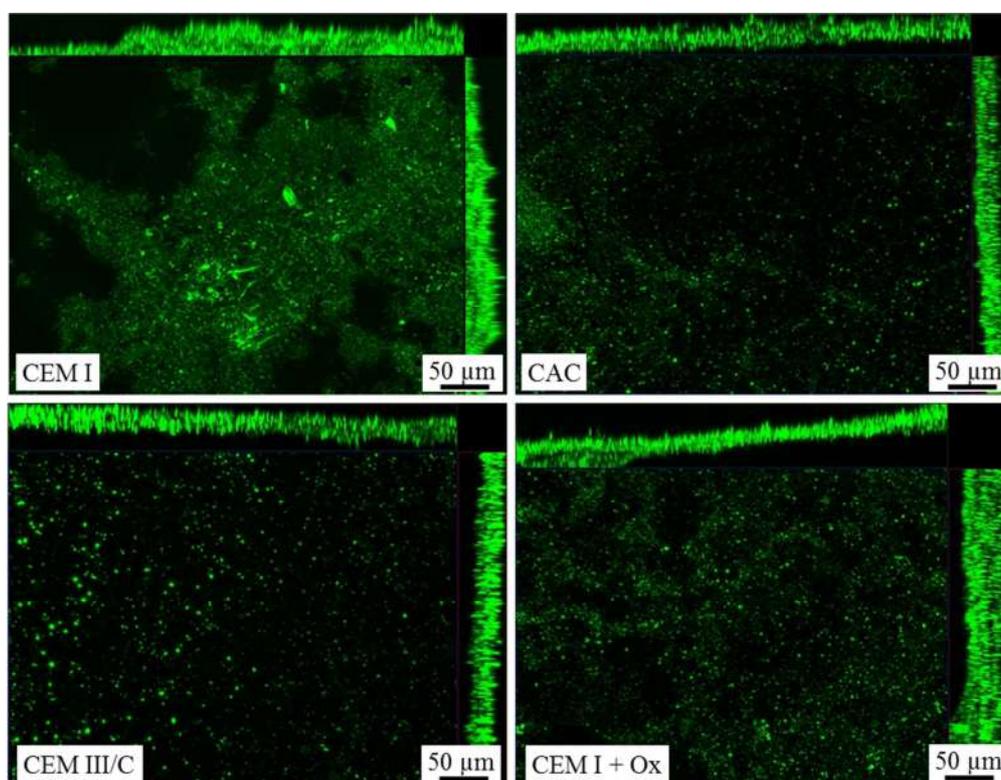


Figure III-10 : Observation au microscope à épifluorescence des tranches des différentes pâtes de ciment (CEM I, CAC, CEM III/C et CEM I + Ox (traité à l'acide oxalique) après 15 semaines d'exposition dans les biodéchets en cours de digestion

Après 15 semaines d'immersion, des cellules bactériennes ont été observées à la surface de toutes les pâtes de ciment testées. Comme révélé par les précédentes observations au MEB, les échantillons de CEM I et CEM I-Ox présentent une plus forte fluorescence due à la présence plus importante de cellules microbiennes à la surface de ces échantillons. Malgré une intensité plus faible pour les pâtes de CEM III/C et de CAC, elles sont également colonisées à l'échéance de 15 semaines.

Les épaisseurs de biofilm sont évaluées à quelques dizaines de micromètres d'après la recombinaison en z des images acquises au microscope à épifluorescence.

En conclusion, le point commun entre toutes les surfaces étudiées est qu'elles sont toutes colonisées par des microorganismes. En revanche, on peut souligner qu'à partir d'un même milieu réactionnel, le biodéchet inoculé, une grande variété de morphologies en matière de structures, d'EPS, de formes des cellules microbiennes du biofilm a été observée.

2.2 ANALYSE DES COMMUNAUTES BACTERIENNES DANS LE MILIEU REACTIONNEL (BIODECHET INOCULE) ET A LA SURFACE DES DIFFERENTES PATES DE CIMENT

Une analyse des populations microbiennes basée sur un inventaire moléculaire sur l'ADNr 16S a été réalisée sur six échantillons de biodéchets en cours de digestion et sur cinq échantillons de biofilms prélevés à la surface des tranches de pâte de ciment qui avaient séjourné trois semaines dans le bioréacteur. L'analyse n'a porté que sur le domaine taxonomique des bactéries. La flore microbienne de la digestion anaérobie est composée de deux domaines taxonomiques : le domaine des bactéries, avec les bactéries hydrolytiques, acidogènes et acétogènes, et le domaine des archées représenté exclusivement par les méthanogènes. Les analyses ADN portent donc exclusivement sur le domaine des bactéries responsables des étapes d'hydrolyse, d'acidogénèse et d'acétogénèse dans le processus de la digestion anaérobie.

Ces analyses ont pour but d'identifier et de comparer, d'un côté, la flore microbienne planctonique ou en floccs dans le biodéchet (appelée milieu) à celle, d'un autre côté, organisée et adhérente à la surface des pâtes de ciment (appelée biofilm). Les six échantillons de biodéchet sont directement prélevés dans six bioréacteurs distincts appelés A, B, C, D, E et F après un temps de fermentation du biodéchet de 3 semaines. Les cinq tranches de pâte de ciment ont été extraites à la même échéance pour procéder au prélèvement du biofilm à leur surface. Mais les tranches avaient déjà été immergées lors de deux précédents cycles de digestion. Elles ont subi au total 13 semaines d'immersion. Le réacteur A contenait le biodéchet seul. Les réacteurs B et C contenaient des pâtes de CEM I (réplicat). Les réacteurs D, E et F contenaient respectivement les pâtes de CAC, CEM III/C et CEM I-Ox (Figure III-11).

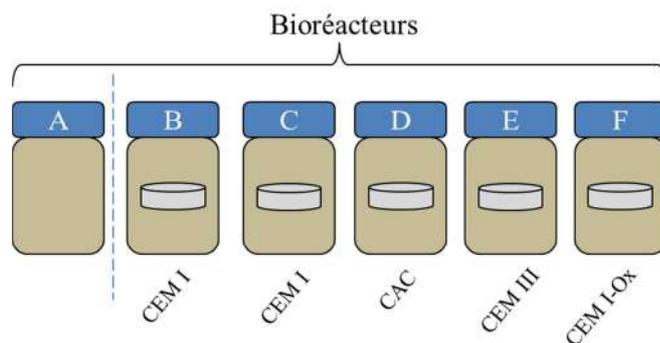


Figure III-11 : Répartition des échantillons de pâte de ciment dans les bioréacteurs

La collecte du biofilm sur les tranches de pâte de ciment a été faite par sonication qui a pour rôle de décrocher le biofilm de la surface des pâtes et le mettre en suspension dans de l'eau physiologique. Ensuite, l'extraction de l'ADN des cellules bactériennes, l'amplification de l'ADN par PCR et le pyroséquençage ainsi que les analyses bio-informatiques ont été réalisés par un prestataire externe RT-Lab.

Le Tableau III-7 donne les regroupements de séquences d'ADN en nombre total d'OTU (Operational Taxonomic Units) ainsi que les indices de diversité (indice de Shannon et indice de Simpson) des analyses (Chapitre II, § 3.3.2.2). Les OTU sont des groupes de séquences d'ADN redondantes.

Tableau III-7 : Regroupement de séquences d'ADN en unité taxonomique de l'anglais « Operational Taxonomic Unit » et indicateurs de diversité

	Échantillon	Nombre de séquences	Nombre total d'OTU	Indice de Shannon	1 – Indice de Simpson
Biodéchet en digestion	Mil A	103800	986	4,02	0,94
	Mil B	54141	657	3,54	0,92
	Mil C	68963	672	3,12	0,87
	Mil D	49545	798	3,86	0,94
	Mil E	90385	1068	3,73	0,92
	Mil F	43636	799	3,98	0,94
Biofilm	CEM I (B)	55788	535	2,66	0,72
	CEM I (C)	145241	694	2,63	0,81
	CAC	84575	1108	4,05	0,91
	CEM III/C	27032	288	1,65	0,62
	CEM I-Ox	39393	420	2,70	0,80

Les nombres d'OTU sont relativement élevés pour tous les échantillons de milieux et de biofilm (657 à 1108) par rapport aux membres habituellement rapportés dans la littérature. En effet, le nombre

moyen d'OTU est généralement autour de 100 pour le domaine des *bactéries* dans les systèmes de digestion anaérobie (Godon et al., 1997 ; Acharya et al., 2011). Cette restriction de la diversité bactérienne dans les systèmes de digestion anaérobie est probablement imputable à la forte pression de sélection exercée dans les travaux qui visent à optimiser la production de biogaz. Dans nos travaux, des boues activées de station d'épuration ont été ajoutées comme inoculum. Ces boues contiennent en général un nombre d'OTU très important, autour de 1000 à 3000 comme le rapporte Zhang et al., (2012) qui explique le nombre important d'OTU retrouvé dans le mélange biodéchet et boues activées.

Les milieux présentent des indices de biodiversité élevés avec des indices de Shannon⁵ supérieurs à 3 et les Indices de Simpson⁶ supérieurs à 0,90 hormis pour le milieu du bioréacteur C. Les analyses des biofilms montrent des nombres d'OTU plus faibles que ceux des analyses des milieux ($OTU_{moy}(Mil) = 830 \pm 151$ et $OTU_{moy}(Biofilm) = 609 \pm 283$). De plus, les indices de Shannon sont majoritairement inférieurs à 3 et les valeurs des Indices de Simpson n'excèdent pas la valeur de 0,90 à part pour le biofilm développé sur la pâte de CAC (bioréacteur D). La comparaison de ces critères de diversité entre les milieux et les biofilms semble converger vers le fait que la biodiversité et la richesse sont plus faibles dans les biofilms par rapport à celles des milieux.

Les distributions taxonomiques des communautés bactériennes des milieux et des biofilms en fonction de l'abondance relative des principaux phyla⁷ sont représentées sur la Figure III-12.

⁵ Indice de Shannon : Cet indice exprime la diversité en prenant en compte le nombre d'espèces et l'abondance des individus au sein de chacune de ces espèces.

⁶ Indice de Simpson : Cet indice varie entre 0 et 1 et correspond à la probabilité que 2 souches prélevées au hasard dans l'échantillon soient différentes.

⁷ Phylum : deuxième niveau de classification classique des espèces vivantes.

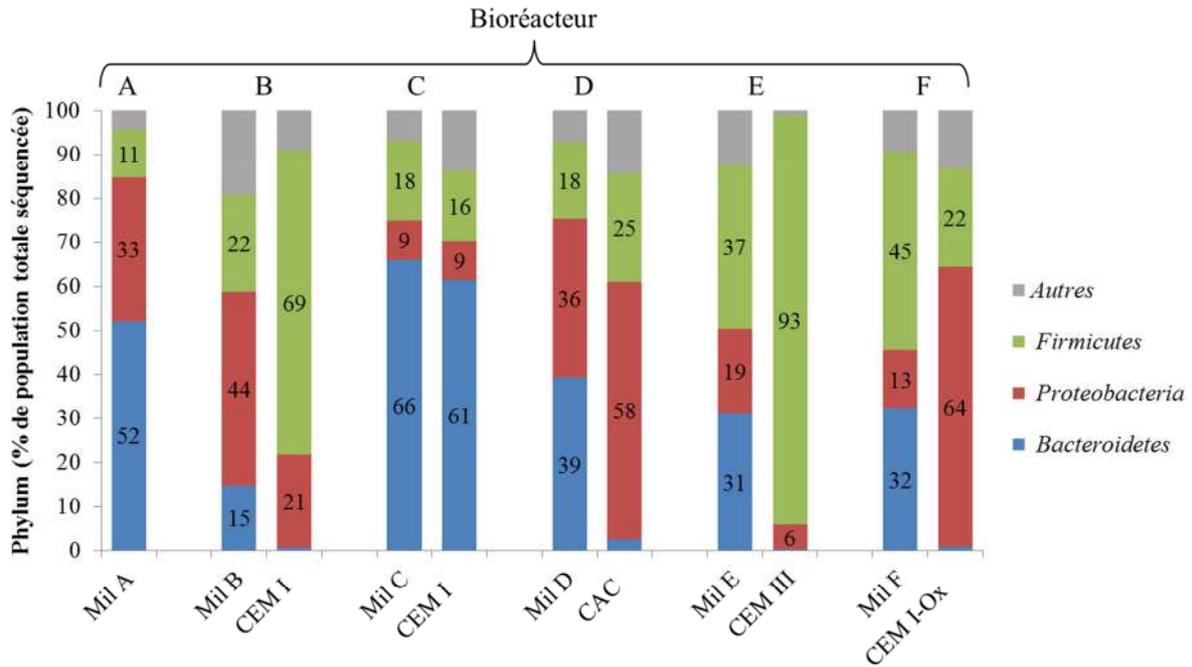


Figure III-12 : Résultats de l'analyse par pyroséquençage du gène codant pour l'ARNr 16S : Phyla bactériens en pourcentage relatif de la population totale séquencée après 3 semaines en condition de digestion anaérobie (milieu et biofilms sur les différentes pâtes de ciments)

Ces analyses montrent que les phyla bactériens *Firmicutes*, *Proteobacteria* et *Bacteroidetes* sont dominants à la fois dans les milieux et dans les biofilms. Ces phyla bactériens sont également dominants dans les études qui ont souhaité caractériser la flore bactérienne dans des digesteurs anaérobies (Nelson et al., 2011 ; Lee et al., 2012 ; De Vrieze et al., 2015). D'un point de vue fonctionnel, les espèces du phylum *Firmicutes* ont majoritairement une activité d'hydrolyse des lipides, des protéines et des polysaccharides au cours de la digestion anaérobie. Ce phylum comprend les genres *Clostridium*, *Peptococcus*, *Peptostreptococcus*, *Eubacterium* et *Lactobacillus*. *Syntrophomonas* et *Acetobacterium* sont plutôt responsables de la catalyse de l'étape d'acétogénèse d'après la littérature. Les espèces qui composent le phylum *Bacteroidetes* ont également essentiellement une activité d'hydrolyse. Dans ce phylum, le genre *Bacteroides* est le genre le plus représenté (Zhang et al., 2012). Le phylum *Proteobacteria* contient des microorganismes capables de consommer le glucose, le butyrate, le propionate et l'acétate, on peut citer les genres *Enterobacter* et *Syntrophomobacter* retrouvés dans les étapes d'hydrolyse et d'acétogénèse (Lee et al., 2012).

Certains milieux montrent la domination d'un phylum au détriment des autres, c'est le cas des milieux A et C pour lesquels le phylum *Bacteroidetes* est majoritairement présent, ou encore du milieu B avec *Proteobacteria*. D'autres milieux sont dominés équitablement par deux phylums comme le milieu D avec *Bacteroidetes* et *Proteobacteria* ou encore les milieux E et F avec *Firmicutes* et *Bacteroidetes*. Au sein des biofilms, on constate que les *Bacteroidetes* sont moins représentés. La

surface des matériaux cimentaires pourrait offrir des conditions favorables aux *Firmicutes* et aux *Proteobacteria* au détriment des *Bacteroidetes* (excepté sur le CEM I du bioréacteur C). Dans les biofilms, les espèces du phylum *Proteobacteria* sont dominantes sur CAC et CEM I-Ox alors que celles du phylum *Firmicutes* sont dominantes sur CEM I (du bioréacteur B) et CEM III/C. En somme, la surface des matériaux cimentaires ne semble pas favorable à la prolifération des *Bacteroidetes* alors qu'elles sont partout bien présentes dans les milieux.

En affinant un peu la comparaison des phyla retrouvés dans les milieux et ceux identifiés dans les biofilms constitués dans ces mêmes milieux, plusieurs comportements divergents sont notables. On constate notamment un phylum mineur dans le milieu peut devenir dominant dans le biofilm comme dans les bioréacteurs B et F, ou encore la domination du même phylum dans le milieu et dans le biofilm pour les bioréacteurs D et E. Ces analyses suggèrent dans la majorité des cas une distribution différente des communautés bactériennes entre le milieu et le biofilm au sein d'un même réacteur (sauf dans le cas du bioréacteur C). Des exemples similaires sont décrits dans la littérature où la flore microbienne du milieu (planctoniques et en floc) et celle du biofilm constitué dans ce même milieu sont différentes. Par exemple, la prolifération microbienne à la surface de l'acier dans les milieux marins montre des conclusions similaires (Salta et al., 2013 ; Pepe-Ranney and Hall, 2015).

La carte d'abondance (heat-map) permet de représenter les séquences en fonction de la similarité de leur profil d'abondance taxonomique pour chaque échantillon analysé. Deux dendrogrammes ont été générés pour illustrer la distance entre les échantillons étudiés (en haut) et entre les OTU (à gauche). Les résultats sont illustrés par la Figure III-13. Seuls les OTU avec au moins 2 % d'abondance ont été conservés pour cette analyse statistique.

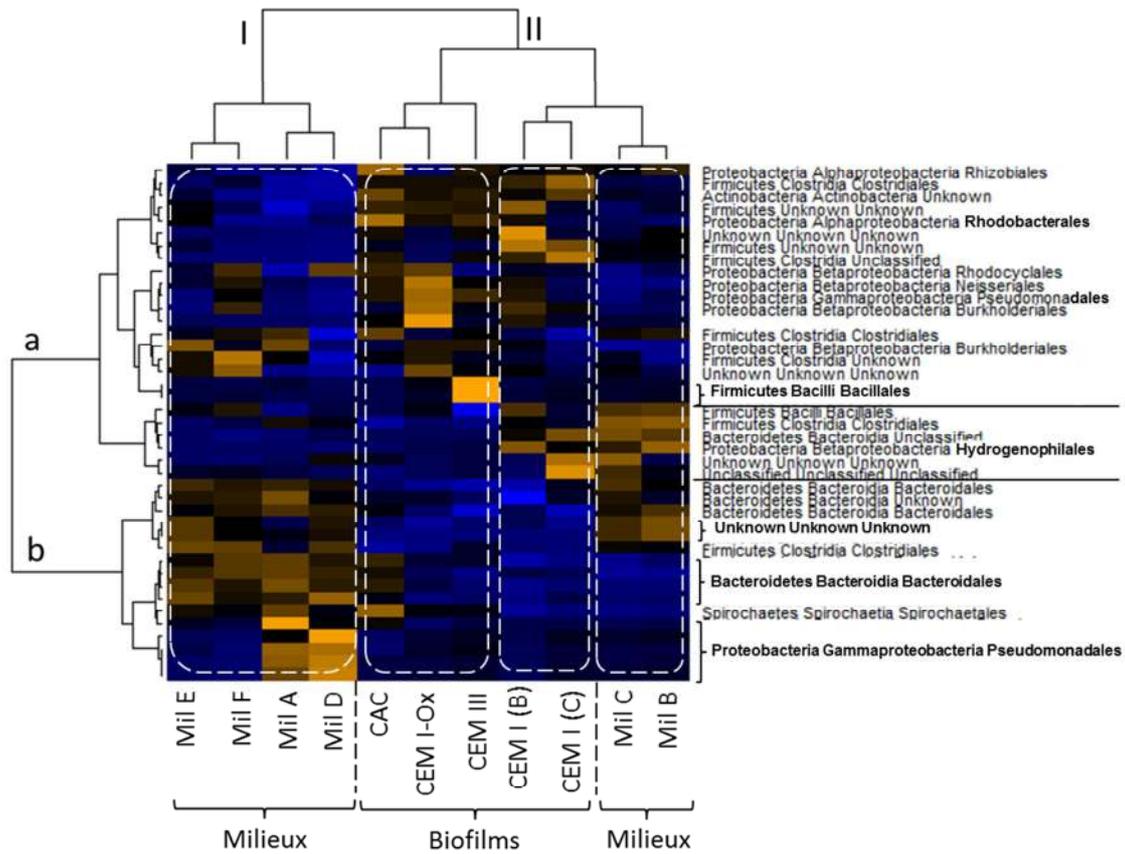


Figure III-13 : Carte d'abondance (heat-map) - inventaire moléculaire de l'ADNr 16S (Légende du code couleur attribué par ligne - noire = abondance moyenne sur la ligne ; jaune orangé abondance supérieure à la moyenne ; bleu = abondance inférieure à la moyenne)

Les analyses statistiques de la Figure III-13 permettent aussi de distinguer les populations issues des milieux de celles issues des biofilms. Ces analyses ont mis en évidence deux groupes d'échantillons, I et II, et deux clusters (blocs) d'OTU, a et b. Le groupe I, caractérisé par le cluster b, correspond aux échantillons prélevés dans les milieux excepté les bioréacteurs B et C (biodéchet en digestion). Le groupe II, caractérisé par le cluster a, englobe 3 sous-groupes identifiés sur la Figure III-13 dont deux prennent en compte les biofilms développés sur les pâtes de ciments ordinaires et spéciaux et un troisième sous-groupe avec le milieu des bioréacteurs B et C. Les biofilms font tous partie du groupe II. Seuls les milieux contenant les pâtes de CEM I ont des similitudes avec les biofilms. Ces analyses statistiques mettent en évidence les principaux ordres représentés. Ainsi, les milieux comprennent principalement les ordres⁸ *Spirochaetales* (*Spirochaetes*), *Hydrogenophilales* (*Proteobacteria*), *Pseudomonales* (*Proteobacteria*), *Bacteroidales* (*Bacteroidetes*) et les *Clostridiales*

⁸ Taxonomie bactérienne : Domaine (bacteria) - Règne (Procaryote) – Phylum – Classe – Ordre – Famille – Genre - Espèce

(*Firmicutes*). Les biofilms sont eux majoritairement dominés par les *Bacillales* et les *Clostridiales* qui eux font partie du phylum *Firmicutes* et par les *Pseudomonadales*, *Burkholderiales*, *Neisseriales*, *Rhodocyclales* et *Rhizobiales* qui font partie du phylum *Proteobacteria*. Dans la littérature, les ordres *Bacteroidales* et *Clostridiales* sont bien les ordres majeurs en digestion anaérobie (De Vrieze et al., 2015)

À présent, les principales espèces bactériennes identifiées dans les milieux et dans les biofilms sont mises en évidence (Figure III-14). Ici, les espèces avec les pourcentages relatifs les plus élevés dans nos échantillons sont présentées (pourcentage relatif seuil de 2 %).

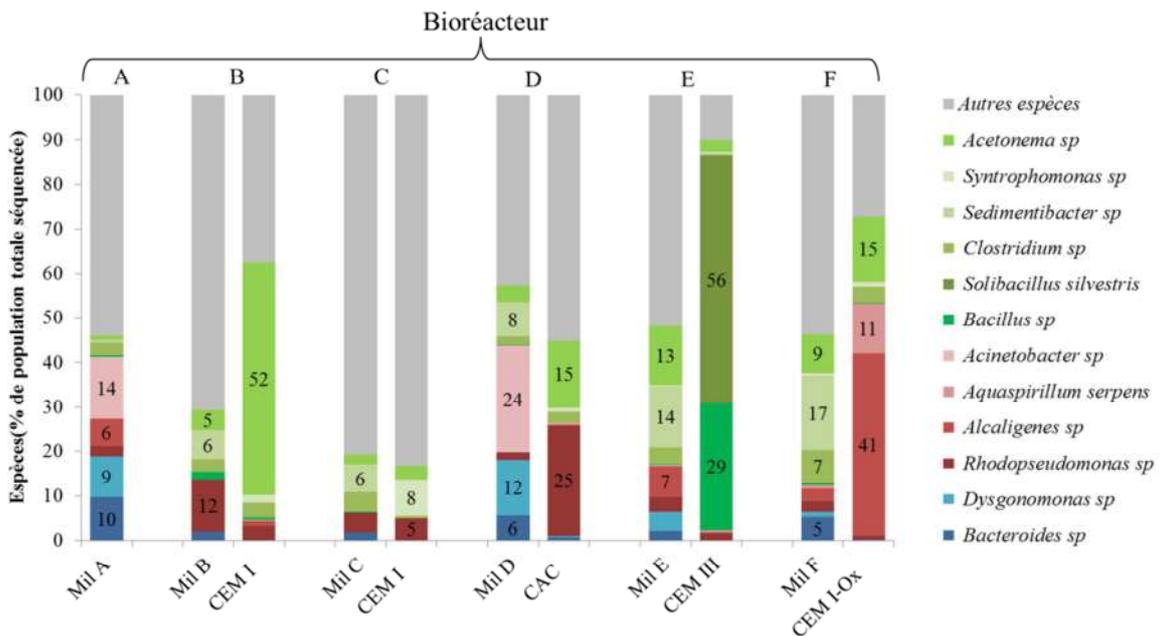


Figure III-14 : Abondance relative des espèces bactériennes exprimées en pourcentage de la population totale dans les milieux de digestion anaérobie et dans les biofilms qui se sont développés sur les différentes pâtes de ciments renseignés)

Bacteroides sp et *Dysgonomonas sp* sont présentes dans tous les milieux et plus majoritairement dans les bioréacteurs A et D. En digestion anaérobie, les bactéries fermentaires responsables des étapes d'hydrolyse, d'acitogénèse et acétogénèse sont représentées par les genres *Bacteroides* et *Clostridium* (McInerney and Bryant, 1981). Les espèces du genre *Dysgonomonas* sont productrices d'acides à longue chaîne à partir du glucose. Kita et al. (2016) ont retrouvé ce genre bactérien dominant dans un consortium de digestion anaérobie d'algues (Kita et al., 2016). *Rhodopseudomonas sp* est également présent dans tous les milieux et majoritairement dans le milieu B, mais aussi dans les biofilms principalement à la surface du CAC (25 %). Toerien and Hattingh (1969) ont également détecté la présence de *Rhodopseudomonas sp* en tant que bactéries non-

méthanogènes. *Alcaligenes* sp et *Aquaspirillum serpens* sont principalement présentes à la surface de la pâte de CEM I-Ox. Les espèces du genre *Alcaligenes* sont souvent retrouvées dans les eaux usées (Essam et al., 2010). Elles pourraient donc provenir des boues activées utilisées pour inoculer les bioréacteurs. D'autres auteurs ont déjà identifié ces espèces dans des systèmes de digestion anaérobie (Toerien and Hattingh, 1969). *Aquaspirillum serpens* est une bactérie retrouvée dans l'eau et n'est pas connue pour être une bactérie fermentaire. Les *Acinetobacter* sp (*Proteobacteria*) sont principalement identifiés dans les milieux A et D. Les espèces du genre *Acinetobacter* sont décrites parmi les consortiums bactériens en digestion anaérobie pour leur activité sulfo-oxydante, elles oxydent le sulfure d'hydrogène (H₂S) en sulfures (S²⁻, S⁰, S₂O₃²⁻, S₄O₆²⁻, SO₃²⁻) (Supaphol et al., 2011 ; Resende et al., 2014). À la surface de la pâte de CEM III/C, seules deux espèces, *Bacillus* sp et *Solibacillus silvestris*, dominent. L'espèce *Solibacillus silvestris* provient probablement de l'inoculum (boues de station d'épuration), car elle a déjà été identifiée dans les excréments (Mao et al., 2012). Les espèces du genre *Bacillus* aussi majoritairement présentes à la surface de la pâte de CEM III/C sont généralement retrouvées au cours de la digestion anaérobie (Toerien and Hattingh, 1969). Elles sont aérobies ou aéro-anaérobies facultatives. Les *Clostridium* sp sont retrouvés à la fois dans les milieux et dans les biofilms. Comme dit précédemment, les espèces du genre *Clostridium* sont principalement retrouvées au cours de l'hydrolyse et l'acétogénèse. Les espèces du genre *Sedimentibacter* sont présentes dans les milieux excepté dans le milieu A. Elles sont anaérobies strictes et fermentent les protéines à travers la voie de fermentation de Stickland entre pH 7,0 et 8,2 pour produire des AGV. Cette espèce bactérienne participe également à l'acidogénèse (Maspolim et al., 2015). Les espèces de l'ordre *Syntrophomonas* sont retrouvées à la surface du CEM I dans le bioréacteur C. Les *Syntrophomonas* sp oxydent les AGV en acétate et en H₂ (McInerney and Bryant, 1981). Enfin, les *Acetonema* sp (*Firmicutes*) sont principalement présentes dans les milieux E et F et dans les biofilms avec une domination à hauteur de 52 % sur la pâte de CEM I (bioréacteur B). Les espèces du genre *Acetonema* (*Selenomonadales*) sont des acétogènes, elles oxydent l'H₂, réduisent le CO₂ et sont strictement anaérobies (Goodwin and Hickey, 1992).

3 DISCUSSION

3.1 DISPOSITIF EXPERIMENTAL D'EXPOSITION DE PATE DE CIMENT AU MILIEU DE LA METHANISATION

L'étude bibliographique a permis de lister les agents agressifs pour le béton produits au cours de la méthanisation dans les digesteurs industriels. Les bioréacteurs développés pour ces travaux de thèse visaient à simuler en laboratoire les conditions d'agressivité ainsi recensées dans les milieux

réels. Le but était de disposer d'un dispositif en laboratoire qui permettait d'exposer des coupes de matériaux cimentaires et d'évaluer leur durabilité dans ce type de milieu.

Comme décrit dans le chapitre 2, les conditions de température (37 °C) et d'agitation en continu appliquées au biodéchet dans les bioréacteurs de laboratoire sont similaires à celles des digesteurs mésophiles industriels. Les espèces chimiques agressives sont les AGV (dont principalement les acides acétiques, propioniques et butyriques), le CO₂ dissous et l'ammonium. La Figure III-15 fait le bilan des conditions d'agressivité maximales mesurées au cours d'un cycle de digestion anaérobie du biodéchet. Le bilan des concentrations trouvées dans la littérature est également présenté afin de comparer les conditions réelles et celles en laboratoire.

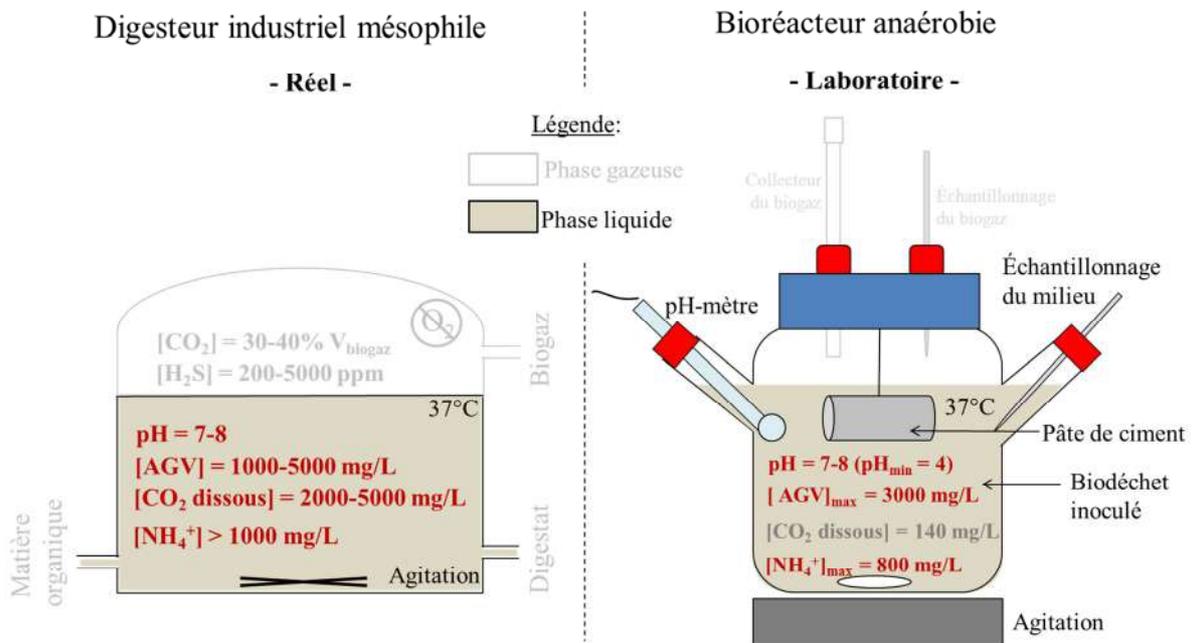


Figure III-15 : Bilan des conditions environnementales et des concentrations en composés chimiques agressifs pour le béton dans la phase liquide des digesteurs industriels mésophiles (à gauche) et de celles du biodéchet inoculé en bioréacteur (à droite) en condition de digestion anaérobie maîtrisée.

Les concentrations maximales en AGV mesurées (3000 mg.L⁻¹ soit 50 mmol.L⁻¹) n'excèdent pas les concentrations limites de tolérance (1000-5000 mg L⁻¹) pour la flore microbienne de la digestion anaérobie de la littérature. L'acétate est l'AGV majoritairement métabolisé à partir du biodéchet dans les bioréacteurs. L'acétate est en effet le principal précurseur du méthane. Il est produit lors des étapes d'acidogénèse et d'acétogénèse du processus de la digestion anaérobie. Les concentrations des AGV au sein du biodéchet montrent des évolutions similaires avec d'abord une production rapide en début de digestion puis une reconsommation jusqu'à la fin du séjour du biodéchet dans le bioréacteur. Cette évolution correspond d'abord à la production des AGV lors des étapes d'hydrolyse, d'acidogénèse puis

d'acétogénèse à partir de la matière organique brute. Quand la matière organique brute devient limitante, les AGV sont consommés en tant que précurseurs du méthane lors de la méthanogénèse, entraînant une diminution des concentrations dans le milieu. Concernant l'ammonium, les concentrations relevées, jusqu'à 800 mg.L^{-1} (44 mmol L^{-1}), correspondent également aux concentrations classiquement identifiées dans les digesteurs industriels (Karakashev et al., 2005; Yenigün and Demirel, 2013).

Pour le biodéchets non inoculé, l'accumulation d'AGV (40000 mg.L^{-1}) ainsi que les conditions de pH acide (pH 3-5) relevées dans la phase liquide du biodéchets sont caractéristiques d'un procédé de digestion anaérobie qui a dévié en acidose. Un système en acidose se caractérise en effet par l'accumulation importante des produits d'hydrolyse (AGV) et la diminution du pH dans le milieu réactionnel (chapitre I, partie 1, § 1.4.3).

En somme, les cycles de digestion anaérobie du biodéchets conduits dans les bioréacteurs de laboratoire permettent d'atteindre des conditions d'agressivité similaires à celles des déchets en digesteur industriel en ce qui concerne les concentrations en AGV et les concentrations en ammonium. À noter également que l'immersion des différentes pâtes de ciment/liant (CEM I, CEM III/C, CAC, AAM, CEM I-Ox) à raison de $224 \text{ cm}^2.\text{L}^{-1}$ de surface de matériaux exposée par volume de milieu ne perturbe qu'initialement le pH et n'interfère pas dans la production des AGV dans le cas des biodéchets inoculés. En revanche, pour le biodéchets seul simulant des conditions d'acidose du digesteur, les conditions de pH et les concentrations en AGV sont différentes avec et sans la présence des pâtes de ciment (CEM I). Cependant, les conditions de pH et les concentrations très élevées en AGV (pH de 5 et [AGV] de 33000 mg.L^{-1}) dans les bioréacteurs en présence de matériaux cimentaires restent très éloignées de celle d'une digestion anaérobie normale.

Les analyses des populations microbiennes présentes dans les bioréacteurs de digestion anaérobie ont mis en évidence la présence des principaux phyla bactériens habituellement recensés dans les installations de digestion anaérobie (*Bacteroidetes*, *Proteobacteria* et *Firmicutes*). Les milieux renferment plutôt des espèces bactériennes appartenant aux genres *Bacteroides* et *Clostridium* principalement retrouvées dans la flore bactérienne de la digestion anaérobie. En revanche, la flore bactérienne du biodéchets inoculé avec des boues activées est plus riche et diversifiée que celle classiquement décrite au sein des digesteurs industriels. Ici, le nombre d'OTU de la flore bactérienne dans le biodéchets est 5 à 10 fois plus important que dans celles des milieux réels.

En conclusion, les concentrations en agents chimiques agressifs mesurées (AGV, NH_4^+) ainsi que la flore bactérienne identifiée dans le biodéchets digéré (inoculé ou non) permettent de considérer les

systèmes de bioréacteurs anaérobies mis en place comme des dispositifs recréant les conditions chimiques et biologiques des digesteurs industriels conventionnels.

3.2 AGRESSIVITE CHIMIQUE DE LA PHASE LIQUIDE DES DIGESTEURS ANAEROBIES

L'agressivité de la phase liquide développée dans le biodéchet lors de la fermentation anaérobie est due aux espèces chimiques agressives produites par l'activité biologique lors du processus de digestion anaérobie. La conduite des bioréacteurs et les analyses de la phase liquide du biodéchet ont permis de suivre l'évolution des différents agents agressifs pour le béton identifiés dans la bibliographie : les AGV et le NH_4^+ . La présence de bicarbonate dans le milieu aboutit à la définition d'un milieu incrustant et donc responsable de la précipitation de carbonate. La précipitation de carbonate de calcium dans les bétons exposés au CO_2 est le résultat de la carbonatation des hydrates de la matrice cimentaire (Morandau et al, 2014). Le pH a aussi été identifié en tant qu'un indicateur d'agressivité. Les conditions d'agressivité de deux situations possibles dans les digesteurs industriels sont discutées : celle d'une digestion anaérobie normale lorsqu'une installation de méthanisation fonctionne normalement et celle d'une digestion anaérobie en défaut/intoxiquée (acidose accidentelle) qui peut intervenir lors du démarrage d'une installation ou encore à cause de la grande variabilité des déchets entrants. En effet, une visite faite sur le site industriel de méthanisation SCEA Dubousquet à Montans (81) en 2014 a permis de constater un pH acide (pH 4-5) dans un digesteur en voie liquide. Le pH de l'installation très acide empêche la mise en place optimale de la méthanogénèse même 1 mois après le démarrage du processus. Les exploitants témoignaient alors de la difficulté à maintenir un pH proche de la neutralité. Le biogaz produit ne présentait qu'une faible part de méthane dans ces conditions. Il est important de rappeler que la digestion anaérobie est un procédé sensible aux variations de conditions environnementales (pH, température...) ou encore aux espèces chimiques (nombreuses intoxications possibles). Les exploitants de digesteurs sont des agriculteurs ou des coopératives. Ils n'ont pas toujours ni la formation de base ni l'expérience pour conduire et maîtriser le procédé. Les cas de défaut ou d'intoxication sont donc susceptibles d'être fréquents au cours de l'exploitation d'une installation de méthanisation. C'est pourquoi l'ADEME (Agence pour l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie) a publié un guide de bonne pratique de la méthanisation à l'attention des exploitants pour éviter les intoxications difficiles à contrebalancer (ADEME Bourgogne, 2014). Parmi d'autres, l'acidose est une intoxication fréquente qui conduit à l'accumulation de produits d'hydrolyse de la matière organique tels que les AGV.

Cas d'un digesteur normal :

Un cycle complet de digestion anaérobie est la succession des étapes de dégradation de la matière organique depuis l'étape d'hydrolyse jusqu'à celle de la méthanogénèse (Chapitre I, partie 1, § 1.1). Au cours d'un cycle complet de digestion anaérobie normale du biodéchet, le suivi du pH a montré une première période pendant laquelle le pH diminue à des valeurs de 4 durant les premiers jours avant d'augmenter progressivement pour atteindre des pH neutres optimaux pour les espèces méthanogènes. Cette période pendant laquelle le pH est acide est très courte et son impact sur le processus global de méthanisation est négligeable. En effet, les conditions de pH optimales des groupes de méthanogènes (acétoclastiques et hydrogénotrophes) sont entre 6.5 et 7.2 (Zhang et al., 2014). Dans les digesteurs industriels, le pH est donc souvent maintenu à des pH neutres pour maintenir une alcalinité favorable aux méthanogènes par l'ajout de diverses bases (bicarbonate de sodium, de carbonate de sodium ou d'hydroxyde d'ammonium, de la chaux).

Les acides acétiques, propioniques et butyriques sont principalement métabolisés lors de la dégradation des composés organiques. La production et la consommation des AGV au cours des 5 premières semaines témoignent de la digestion du substrat (biodéchet) initialement mis dans le bioréacteur. La concentration maximale en AGV au cours de la digestion anaérobie du biodéchet est de 3000 mg.L^{-1} . La production d'ammonium sous forme d'ions ammonium au cours de la digestion augmente jusqu'à une concentration proche de 1000 mg.L^{-1} . La dégradation des déchets riches en protéines est responsable de la production d'ammonium.

Cas d'un digesteur en défaut (cas particulier de l'acidose) :

La phase de démarrage de l'exploitation d'un digesteur anaérobie industrielle est une étape délicate et la stabilisation du processus de digestion anaérobie reste fragile au cours du fonctionnement du digesteur. La stabilisation du processus dépend beaucoup des déchets entrants. Dans le cas des exploitations agricoles, ces entrants sont très variables selon les saisons, l'alimentation des bêtes dans l'agriculture ou encore les récoltes. Les périodes de changement de substrat peuvent aboutir à des perturbations du procédé. Ces perturbations engendrent parfois des intoxications, la plus commune étant l'acidose. Pour provoquer l'acidose, les étapes qui suivent l'acidogénèse doivent être stoppées. Pour travailler en acidose, nous avons fait le choix de ne pas inoculer le biodéchet avec des boues activées afin de limiter l'apport de populations méthanogènes dans le milieu réactionnel. Aucun inoculum n'a donc été ajouté. Le biodéchet seul en condition de digestion anaérobie a conduit à l'accumulation d'AGV jusqu'à des valeurs de 40000 mg.L^{-1} , principalement sous la forme d'acide

lactique. La production de quantités très élevées d'acides organiques durant l'acidose est susceptible de conduire à des risques accrus de détérioration du béton comme ça pourrait être le cas au démarrage de l'exploitation de digesteurs industriels ou encore à chacun des changements de la nature des déchets entrants.

En effet, l'anion de l'acide lactique, le lactate, à l'instar des acides acétiques, propioniques et butyriques, se combine avec le Ca^{2+} de la matrice cimentaire pour former un sel. Les sels de lactate de calcium sont solubles dans l'eau. Les détériorations par l'acide lactique se caractérisent par la décalcification des phases anhydres et des hydrates de la matrice cimentaire et la formation d'une couche périphérique très poreuse composée d'un gel silico-alumineux. Les fortes concentrations retrouvées dans les biodéchets non inoculés sont susceptibles d'engendrer des cinétiques importantes de dégradation du matériau. Une intoxication de procédé devrait alors en théorie engendrer une intensification de l'agressivité envers les matériaux cimentaires à cause de l'accumulation très élevée des AGV (en particulier le lactate) et des conditions de pH acide dans le milieu.

3.3 PROLIFERATION BIOLOGIQUE A LA SURFACE DU MATERIAU CIMENTAIRE IMMERGE DANS LE BIODECHET DIGERE

Les observations des surfaces des pâtes de ciment préparées à partir des différents ciments ont permis d'identifier un développement microbien en surface après leur immersion dans un biodéchet en condition de digestion anaérobie. On rappelle que Magniont et al. (2012) attribue une agressivité exacerbée à la prolifération microbienne en surface pour le matériau comparée à celle du milieu réactionnel lui-même.

Établissement du biofilm :

La rugosité et le pH de surface font partie des facteurs essentiels qui vont conditionner la prolifération microbienne à la surface des matériaux cimentaires. Les microorganismes en jeu dans la digestion anaérobie ont des pH optimaux compris entre 4 à 8. Les conditions alcalines (pH 12-13) des matériaux cimentaires n'offrent pas, a priori, des conditions favorables à la croissance des microorganismes dans le contexte particulier de la digestion anaérobie. La rugosité à la surface des pâtes de ciment définie par profilométrie optique est de l'ordre de 1-5 μm . L'échelle de cette rugosité semble être propice à la prolifération microbienne. En effet, les surfaces présentent des tailles de vallées et des paramètres de rugosité de l'ordre de grandeur de la taille des microorganismes. Malgré des rugosités similaires aux autres pâtes, les surfaces des CAC sont pourtant moins colonisées, les biofilms semblent moins épais et la répartition à la surface est très hétérogène par rapport à celles sur

CEM I et CEM III/C. Le pH alcalin de surface n'a a priori pas limité la prolifération. Comme on aurait pu s'y attendre, on peut supposer que le pH de surface a été modifié dans les premiers temps de l'immersion par la détérioration préalable du matériau (la décalcification et la dissolution de la portlandite notamment liées aux AGV et au NH_4^+) avant l'établissement du biofilm ou encore par la carbonatation du matériau lié au CO_2 métabolisé par les bactéries à proximité de la surface (Leemann et al., 2010 ; Giovannacci et al., 2013). La composition chimique du CAC est différente notamment par la présence abondante d'aluminium (50 % en masse) comparée au calcium (40 % en masse) alors que le CEM I et le CEM III/C contiennent majoritairement du Ca (respectivement environ 60 % et 40 %) et peu d'aluminium (respectivement environ 4 % et 10 %) (Chapitre II, §1.1). Ces différences importantes en termes de composition chimique sont peut-être à l'origine de la limitation de la prolifération à la surface des pâtes de CAC. L'étude de Herisson et al. (2013) sur les ciments alumineux donne des arguments dans ce sens pour justifier les performances des CAC vis-à-vis de la biodétérioration dans les réseaux d'assainissement. Les auteurs expliquent la meilleure durabilité des CAC par l'abondance d'aluminium dans le liant qui aurait des propriétés « bactériostatiques » (Herisson et al., 2013). Les propriétés bactériostatiques d'un composé inhibent la croissance microbienne sans pour autant être létales pour les cellules bactériennes. Buvignier et al. (2017) ont récemment investigué l'impact de l'Al (sous forme d' AlCl_3) sur les bactéries et ont montré que l'impact bactériostatique de l'Al n'était que temporaire et que les bactéries s'acclimataient avec le temps à de fortes concentrations en Al (Buvignier et al. 2017). Seulement dans notre cas malgré des cinétiques de colonisation variables, la prolifération microbienne finit tout de même par s'établir sur toutes les surfaces. Les microorganismes sont en effet capables d'adaptation. Le conditionnement des surfaces du matériau par l'action indirecte des microorganismes avant l'adhésion et l'ancrage du biofilm est d'ailleurs un mécanisme intentionnel des microorganismes visant à favoriser leur prolifération sur tous types de surface dès lors que l'eau et les nutriments nécessaires sont disponibles.

Les milieux de la digestion anaérobie sont propices à la formation de biofilm puisque bon nombre des microorganismes impliqués dans le processus de digestion anaérobie vivent en syntrophie ou tirent avantage des métabolites produits par les bactéries avec qui ils collaborent. Certains procédés de méthanisation en voie liquide fonctionnent même avec une biomasse immobilisée, c'est-à-dire avec des microorganismes organisés en biofilms sur des supports solides. En effet, l'apport fréquent en substrat à dégrader dans les digesteurs conduit à une activité microbienne importante au sein des digesteurs. Le mode de vie communautaire en biofilm favorise les relations syntrophiques entre les différentes familles microbiennes des étapes de dégradation de la matière organique de la digestion anaérobie (Pelmont, 2005). Le biofilm est une organisation qui permet donc

une activité microbienne intense. L'ajout de supports de biofilms, tel que la paille, est à l'origine d'une production de biogaz largement amélioré au sein de certains types de digesteurs (Andersson et Björnsson, 2002; Bengelsdorf et al., 2015).

La colonisation de la surface recouverte d'oxalate de calcium montre un changement radical d'une échéance à l'autre. Après 5 semaines d'immersion, aucun développement microbien n'est présent sur ce type de pâte. Puis, la colonisation est observée après 10 semaines, la colonisation est aussi intense que sur une pâte de CEM I classique. Deux hypothèses s'offrent à nous : la prolifération microbienne a pu avoir lieu en différé à la surface du sel d'oxalate ou l'oxalate a été dissous en surface avant que la colonisation microbienne n'ait eu lieu. Par rapport à la première hypothèse, l'oxalate de calcium monohydraté est caractérisé par une faible solubilité ($6,7 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot 100 \text{ cm}^{-3}$) en comparaison à celle l'acétate de calcium ($34,7 \text{ g} \cdot 100 \text{ cm}^{-3}$) dans l'eau pure à 30 °C (pH 7) (Chapitre II, § 1.3.2). En revanche, la seconde hypothèse est soutenue par la présence dans le milieu de composés capables de dissoudre l'oxalate de calcium comme les citrates par exemple (Tracy et Pearl, 2009, Chutipongtanate et al., 2012).

Hétérogénéité entre les populations bactériennes planctoniques/en flocc du milieu et celles en biofilm présentes sur la surface des pâtes de ciment :

La flore bactérienne à la surface des pâtes de ciment est moins diverse que celle du milieu de la digestion anaérobie. Le phylum *Bactéroidetes* n'est ainsi pas ou très peu représenté en surface des matériaux cimentaires alors qu'il est présent dans le milieu réactionnel. Cette différence entre le milieu et le biofilm sur le plan de la flore microbienne pourrait bien refléter une véritable dissociation entre la composition du milieu et la composition du biofilm en surface du matériau. Celikkol-Aydin et al. (2016) ont caractérisé un biofilm marin dominé par les phyla *Cyanobacteria*, *Bactéroidetes* et *Proteobacteria* alors que l'eau de mer dans lequel il avait été formé était dominée par les phyla *Firmicutes* et *Proteobacteria* (Celikkol-Aydin et al., 2016). Dans cette étude, la surface de l'acier a été un environnement favorable à l'enrichissement des *Cyanobacteria* et des *Bactéroidetes*. Ces résultats doivent cependant être traités avec précautions, car au sein des biofilms eux-mêmes la distribution microbienne n'est pas uniforme selon des couches hautes et basses du biofilm (Zhang et al. 1994). La structure d'un biofilm multi-espèce est en effet faite de strates. Rochex et al. (2009) ont montré une structure faite d'une couche supérieure plus épaisse composée d'une espèce dominante et faiblement cohésive et une couche basale plus fine, mais très cohésive avec une diversité microbienne plus importante que la couche haute (à partir d'eau industrielle) (Rochex et al., 2009). La cohésion du biofilm est hétérogène selon les strates et augmente avec la profondeur du biofilm (Derlon et al.,

2008). Malgré toutes les précautions prises pour récupérer un maximum de biofilm en effet il se peut que tout n'ait pas été détaché de la surface des pâtes de ciment.

3.4 CONTEXTE NORMATIF

Certains des agents chimiques agressifs analysés ici (pH, NH_4^+ , CO_2) sont déjà pris en compte en tant qu'agent chimique agressif dans la norme EN 206. Des préconisations de formulation du béton sont données pour assurer la pérennité vis-à-vis de ces environnements (NF EN 206/CN). Le Tableau III-8 met en évidence les agents déterminant le classement spécifique du biodéchet en digestion anaérobie normale et en acidose.

Tableau III-8 : Classification de la phase liquide de biodéchet en digestion anaérobie selon les valeurs limites des agents agressifs (FD P 18-011 :2016)

Agents agressifs	XA1	XA2	XA3
Agressivité des eaux en fonction de leur concentration en agents agressifs et de leur pH: eaux stagnantes ou à faible courant, climat tempéré, pression normale.			
CO_2 agressifs (mg.L^{-1})	≥ 15 et ≤ 40	> 40 et ≤ 100	> 100 jusqu'à saturation
SO_4^{2-} (mg.L^{-1})	≥ 200 et ≤ 600	> 600 et ≤ 3000	> 3000 et ≤ 6000
Mg^{2+} (mg.L^{-1})	≥ 300 et ≤ 1000	> 1000 et ≤ 3000	> 3000 jusqu'à saturation
NH_4^+ (mg.L^{-1})	≥ 15 et ≤ 30	> 30 et ≤ 60	> 60 et ≤ 100
pH	$\leq 6,5$ et $\geq 5,5$	$< 5,5$ et $\geq 4,5$	$< 4,5$ et $> 4,0$
TAC (mé/l)	$\leq 1,0$ et $\geq 0,4$	$< 0,4$ et $\geq 0,1$	$> 0,1$

Les milieux liquides des digesteurs qui fonctionnent normalement, sont classés XA3 principalement en raison de la concentration en NH_4^+ qui peut atteindre 800 mg.L^{-1} . Les milieux dans les digesteurs en défaut ou intoxiqué (acidose) sont également classés XA3 plutôt à cause des conditions de pH acide (de 4 et 5). Cette classe d'exposition est en accord avec celle des milieux de la digestion anaérobie définie par le Syndicat National du Béton Prêt à l'Emploi (SNBPE) dans son livret vert du béton prêt à l'emploi en milieu rural édité en 2010 ou encore les recommandations données dans le fascicule français de recommandation B66 pour les exploitations agricoles édité par CIMbéton (Centre d'Information sur le Ciment et ses applications) (CIMBETON et al., 2007).

Le Tableau III-9 dresse un bilan global des agents agressifs identifiés dans le milieu de la digestion anaérobie et fait état de leur prise en compte dans la norme EN 206.

Tableau III-9 : Composés agressifs retrouvés dans la phase liquide de la digestion anaérobie suivant nos résultats et l'analyse de la littérature. Positionnement de la norme EN 206 et FD P 18-011

Composés agressifs en digestion anaérobie	Considération dans la Norme EN 206 et du FD P 18-011
---	--

Condition de pH	Non agressif (en cas d'intoxication XA3)
CO ₂ (TAC)	Non agressif
Ammonium (NH ₄ ⁺)	Forte agressivité chimique XA3
Acides gras volatils (AGV)	Non considéré comme agent agressif
Biofilm microbien	Non mentionné

Le pH et le CO₂ mesurés ne sont pas considérés comme agressifs selon la classification de la norme EN 206 et le FD P 18-011 dans un procédé normal (Chapitre I, partie 2, § 1.3). Lors d'une intoxication accidentelle, d'après nos résultats, les valeurs de pH conduisent à une forte agressivité chimique du milieu (XA3). La concentration en ammonium elle classe le milieu parmi les milieux à forte agressivité chimique.

Le Tableau III-9 met en évidence plusieurs manquements de la norme et du fascicule. Les milieux sont multicomposants. À ce jour, la norme préconise seulement qu'un environnement contenant deux agents agressifs conduisant à une même classe d'exposition doit être classé dans la classe d'exposition immédiatement supérieure. L'effet éventuellement synergique des différents composés chimiques n'est pas du tout pris en compte. Les milieux réels de la méthanisation et plus largement les milieux biologiques sont en effet majoritairement multicomposants (effluents agricoles, agro-industriels, industriels...). Les AGV, et plus largement les acides organiques au sens large malgré leur agressivité certaine et leur présence dans de nombreux environnements (agricole, agro-industriel...) ne sont pas du tout considérés comme agents agressifs par la norme EN 206. Ils ne sont jusqu'à présent que mentionnés dans le fascicule français FD P18-011 auquel la norme européenne fait référence. Pourtant, les acides organiques, notamment l'acide acétique et l'acide lactique, ont été de nombreuses fois mis en évidence dans les phénomènes d'altération du béton (Bertron et Duchesne 2013, Pavlík, 1994; Pavlík et Unčák, 1997; Shi et Stegemann, 2000; Larreur-Cayol et al., 2011a; Oueslati and Duchesne, 2012). De la même manière, les microorganismes qui métabolisent les espèces agressives pour les matériaux cimentaires ne sont pas pris en compte en tant qu'agent agressif dans le fascicule FD 18-011. Or, nous avons démontré qu'ils étaient capables de coloniser les surfaces de tous les matériaux cimentaires testés. Cette colonisation est supposée entraîner l'intensification des phénomènes de détérioration des matériaux cimentaires (Magniont et al., 2012).

CONCLUSION

Le dispositif expérimental développé en laboratoire, appelé bioréacteur, recrée les conditions d'agressivité à la fois, chimiques et biologiques, de la phase liquide des digesteurs industriels en conditions normales et accidentelles pour les matériaux cimentaires.

Les conditions normales d'agressivité chimique révélées par nos expériences considèrent les acides gras volatils jusqu'à 3000 mg.L^{-1} , l'ammonium jusqu'à 800 mg.L^{-1} et le CO_2 dissous conduisant à la précipitation de carbonates. Une intoxication accidentelle de la digestion anaérobie, comme l'acidose, entraîne l'augmentation de l'agressivité du milieu avec des concentrations maximales en acides organiques 10 fois plus importantes ($[\text{AO}]_{\text{max}}$ de 40000 mg.L^{-1}) et l'établissement dans la durée de conditions de pH acides (4-5).

Quant à la composante microbienne, nos observations ont mis en évidence la colonisation de toutes les surfaces de matériaux cimentaires testés ici soit le CEM I (ordinaire), le CEM III/C (au laitier de haut-fourneau), le CAC (ciment d'aluminat de calcium), ou encore le CEM I traité à l'acide oxalique. En revanche, le traitement à l'acide oxalique semble avoir eu un effet retardateur sur l'établissement du biofilm. Les résultats des analyses de population microbienne ont montré une flore microbienne du biofilm moins diversifiée que celle du milieu réactionnel.

D'après nos expériences, le milieu de la méthanisation doit être classé comme un environnement avec une forte agressivité chimique pour les bétons (XA3) selon les deux seuls critères pris en compte dans la norme qui sont le pH et la $[\text{NH}_4^+]$ dans notre cas. En effet, ni les acides organiques ni les microorganismes producteurs des composés chimiques agressifs ne sont pris en compte en tant qu'agents agressifs dans la norme EN 206.

RÉFÉRENCES

- Acharya, B.K., Pathak, H., Mohana, S., Shouche, Y., Singh, V., and Madamwar, D. (2011). Kinetic modelling and microbial community assessment of anaerobic biphasic fixed film bioreactor treating distillery spent wash. *Water Res.* *45*, 4248–4259.
- ADEME Bourgogne (2014). La biologie des digesteurs à destination des exploitations d'unités de méthanisation (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie).
- Apedo, K.L., Munzer, C., He, H., Montgomery, P., Serres, N., Fond, C., and Feugeas, F. (2015). Cement paste surface roughness analysis using coherence scanning interferometry and confocal microscopy. *Mater. Charact.* *100*, 108–119.
- Ariesyady, H.D., Ito, T., and Okabe, S. (2007). Functional bacterial and archaeal community structures of major trophic groups in a full-scale anaerobic sludge digester. *Water Res.* *41*, 1554–1568.
- Bengelsdorf, F. R., Gabris, C., Michel, L., Zak, M., et Kazda, M. (2015). Syntrophic microbial communities on straw as biofilm carrier increase the methane yield of a biowaste-digesting biogas reactor. *AIMS Bioengineering*, *2*(3), 264-276.
- Celikkol-Aydin, S., Gaylarde, C.C., Lee, T., Melchers, R.E., Witt, D.L., and Beech, I.B. (2016). 16S rRNA gene profiling of planktonic and biofilm microbial populations in the Gulf of Guinea using Illumina NGS. *Mar. Environ. Res.* *122*, 105–112.
- Chutipongtanate, S., Chaiyarit, S., & Thongboonkerd, V. (2012). Citrate, not phosphate, can dissolve calcium oxalate monohydrate crystals and detach these crystals from renal tubular cells. *European journal of pharmacology*, *689*(1), 219-225.
- De Vrieze, J., Saunders, A.M., He, Y., Fang, J., Nielsen, P.H., Verstraete, W., and Boon, N. (2015). Ammonia and temperature determine potential clustering in the anaerobic digestion microbiome. *Water Res.* *75*, 312–323.
- Delbès, C., Moletta, R., and Godon, J.-J. (2001). Bacterial and archaeal 16S rDNA and 16S rRNA dynamics during an acetate crisis in an anaerobic digester ecosystem. *FEMS Microbiol. Ecol.* *35*, 19–26.
- Derlon, N., Massé, A., Escudie, R., Bernet, N., & Paul, E. (2008). Stratification in the cohesion of biofilms grown under various environmental conditions. *Water research*, *42*(8), 2102-2110.
- Duchesne, J., and Bertron, A. (2013a). Leaching of Cementitious Materials by Pure Water and Strong Acids (HCl and HNO₃). In *Performance of Cement-Based Materials in Aggressive Aqueous Environments*, M. Alexander, A. Bertron, and N.D. Belie, eds. (Springer Netherlands), pp. 91–112.
- Essam, T., Amin, M.A., Tayeb, O.E., Mattiasson, B., and Guieysse, B. (2010). Kinetics and metabolic versatility of highly tolerant phenol degrading *Alcaligenes* strain TW1. *J. Hazard. Mater.* *173*, 783–788.
- Evans, G.M., and Furlong, J.C. (2011). *Environmental Biotechnology: Theory and Application* (Wiley).
- Fernández, N., Díaz, E. E., Amils, R., & Sanz, J. L. (2008). Analysis of microbial community during biofilm development in an anaerobic wastewater treatment reactor. *Microbial Ecology*, *56*(1), 121-132
- Flemming, H., and Wingender, J., (2010). The biofilm matrix. *Nature Reviews Microbiology*, vol. 8, no 9, p. 623-633.

- Flint, S.H., Brooks, J.D., and Bremer, P.J. (2000). Properties of the stainless steel substrate, influencing the adhesion of thermo-resistant streptococci. *J. Food Eng.* *43*, 235–242.
- Garcia, S.L., Jangid, K., Whitman, W.B., and Das, K.C. (2011). Transition of microbial communities during the adaption to anaerobic digestion of carrot waste. *Bioresour. Technol.* *102*, 7249–7256.
- Godon, J.J., Zumstein, E., Dabert, P., Habouzit, F., and Moletta, R. (1997). Molecular microbial diversity of an anaerobic digester as determined by small-subunit rDNA sequence analysis. *Appl. Environ. Microbiol.* *63*, 2802–2813.
- González-Fernández, C., and García-Encina, P.A. (2009). Impact of substrate to inoculum ratio in anaerobic digestion of swine slurry. *Biomass Bioenergy* *33*, 1065–1069.
- Goodwin, S., and Hickey, R.F. (1992). Anaerobic Processes. *Water Environ. Res.* *64*, 371–378.
- Habouzit, F., Gévaudan, G., Hamelin, J., Steyer, J.-P., and Bernet, N. (2011). Influence of support material properties on the potential selection of Archaea during initial adhesion of a methanogenic consortium. *Bioresour. Technol.* *102*, 4054–4060.
- Hill, D.T., and Holmberg, R.D. (1988). Long chain volatile fatty acid relationships in anaerobic digestion of swine waste. *Biol. Wastes* *23*, 195–214.
- Karakashev, D., Batstone, D.J., and Angelidaki, I. (2005). Influence of environmental conditions on methanogenic compositions in anaerobic biogas reactors. *Appl. Environ. Microbiol.* *71*, 331–338.
- Kita, A., Miura, T., Kawata, S., Yamaguchi, T., Okamura, Y., Aki, T., Matsumura, Y., Tajima, T., Kato, J., Nishio, N., et al. (2016). Bacterial community structure and predicted alginate metabolic pathway in an alginate-degrading bacterial consortium. *J. Biosci. Bioeng.* *121*, 286–292.
- Lana, R.P., Russell, J.B., Amburgh, V., and E, M. (1998). The role of pH in regulating ruminal methane and ammonia production. *J. Anim. Sci.* *76*, 2190–2196.
- Lee, S.-H., Kang, H.-J., Haeng Lee, Y., Jun Lee, T., Han, K., Choi, Y., and Park, H.-D. (2012). Monitoring bacterial community structure and variability in time scale in full-scale anaerobic digesters. *J. Environ. Monit.* *14*, 1893–1905.
- Magniont, C., Coutand, M., Bertron, A., Cameleyre, X., Lafforgue, C., Beaufort, S., and Escadeillas, G. (2011). A new test method to assess the bacterial deterioration of cementitious materials. *Cement and Concrete Research* *41*, 429–438.
- Manso, S., Calvo-Torras, M.Á., De Belie, N., Segura, I., and Aguado, A. (2015). Evaluation of natural colonisation of cementitious materials: Effect of bioreceptivity and environmental conditions. *Sci. Total Environ.* *512–513*, 444–453.
- Mao, S., Zhang, R., Wang, D., and Zhu, W. (2012). The diversity of the fecal bacterial community and its relationship with the concentration of volatile fatty acids in the feces during subacute rumen acidosis in dairy cows. *BMC Vet. Res.* *8*, 237.
- Maspolim, Y., Zhou, Y., Guo, C., Xiao, K., and Ng, W.J. (2015). The effect of pH on solubilization of organic matter and microbial community structures in sludge fermentation. *Bioresour. Technol.* *190*, 289–298.

- McInerney, M.J., and Bryant, M.P. (1981). Basic Principles of Bioconversions in Anaerobic Digestion and Methanogenesis. In *Biomass Conversion Processes for Energy and Fuels*, S.S. Sofer, and O.R. Zaborsky, eds. (Springer US), pp. 277–296.
- Mitik-Dineva, N., Wang, J., Mocanasi, R.C., Stoddart, P.R., Crawford, R.J., and Ivanova, E.P. (2008). Impact of nano-topography on bacterial attachment. *Biotechnol. J.* *3*, 536–544.
- Morandea, A., Thiery, M., & Dangla, P. (2014). Investigation of the carbonation mechanism of CH and CSH in terms of kinetics, microstructure changes and moisture properties. *Cement and Concrete Research*, *56*, 153-170.
- Nelson, M.C., Morrison, M., and Yu, Z. (2011). A meta-analysis of the microbial diversity observed in anaerobic digesters. *Bioresour. Technol.* *102*, 3730–3739.
- Pepe-Ranney, C., and Hall, E.K. (2015). The effect of carbon subsidies on marine planktonic niche partitioning and recruitment during biofilm assembly. *Front. Microbiol.* *6*.
- Resende, J.A., Silva, V.L., de Oliveira, T.L.R., de Oliveira Fortunato, S., da Costa Carneiro, J., Otenio, M.H., and Diniz, C.G. (2014). Prevalence and persistence of potentially pathogenic and antibiotic resistant bacteria during anaerobic digestion treatment of cattle manure. *Bioresour. Technol.* *153*, 284–291.
- Rochex, A., Massé, A., Escudié, R., Godon, J.-J., and Bernet, N. (2009). Influence of abrasion on biofilm detachment: evidence for stratification of the biofilm. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* *36*, 467–470.
- Sadowski, Ł., & Mathia, T. G. (2016). Multi-scale metrology of concrete surface morphology: fundamentals and specificity. *Construction and Building Materials*, *113*, 613-621.
- Salta, M., Wharton, J.A., Blache, Y., Stokes, K.R., and Briand, J.-F. (2013). Marine biofilms on artificial surfaces: structure and dynamics. *Environ. Microbiol.* *15*, 2879–2893.
- Sjöberg, E.L., and Rickard, D.T. (1984). Temperature dependence of calcite dissolution kinetics between 1 and 62°C at pH 2.7 to 8.4 in aqueous solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta* *48*, 485–493.
- Supaphol, S., Jenkins, S.N., Intomo, P., Waite, I.S., and O'Donnell, A.G. (2011). Microbial community dynamics in mesophilic anaerobic co-digestion of mixed waste. *Bioresour. Technol.* *102*, 4021–4027.
- Toerien, D.F., and Hattingh, W.H.J. (1969). Anaerobic digestion I. The microbiology of anaerobic digestion. *Water Res.* *3*, 385–416.
- Tracy, C. R., & Pearle, M. S. (2009). Update on the medical management of stone disease. *Current opinion in urology*, *19*(2), 200-204.
- Tran, T.H., Govin, A., Guyonnet, R., Grosseau, P., Lors, C., Garcia-Diaz, E., Damidot, D., Devès, O., and Ruot, B. (2012). Influence of the intrinsic characteristics of mortars on biofouling by *Klebsormidium flaccidum*. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* *70*, 31–39.
- Yenigün, O., and Demirel, B. (2013). Ammonia inhibition in anaerobic digestion: A review. *Process Biochem.* *48*, 901–911.
- Zhang, T. C., & Bishop, P. L. (1994). Structure, activity and composition of biofilms. *Water Science and Technology*, *29*(7), 335-344.
- Zhang, C., Su, H., Baeyens, J., and Tan, T. (2014). Reviewing the anaerobic digestion of food waste for biogas production. *Renew. Sustain. Energy Rev.* *38*, 383–392.

Zhang, T., Shao, M.-F., and Ye, L. (2012). 454 pyrosequencing reveals bacterial diversity of activated sludge from 14 sewage treatment plants. *ISME J.* *6*, 1137–1147.

Zhu, Y., and Yang, S.-T. (2004). Effect of pH on metabolic pathway shift in fermentation of xylose by *Clostridium tyrobutyricum*. *J. Biotechnol.* *110*, 143–157.

Chapitre IV :

**BIODETERIORATION DES MATERIAUX
CIMENTAIRES EXPOSES A LA DIGESTION ANAEROBIE
EN CONDITION DE LABORATOIRE**

TABLE DES MATIERES

IV. BIODETERIORATION DES MATERIAUX CIMENTAIRES EXPOSES A LA DIGESTION ANAEROBIE EN CONDITION DE LABORATOIRE.....	195
1 MECANISMES DE BIODETERIORATION DES MATERIAUX CIMENTAIRES.....	199
1.1 Ciments commerciaux.....	200
1.1.1 Ciment ordinaire : CEM I.....	200
1.1.2 CEM III.....	209
1.1.3 Ciment alumineux.....	214
1.2 Solutions alternatives : liant innovant et traitement chimique surfacique de materiau cimentaire ordinaire.....	219
1.2.1 Liant alcali activé (AAM).....	219
1.2.2 Traitement chimique surfacique d'une pâte de ciment ordinaire (CEM I) à l'acide oxalique	225
2 CINETIQUES DE BIODETERIORATION DES PATES EN BIOREACTEUR EN DIGESTION ANAEROBIE.....	226
3 DISCUSSIONS.....	229
3.1 Synthèse des mécanismes de biodétérioration dans les milieu de la digestion anaérobie.....	229
3.1.1 Au cours de la digestion anaérobie normale.....	229
3.1.2 Au cours d'un défaut du procédé de digestion anaérobie : cas de l'acidose.....	232
3.2 Performances des ciments ordinaires, SPECIAUX et des solutions alternatives.....	233
3.2.1 Ciment Portland ordinaire.....	233
3.2.2 Les ciments/liants au laitier de haut-fourneau.....	233
3.2.3 Les ciments alumineux.....	235
3.2.4 Le traitement chimique à l'acide oxalique.....	235
CONCLUSION.....	237
RÉFÉRENCES.....	238

Le travail analytique réalisé sur le milieu réactionnel (biodéchet digéré), dont les résultats sont présentés dans le chapitre précédent, a permis d'identifier et de quantifier les principaux agents agressifs générés au cours de la digestion anaérobie du biodéchet utilisé. En résumé, lorsque le processus de digestion anaérobie se met en place correctement, on retrouve majoritairement les agents agressifs suivants : des acides gras volatils ($[AGV]_{\max}$ de 3000 mg.L^{-1}), de l'ammonium ($[\text{NH}_4^+]_{\max}$ de 800 mg.L^{-1}), du CO_2 dissous ($[\text{HCO}_3^-]_{\max}$ de 140 mg.L^{-1}) et des microorganismes (particulièrement à la surface des matériaux sous forme de biofilm).

Dans le cas d'un défaut lié par exemple à une quantité trop importante de matière fermentescible ou une inhibition des bactéries acétogènes et méthanogènes, le procédé de méthanisation peut dévier en acidose. Dans ce cas, l'acidose provoque une augmentation des concentrations en AGV ($[AGV]_{\max}$ de 40000 mg.L^{-1}) et une diminution du pH (pH stabilisé à 4-5 au lieu de 7-8 au cours de la digestion normale). A la lumière des résultats du chapitre précédent, le milieu de la méthanisation a été classé comme un environnement à forte agressivité chimique XA3 pour les bétons selon la classification de l'EN 206. Ces résultats rejoignent les classifications pour les milieux de la méthanisation et pour les structures contenant des effluents agricoles plus généralement données dans la bibliographie (chapitre 1, partie 2, § 1.3).

Ce chapitre présente les résultats des comportements de différents matériaux cimentaires immergés au cours d'un ou plusieurs cycles de digestion anaérobie en bioréacteur de méthanisation. Comme illustré dans la bibliographie, les matériaux cimentaires formulés à partir de ciments aux laitiers de haut-fourneau et de ciments alumineux présentent une meilleure durabilité face aux composés chimiques produits au cours de la digestion anaérobie ou en milieu réel biologique par rapport à ceux composés d'autres ciments courants. De plus, les guides de prescription ou les fascicules recommandent ces ciments pour la formulation des bétons soumis aux environnements XA3 (EN 206). C'est pourquoi les ciments courants incorporant du laitier de haut-fourneau ainsi que le CAC ont été retenus et leur comportement a été étudié dans les expériences en bioréacteurs. Par ailleurs, nous avons fait le choix d'exposer des pâtes de ciment plutôt que des bétons ou des mortiers (matériaux cimentaires incluant une phase granulaire) pour étudier spécifiquement les phénomènes de détérioration des constituants de la matrice cimentaire du béton.

Ce chapitre présente d'abord les phénomènes de détérioration observés sur les pâtes de ciment testées. Successivement, les analyses et les observations de la microstructure des pâtes des différents liants ont permis de déterminer leur comportement après qu'elles aient été exposées au biodéchet en

digestion anaérobie (en conditions normales ou accidentelles). Ces matériaux ont été confectionnés à partir des différents ciments commerciaux suivants : un ciment Portland ordinaire considéré comme le ciment de référence de cette étude (CEM I), un ciment de haut-fourneau (CEM III/C) et un ciment alumineux (CAC). En outre, deux nouvelles pistes ont été explorées pour l'amélioration de la durabilité des matériaux cimentaires dans ces environnements : une piste « matériau innovant » (liant alcali activé à base de laitier, noté AAM), et une piste « traitement chimique surfacique » (CEM I-Ox). Le liant AAM (non normalisé) était composé exclusivement de laitier de haut-fourneau (Ecocem) et d'un activateur alcalin (8 % en masse). La seconde piste était celle du traitement chimique de la surface des matériaux cimentaires par une solution d'acide oxalique ($0,280 \text{ mol.L}^{-1}$ à pH 1). Cet acide réagit avec la matrice cimentaire et forme un sel d'oxalate de calcium, sel peu soluble et dont les propriétés physiques le rendent protecteur vis-à-vis de la matrice cimentaire en colmatant sa porosité (Larreur-Cayol et al., 2011, Voegel et al., 2013). Larreur-Cayol et al. (2011) ont montré que cet effet protecteur est optimal dans le cas des pâtes de CEM I.

Dans un second temps, les cinétiques de détérioration mesurées pour le panel de matériaux testés sont présentées.

Le protocole mis en œuvre dans ce chapitre est le suivant :

- Les échantillons de pâtes de liants ont été exposés au biodéchet en bioréacteurs
- Les échantillons ont ensuite été prélevés après différentes échéances d'immersion renseignées dans le Tableau IV-1. Puis, leur microstructure a été analysée en fonction de la profondeur dans le matériau (analyses minéralogiques, chimiques et observations microscopiques). Ces analyses ont permis de déterminer les cinétiques et les mécanismes de détérioration (Figure IV-1).

Tableau IV-1 : Echéances de prélèvement opérées pour les pâtes de différents liants exposées au biodéchet en bioréacteur (n.m : non mesuré)

		Biodéchet en digestion anaérobie saine	Biodéchet en digestion anaérobie défailante (acidose)
Ciment commercial	CEM I	5, 10 et 24 semaines*	6 et 12 semaines
	CEM III	5, 10 et 24 semaines	n. m.
	CAC	5, 10 et 24 semaines	n. m.
Solutions alternatives	AAM	10 semaines	n. m.
	CEM I-Ox	5, 10 et 24 semaines	n. m.

* Un cycle de méthanisation dure environ 5 semaines

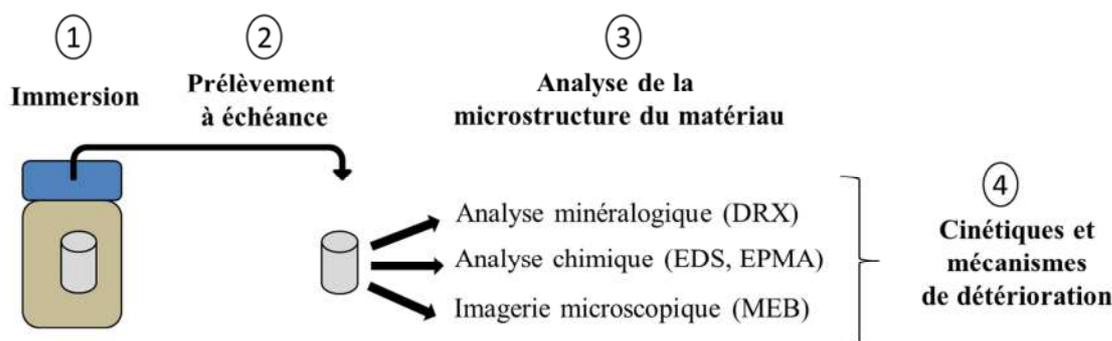


Figure IV-1 : Méthodologie adoptée pour la détermination des cinétiques et des mécanismes de détérioration des pâtes de liants immergées dans les biodéchets en bioréacteurs

1 MECANISMES DE BIODETERIORATION DES MATERIAUX CIMENTAIRES

Cette partie présente les résultats des analyses microstructurales des différents matériaux cimentaires exposés à un ou plusieurs cycles complets de digestion anaérobie du biodéchet en bioréacteurs, un cycle durant approximativement 5 semaines. Les matériaux étudiés dans ce chapitre sont divisés en deux catégories : la catégorie des pâtes de ciments commerciaux ordinaires et spéciaux (CEM I, CEM III/C, CAC) et la catégorie des solutions alternatives comprenant une pâte de liant alcali activé (AAM) (non normalisé) et une pâte de ciment CEM I traitée chimiquement en surface par une solution d'acide oxalique ($0,280 \text{ mol.L}^{-1}$ à pH 1) (CEM I-Ox).

Des observations en microscopie électronique à balayage (MEB) ainsi que des analyses chimiques (EDS et microsonde électronique) de la section transversale de la pâte de ciment et minéralogiques (DRX) depuis la surface jusqu'au cœur de la pâte de ciment sont successivement décrites pour chacune des pâtes de ciment testées. Ces observations de la microstructure et ces analyses permettent de définir des zones de compositions chimiques et minéralogiques différentes des échantillons exposés. Cette zonation est renseignée dans les résultats présentés. Les analyses chimiques par microsonde électronique donnent l'évolution des quantités relatives des oxydes majeurs des matrices cimentaires étudiées : les oxydes de calcium, silicium, aluminium, soufre, et fer (et de magnésium pour les pâtes de CEM III et AAM) (voir les compositions détaillées au chapitre 2). Ces analyses chimiques permettent également de suivre l'évolution d'un oxyde qui ne fait pas partie de la composition initiale ces matériaux cimentaires : l'oxyde de phosphore. Le phosphore est apporté par milieu réactionnel.

1.1 CIMENTS COMMERCIAUX

1.1.1 Ciment ordinaire : CEM I

1.1.1.1 Observation microscopique et composition chimique de la matrice cimentaire

Les résultats des immersions des pâtes de CEM I selon deux conditions sont développés ici : cas normal de digestion anaérobie normale et cas accidentel de l'intoxication du procédé de digestion par acidose.

Cas d'une digestion anaérobie normale

La Figure IV-2 montre une observation au MEB en mode électrons rétrodiffusés de la section transversale d'une pâte de CEM I après 10 semaines d'immersion au contact d'un biodéchet digéré. L'intensité du signal des électrons rétrodiffusés dépend du numéro atomique moyen de la région observée. L'observation s'est focalisée sur la partie périphérique de la section transversale (comprenant la surface en contact avec le milieu et les zones superficielles). Le niveau de gris dépend de l'intensité du signal reçu. Les régions ou les phases dont les niveaux de gris sont les plus bas (gris clair à blanc) sont les phases ou régions dont le numéro atomique moyen est le plus élevé. Un important contraste est observé entre les hydrates et les anhydres dans la zone saine (cœur de la pâte). Les régions dont le signal est le plus intense sont les résidus anhydres du ciment (Scrivener, 2004). Les réactions d'hydratation du ciment conduisent à la diminution du numéro atomique moyen des hydrates

comparé à ceux des anhydres, du fait de l'intégration de l'eau dans la structure moléculaire des phases correspondantes. L'image MEB présentée a été complétée par des analyses chimiques par EDS afin de distinguer les variations de compositions chimiques dans la matrice cimentaire. Ces analyses, en complément de l'observation qualitative de l'homogénéité chimique de la pâte (contraste de phases), ont permis la définition de différentes zones depuis l'extrême périphérie (surface exposée) jusqu'à la zone saine au cœur de l'échantillon.

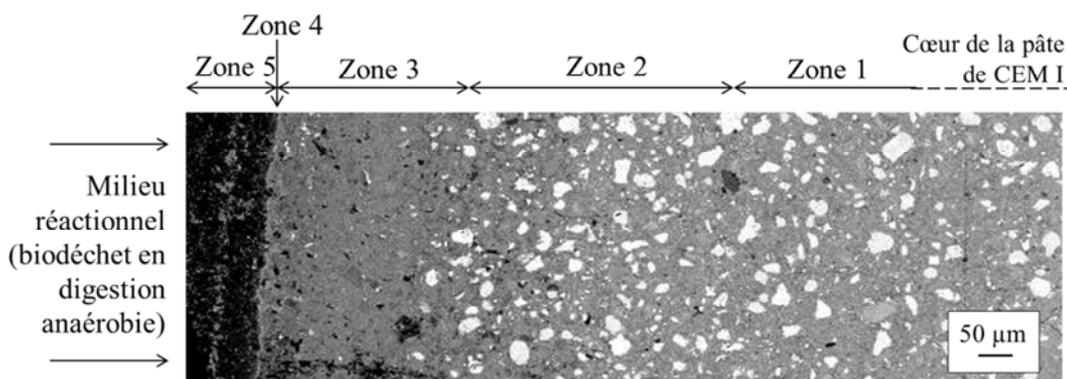


Figure IV-2 : Observation au MEB (mode électrons rétrodiffusés) de la pâte de ciment CEM I après 10 semaines d'exposition dans un biodéchet en cours de digestion anaérobie.

L'observation au MEB a permis de définir cinq zones depuis l'intérieur sain de l'échantillon (cœur ou zone 1) jusqu'à la surface directement exposée au biodéchet (zone 5). L'observation de la pâte montre une diminution de sa densité à l'approche de la surface exposée au milieu réactionnel (zone 1 à 5). Un important contraste est particulièrement observé entre la zone 5 et les autres zones (zones 1 à 4). La zone 5 apparaît donc particulièrement moins dense que les zones plus en profondeur. Par ailleurs, l'observation des phases anhydres met en évidence leur appauvrissement depuis la zone saine jusqu'à la surface de l'échantillon. Les zones 3, 4 et 5 sont dénuées de phases anhydres résiduelles.

La Figure IV-3 présente la périphérie de l'échantillon ainsi que les cartographies chimiques des principaux éléments détectés dans la zone 4 (Ca et P) après 24 semaines d'immersion dans le bioréacteur cette fois-ci.

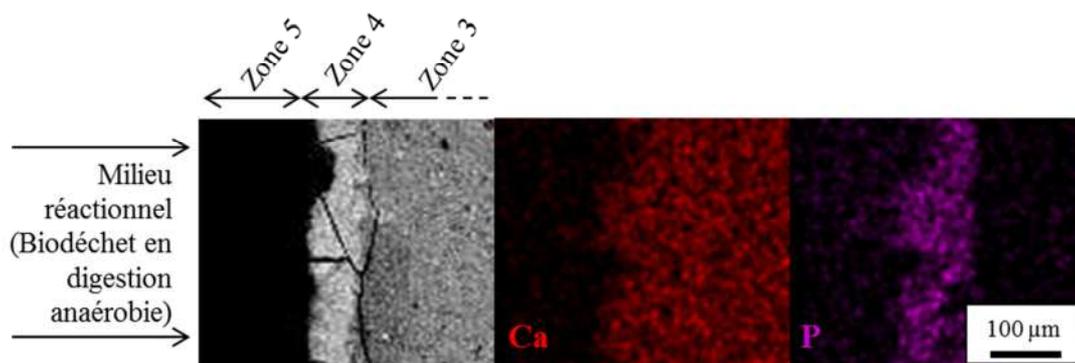


Figure IV-3 : Observation MEB et composition chimique déterminée par EDS à la surface d'un échantillon de pâte de CEM I après 24 semaines d'exposition dans un bioréacteur de digestion anaérobie.

Après 24 semaines d'immersion dans le biodéchet (5 cycles de digestion anaérobie successifs), la zone 4, dont l'épaisseur oscille entre 50 et 80 μm , apparaît au MEB plus dense que les zones voisines (zones 3 et 5). Cette zone est essentiellement composée de calcium et de phosphore comme illustré par la cartographie chimique et les analyses à l'EDS données en pourcentage d'oxyde (CaO à $54,41 \pm 2,47 \%$ et P_2O_5 à $35,56 \pm 1,95$).

La Figure IV-4 présente les compositions chimiques obtenues par des analyses à la microsonde électronique de la portion hydratée de la pâte de ciment CEM I après 5 semaines d'exposition dans un biodéchet en fermentation anaérobie.

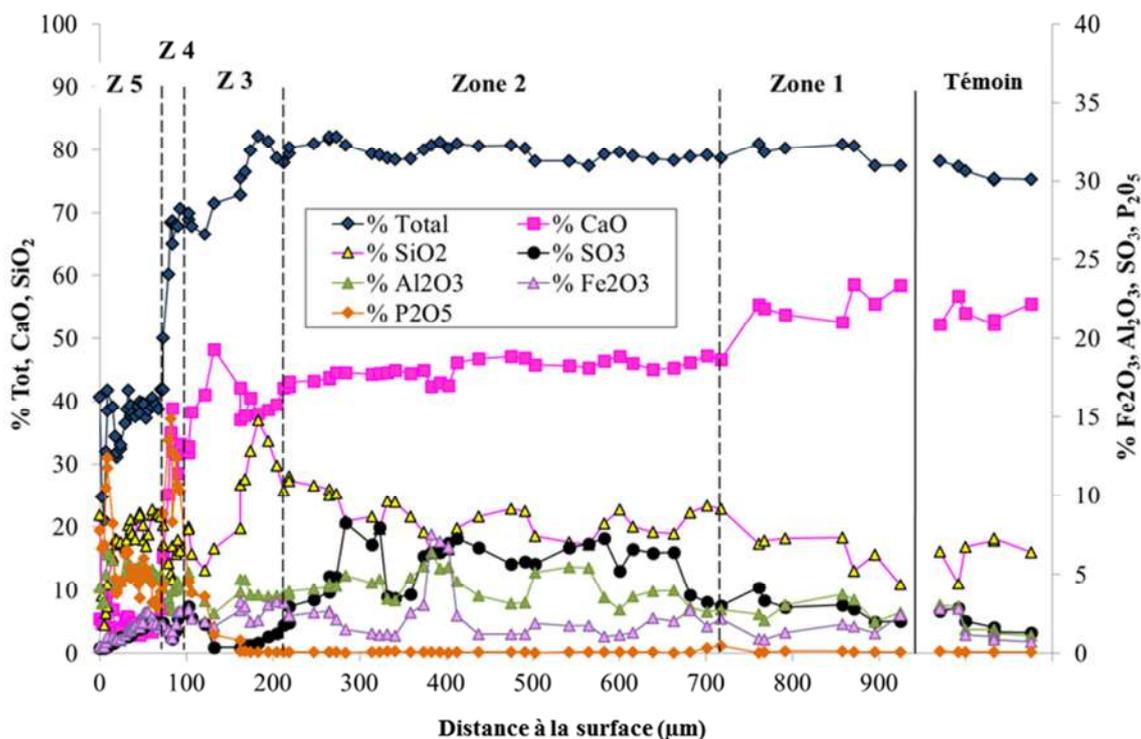


Figure IV-4 : Composition en CaO, SiO₂, Al₂O₃, SO₃, P₂O₅ et oxydes totaux en fonction de la distance à la surface d'une pâte de CEM I immergée pendant 5 semaines dans le biodéchet en digestion anaérobie et d'un échantillon témoin (analyse par microsonde électronique)

Ce graphique décrit l'évolution des principaux oxydes de la portion hydratée de la matrice cimentaire, exprimée en pourcentages d'oxydes relatifs depuis la surface (abscisse 0) jusqu'à une profondeur où la pâte présente une composition similaire à l'échantillon témoin (dans ce cas précis, à partir de l'abscisse 700 μm). On observe que :

- La portion hydratée de la zone 1 a une composition chimique comparable à celle du témoin (pâte saine non exposée). Le pourcentage d'oxydes analysés total est de 80 % (% Total) (le complémentaire à 100 correspondant aux éléments non dosables par EPMA, l'hydrogène, en l'occurrence, et aux éléments non inclus dans le programme d'analyse, présents en faibles quantités dans le matériau cimentaire (Bertron et al., 2009)). Les éléments majeurs sont le calcium et le silicium, la teneur en oxyde de calcium (CaO) étant comprise entre 50 % et 60 % et la teneur en silice (SiO₂) entre 10 et 15 %. Le fer, l'aluminium et le soufre sont quant à eux beaucoup plus faiblement représentés. Les pourcentages de leurs oxydes (Fe₂O₃, Al₂O₃, SO₃) sont en effet compris entre 1 et 3 %. Le phosphore ne fait pas partie des éléments constituant

la pâte de ciment hydratée puisque le pourcentage d'oxyde de phosphore (P_2O_5) est nul dans cette zone.

- La zone 2, dont l'épaisseur est d'environ 550 μm , est caractérisée par une légère diminution de la teneur en CaO (de 50 % à 40 %). La quantité de soufre varie aussi dans cette zone. En effet, depuis l'intérieur vers l'extérieur, la teneur en SO_3 augmente d'abord de 3 à 9 % puis se stabilise entre 8 et 9 % et diminue finalement jusqu'à zéro aux abords de la zone 2. De la même manière, la teneur en alumine augmente jusqu'à 6 % puis diminue pour atteindre à nouveau 3 %. En conséquence de la chute du CaO, la teneur relative en silice augmente progressivement et atteint 35 %. Le pourcentage d'oxydes total demeure stable et reste égal à celui de la zone 1 (80 %).
- La zone 3, dont l'épaisseur est d'environ 80 μm , est marquée par la diminution du pourcentage d'oxydes total (de 80 à 70 %). La teneur relative en silice chute de 35 à 10 % dans cette zone. La teneur en calcium, quant à elle, augmente à nouveau. La partie externe de cette zone montre l'amorçage d'un enrichissement en phosphore. La teneur en P_2O_5 (forme d'oxyde de phosphore choisie) augmente de 0 à 5 %.
- La zone 4 est une zone très fine, d'épaisseur environ 20 μm . Le total d'oxydes y diminue encore fortement, de 70 % au voisinage de la zone 3, à 40 % au début de la zone 5. Cette zone est principalement composée de calcium (30 % de CaO). La proportion d'oxyde de phosphore est équivalente à celle de la silice (10 à 15 %). La proportion d'alumine est d'environ 2 %.
- La zone 5, d'épaisseur environ 80 μm , se distingue des autres zones par une quasi complète décalcification (2 % de CaO). Les teneurs en silice et alumine se stabilisent respectivement autour de 5 % et de 20 % avant de chuter brutalement en surface du matériau. La teneur en P_2O_5 se stabilise autour de 5 %. La quantité d'oxydes totale est de 40 % dans cette zone exposée au biodéchet en digestion anaérobie.

Cas d'un défaut de la digestion anaérobie : l'acidose

La Figure IV-5 montre l'évolution de la composition chimique dans la profondeur d'une pâte de ciment CEM I qui a été immergée pendant 6 semaines dans un bioréacteur de digestion anaérobie en défaut. La digestion est en acidose, trouble qui se caractérise par une accumulation accrue d'AGV et une importante diminution du pH.

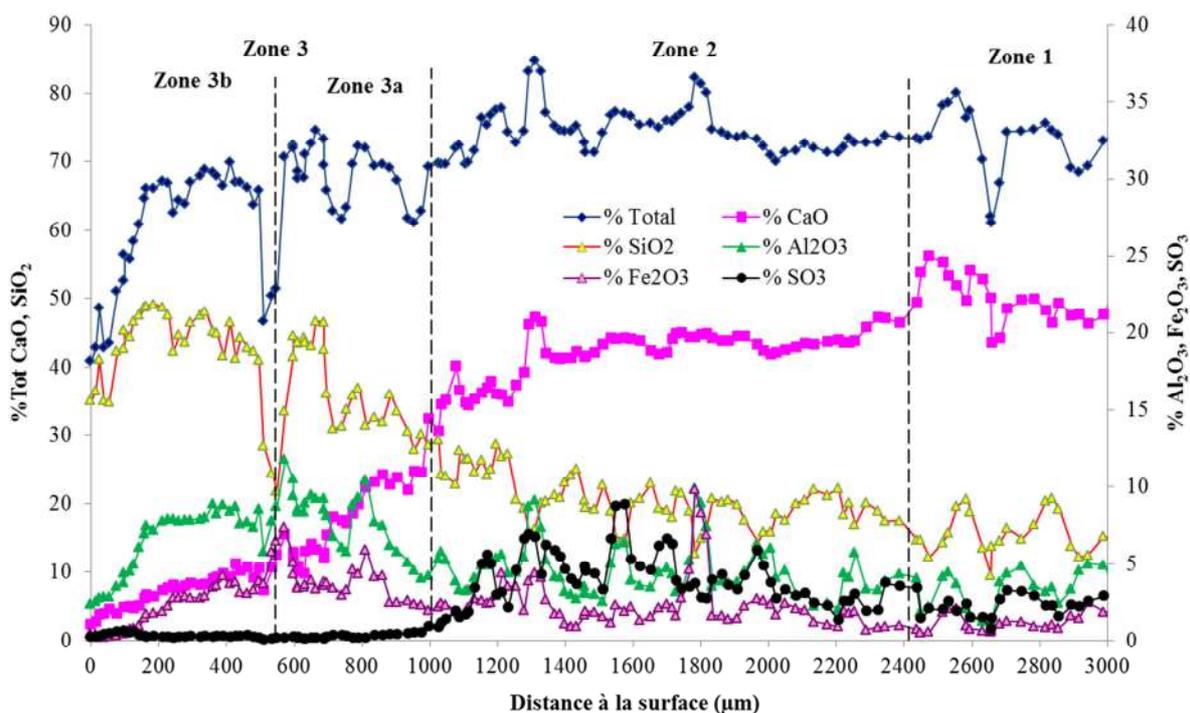


Figure IV-5 : Composition en CaO, SiO₂, Al₂O₃, SO₃ et oxydes totaux en fonction de la distance à la surface d'une pâte de CEM I immergée pendant 6 semaines dans le biodéchet en digestion anaérobie (analyse par microsonde électronique)

De la même manière que pour l'échantillon exposé à un biodéchet qui a subi une digestion anaérobie normale, la Figure IV-5 montre une zonation chimique de l'échantillon exposé au biodéchet en acidose depuis la zone saine (zone 1) jusqu'à la surface (zone 3).

- La zone 1 a une portion hydratée de composition chimique comparable à celle du témoin (pâte saine non exposée). Les éléments majoritairement présents sont le calcium et la silice (teneur en CaO (50 %-60 %) et en silice (15-20 %)). Le fer, l'aluminium et le soufre sont plus faiblement représentés avec des teneurs en alumine, en oxyde de fer et en soufre (1-5 %) équivalents à ceux d'un échantillon témoin.
- La zone 2, dont l'épaisseur est d'environ 1400 µm, se caractérise par une décalcification : la teneur en CaO diminue de 50 à 20 %. Cette zone est aussi marquée par un enrichissement en soufre. La teneur en SO₃, initialement à 2 % dans la pâte saine, augmente à une valeur maximale de 9 % avant de diminuer à nouveau. La quantité de silice augmente significativement dans cette zone, sa teneur augmente de 15 à 25 %.

- La zone 3, dont l'épaisseur est d'environ 1000 μm , est le lieu d'une décalcification intense ; la teneur en CaO diminue progressivement pour atteindre 0 à la surface de la pâte. La teneur relative en silice devient supérieure à celle en CaO dans cette zone. On distingue deux zones :
 - o la zone 3 a, où les teneurs relatives en alumine et oxyde de fer augmentent (intervalle de profondeur 550 μm -1000 μm), la teneur en CaO décroît tout en restant supérieure à 12-13 %)
 - o la zone 3 b (intervalle de profondeur 0-550 μm) où la teneur en alumine reste stable puis décroît jusqu'à 2,5 % à 200 μm de la surface, et les teneurs en oxydes de calcium et de fer décroissent régulièrement jusqu'à zéro en surface de l'échantillon.

1.1.1.2 Composition minéralogique de la matrice cimentaire

Cas d'une digestion anaérobie normale

La Figure IV-6 montre les résultats des analyses minéralogiques par diffraction des rayons X (DRX) de la pâte de ciment CEM I après 5 semaines d'immersion dans le biodéchet en digestion anaérobie. Ces analyses présentent les phases cristallines détectées dans les zones précédemment définies dans la profondeur de la pâte de ciment.

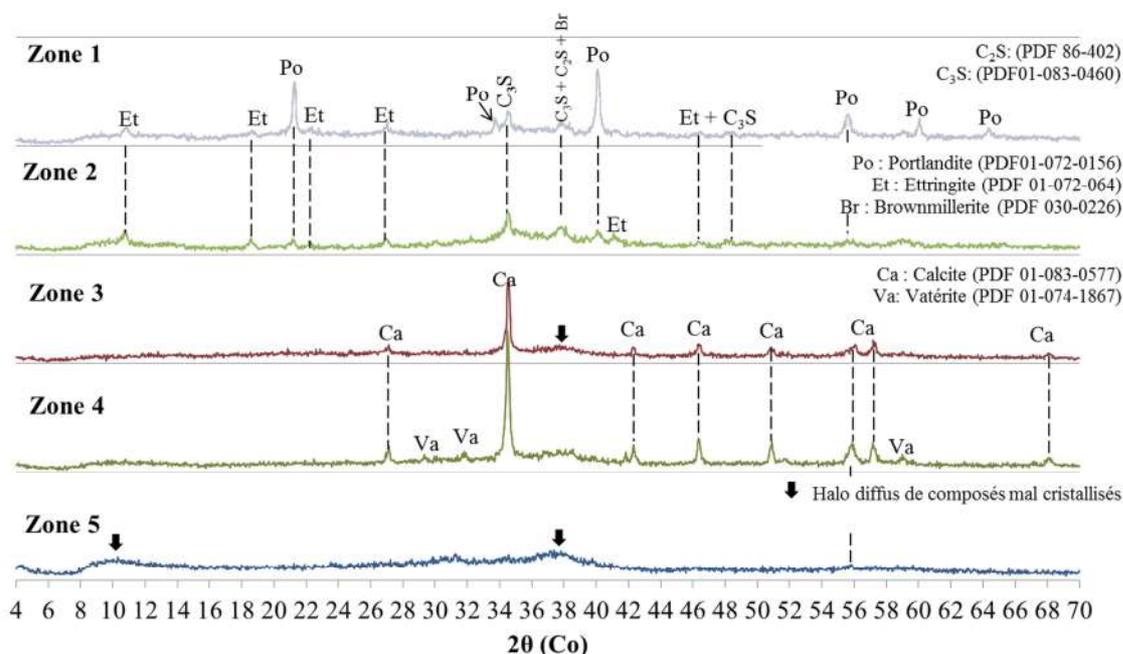


Figure IV-6 : Analyses minéralogiques par DRX dans la profondeur d'une pâte de CEM I après 5 semaines d'exposition dans le biodéchet en cours de digestion anaérobie

La zone 1 est composée des phases cristallines couramment retrouvées dans les matrices de ciment Portland ordinaire : phases anhydres de C_2S , C_3S et brownmillerite (C_4AF) et phases hydratées portlandite et ettringite. Les C-S-H sont des hydrates faiblement cristallisés, leur présence est détectée en DRX par le halo centré sur la distance réticulaire de 3,04 Å (2θ de 36°).

Dans la zone 2, les pics de portlandite sont considérablement diminués (pic 21°), voire, ont disparu. Le halo de C-S-H est toujours visible. Une légère intensification des pics d'ettringite est détectée par rapport à la zone 1. L'ettringite, de formule chimique $C_3A \cdot 3\bar{C}\bar{S}H_{32}$, contient du soufre. Ainsi, l'intensification de ces pics est corrélée avec l'augmentation de la teneur en soufre détectée par les analyses chimiques en microsonde électronique dans la portion hydratée du matériau. Les pics des anhydres C_2S et C_3S quant à eux sont encore présents.

La seule phase cristalline identifiée de la zone 3 est la calcite. La calcite est le polymorphe du carbonate calcium ($CaCO_3$) considéré comme le plus stable dans la littérature (Plummer et al., 1978). La cristallisation de la calcite dans cette zone correspond à l'augmentation de la teneur en CaO détectée dans la zone 3 par microsonde électronique. Un halo diffus centré sur 38° est également observé dans cette couche. Les anhydres de la matrice cimentaire ne sont plus détectés dans cette zone.

L'analyse minéralogique de la zone 4 est caractérisée par l'apparition de pics de vatérite. La vatérite est un polymorphe du carbonate de calcium ($CaCO_3$) qui est susceptible de se former lors de la carbonatation des C-S-H de faibles rapports CaO/SiO_2 (Garbev et al., 2007 ; Morandea et al., 2014).

Enfin, la zone 5 apparaît complètement amorphe. Des halos diffus centrés autour de 10° et de 38° témoignent de la présence de composés mal cristallisés.

Cas d'un défaut de la digestion anaérobie : l'acidose

La Figure IV-7 illustre les analyses minéralogiques réalisées dans la profondeur de la pâte de ciment qui a été exposée 6 semaines dans le biodéchet dont la digestion a dérivé en acidose. Les analyses minéralogiques des 3 zones définies précédemment par l'analyse chimique sont présentées de façon distincte dans cette figure.

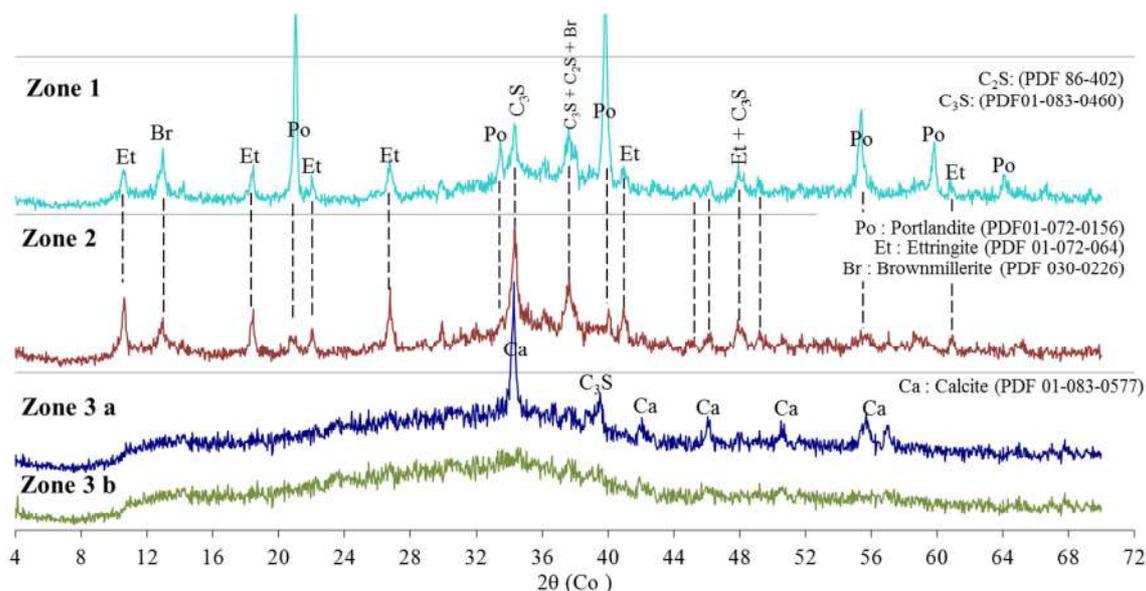


Figure IV-7 : Analyses minéralogiques par DRX dans la profondeur d'une pâte de CEM I après 6 semaines d'exposition dans le biodéchet en cours d'acidose en bioréacteur

La zone 1 est la zone saine où sont détectés les hydrates et les anhydres de la pâte de ciment CEM I. La zone 2 affiche une augmentation des pics d'ettringite par rapport à la zone 1. Cette zone se distingue également par l'absence ou la nette diminution des pics de la portlandite. La zone 3 est la zone directement exposée à la surface et est essentiellement amorphe. Au sein de cette zone, l'analyse des zones 3a et 3b (telles que définies sur la figure IV-5) montre que la zone 3a, plus en profondeur, montre des pics de calcite (CaCO₃) et la zone 3b directement à la surface de l'échantillon est complètement amorphe.

La Figure IV-8 présente un bilan synthétique des modifications chimiques et minéralogiques de la pâte de CEM I lorsqu'elle est exposée dans un réacteur sain ou un réacteur en défaut de digestion anaérobie. Plusieurs phénomènes ont pu être mis en évidence :

- la décalcification de la surface exposée de la matrice cimentaire.
- l'enrichissement en S dans la zone 2 corrélé à la précipitation d'ettringite
- la dissolution des hydrates et des anhydres en surface conduisant à une surface amorphe (gel Si-Al)
- la précipitation de CaCO₃ (calcite et/ou de vaterite) en profondeur (digestion anaérobie saine) et en surface (acidose)
- l'enrichissement en P dans les zones 4 et 5 (digestion anaérobie saine)

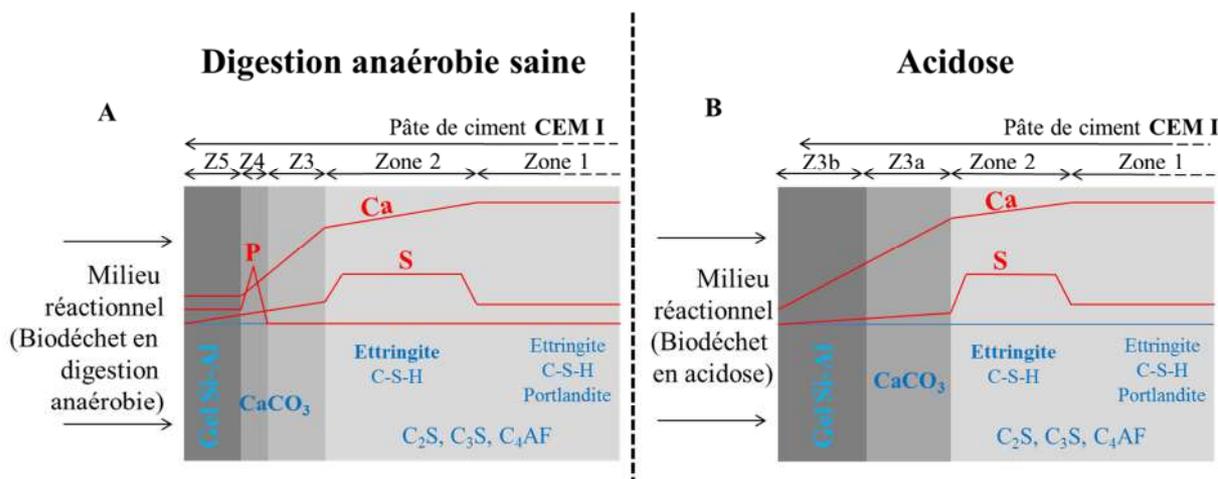


Figure IV-8 : Bilan schématique des modifications chimiques et minéralogiques des pâtes de CEM I au cours de la digestion anaérobie saine (A) et au cours de l'acidose (B)

1.1.2 CEM III

Les pâtes de CEM III ont été exposées au biodéchet en cours de digestion anaérobie normale. Le ciment utilisé ici est un CEM III/C composé à 82 % en laitiers de haut-fourneau.

1.1.2.1 Observation microscopique et composition chimique de la matrice cimentaire

La Figure IV-9 présente des observations au MEB en mode électrons rétrodiffusés de la section transversale de la périphérie de la matrice cimentaire de CEM III après une immersion de 24 semaines (5 cycles de digestion). Différentes zones ont été mises en évidence notamment par les analyses chimiques (EDS).

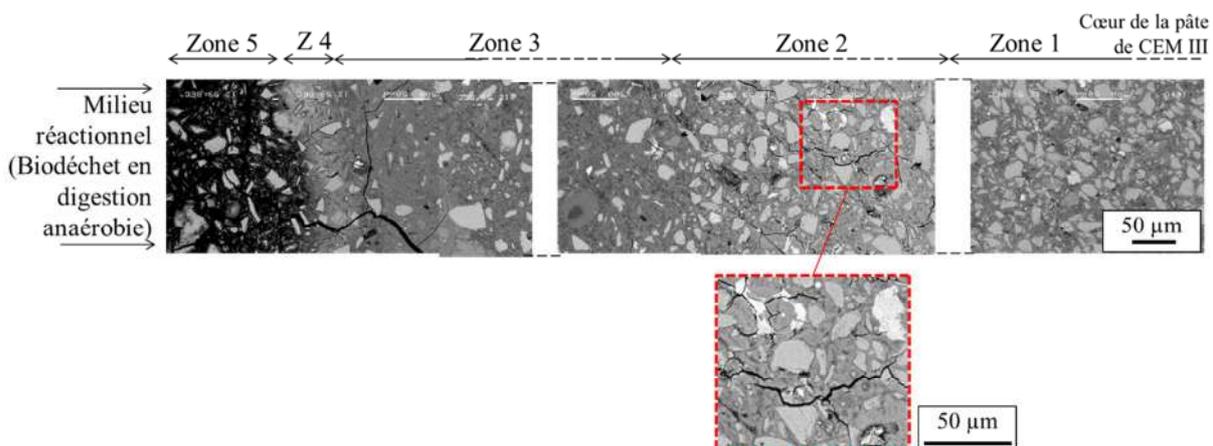


Figure IV-9 : Observation au MEB (mode électrons rétrodiffusés) de la pâte de ciment CEM III après 24 semaines d'exposition dans un biodéchet en cours de digestion anaérobie

L'évolution de la densité atomique de la portion hydratée de la pâte de CEM III est globalement similaire à celle de la pâte de CEM I (§ 1.1.1.1). La portion hydratée de la pâte de CEM III paraît moins dense à l'approche de la surface qui a été exposée au milieu réactionnel. Seule la zone 4 n'est pas concernée par cette évolution, car elle montre un signal plus intense que la zone 3 située plus en profondeur. La portion hydratée de la zone 5 affiche un contraste important par rapport aux autres zones.

L'observation des phases anhydres montre également une évolution similaire à ce qui a été observé pour la pâte de CEM I. La zone saine (zone 1) se caractérise par une importante concentration en anhydres résiduels. Ensuite, la concentration en anhydres résiduels tend à diminuer à l'approche de la surface exposée au milieu réactionnel. La zone 2 montre une densité de phases anhydres plus faible que celle de la zone 1. Enfin, les zones 3, 4 et 5 montrent une nette diminution de la concentration en anhydres. Contrairement à la pâte de CEM I, on distingue tout de même encore la présence de phases anhydres après 24 semaines d'exposition dans les 3 zones les plus exposées au milieu réactionnel.

L'imagerie MEB met aussi en évidence la présence d'une microfissuration intense dans la zone 2 (aucune fissuration n'avait été observée sur l'échantillon avant immersion). Des analyses chimiques au droit des microfissures ont révélé une importante quantité de soufre ($23,86 \% \pm 7,14$) en comparaison de celle détectée dans la pâte adjacente ($6,92 \% \pm 2,18 \%$).

La Figure IV-10 présente l'évolution de la composition chimique de la pâte de ciment CEM III analysée par microsonde électronique en fonction de la distance par rapport à la surface après 10 semaines d'immersion dans le biodéchet en digestion anaérobie (2 cycles de digestion).

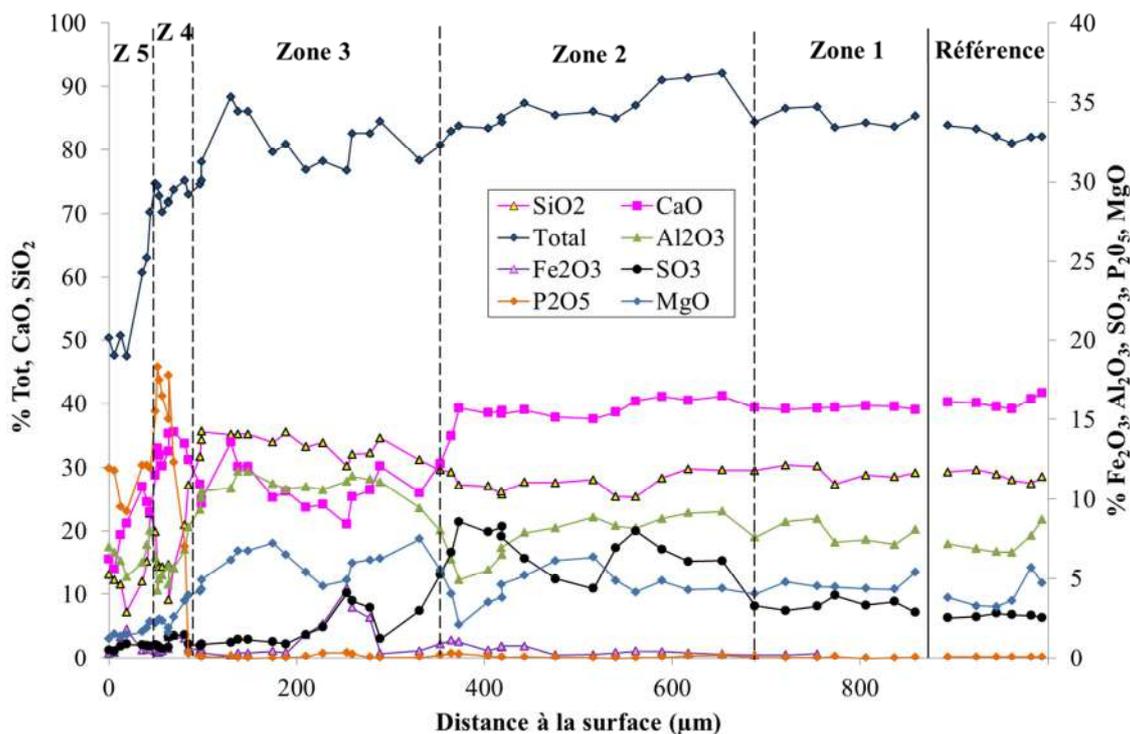


Figure IV-10 : Composition en CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , SO_3 , P_2O_5 , MgO , P_2O_5 et oxydes totaux en fonction de la distance à la surface d'une pâte de CEM III immergée pendant 10 semaines dans le biodéchet en digestion anaérobie et d'un échantillon témoin (analyse par microsonde électronique).

Différentes zones ont été mises en évidence. Depuis l'intérieur de l'échantillon, vers la surface en contact avec le biodéchet :

- La zone 1 a une portion hydratée de composition chimique majoritairement composée de calcium et de silicium, et minoritairement d'aluminium, de soufre et d'aluminium. Cette composition chimique est représentée respectivement par les teneurs en oxydes de calcium, de silicium, d'aluminium, de magnésium et de soufre suivants : 40 % de CaO , 25 % de SiO_2 , 8-9 % d' Al_2O_3 ; 5 % de MgO et 3 % de SO_3 . Les teneurs totales en oxydes sont similaires à celles du témoin.
- La zone 2, dont l'épaisseur est d'environ 300 μm , montre un enrichissement en soufre avec une teneur allant de 3 à 10 % au maximum avant de décroître à une teneur relative équivalente à celle de la zone saine. Les quantités des autres oxydes restent constantes.
- La zone 3, dont l'épaisseur est d'environ 250 μm , est légèrement décalcifiée par rapport à la zone 2. La teneur en CaO (< 30 %) devient inférieure à la teneur en silice (> 30 %). La teneur relative en alumine augmente et devient supérieure à 10 %. La teneur en soufre diminue

progressivement et tend vers zéro dans la partie la plus proche de la zone 4. Enfin, la teneur en MgO oscille entre 5 % à 7 %.

- La zone 4, dont l'épaisseur est d'environ 50 μm , est majoritairement constituée de phosphore et de calcium. La teneur en CaO se stabilise à un pourcentage entre 30 et 35 % et redevient majoritaire devant la teneur en silice, qui diminue et atteint 15 % dans cette zone. Cette zone est enrichie en phosphore avec un teneur en P_2O_5 atteignant 15 % au maximum. Les teneurs en MgO et d'alumine diminuent respectivement jusqu'à 2 % et 5 %.
- La zone 5, dont l'épaisseur est d'environ 50 μm , est aussi une zone décalcifiée avec la teneur en CaO qui diminue de 30 % à 15 %. La teneur en P_2O_5 se stabilise à 10 %. Les teneurs en alumine et de silice sont respectivement d'environ 5 % et d'environ 10 %. La quantité totale d'oxydes analysés diminue pour atteindre 50 %.

1.1.2.2 Composition minéralogique de la matrice cimentaire

Les analyses minéralogiques réalisées pour les zones 1 à 5 dans la profondeur de la pâte de CEM III après son exposition pendant 24 semaines dans le biodéchet en cours de digestion anaérobie sont présentées dans la Figure IV-11.

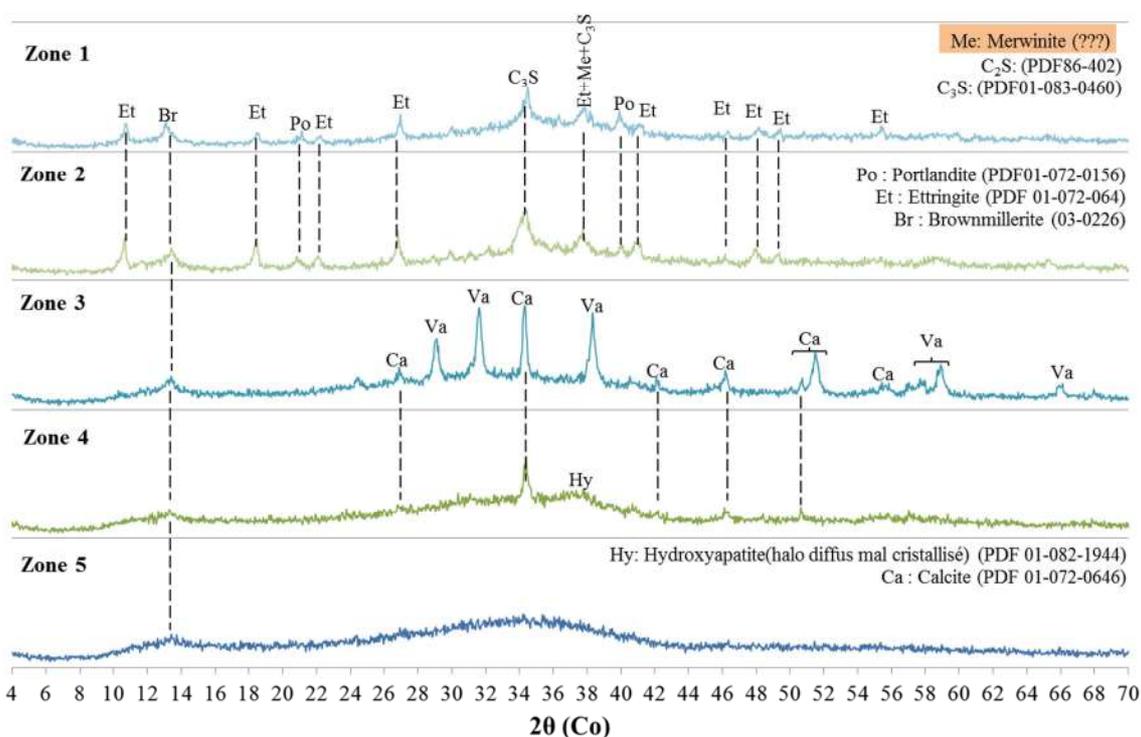


Figure IV-11 : Analyses minéralogiques dans la profondeur d'une pâte de CEM III après 24 semaines d'exposition dans le biodéchet en cours de digestion anaérobie en bioréacteur

Chapitre IV : Biodétérioration des matériaux cimentaires exposés à la digestion anaérobie en condition de laboratoire

La zone 1 (zone saine) est principalement composée des phases hydratées (ettringite et portlandite) et anhydres du clinker (C_3S , C_2S , brownmillerite). La merwinite anhydre est aussi détectée. Cette phase contient du Mg et sa formule cimentaire est C_3MS_2 (formule chimique $Ca_3Mg(SiO_4)_2$). Les C-S-H sont des hydrates mal cristallisés, ils sont détectés par le halo centré sur la distance réticulaire de 3,04 Å (2θ de 36°).

L'analyse minéralogique de la zone 2 met en évidence une augmentation de l'intensité des pics d'ettringite par rapport à ceux de la zone 1. Cette intensification est corrélée à l'augmentation de la quantité de soufre dans cette zone mise en évidence par les analyses chimiques. Les fissurations observées en imagerie MEB correspondent probablement à des fissurations liées à la précipitation d'ettringite secondaire (Colleparidi, 2003).

L'analyse minéralogique de la zone 3 se distingue de celles des zones précédentes par la précipitation de deux polymorphes du carbonate de calcium : la vatérite et la calcite. La brownmillerite est également encore présente.

La zone 4 affiche entre autres des pics de calcite moins intenses que dans la zone 3. Cette zone apparaît principalement amorphe.

La zone 5 est principalement amorphe.

La Figure IV-11 donne une représentation schématique du bilan des modifications chimiques et minéralogiques de la pâte de CEM III induites par l'exposition au biodéchet en digesteur anaérobie sain. Plusieurs phénomènes ont pu être mis en évidence :

- la décalcification de la surface exposée de la matrice cimentaire
- l'enrichissement en S dans la zone 2 corrélé à la précipitation d'ettringite délétère (microfissurations)
- la dissolution des anhydres et des hydrates en surface conduisant à la surface amorphe en périphérie (gel Si-Al)
- la précipitation de $CaCO_3$ (calcite et/ou de vatérite) en profondeur (digestion anaérobie)
- l'enrichissement en P dans les zones 4 et 5

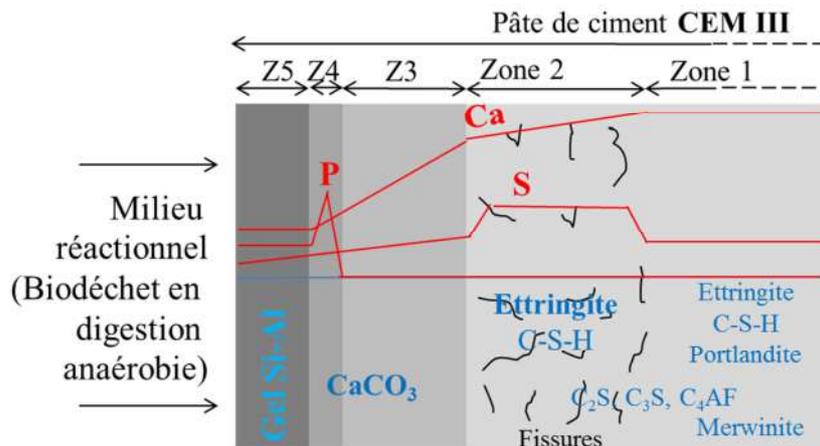


Figure IV-12 : Bilan schématique des modifications chimiques et minéralogiques des pâtes de CEM III après 24 semaines d'exposition à la digestion anaérobie saine

Les mécanismes de détérioration après une exposition dans le biodéchet en digestion anaérobie sont relativement semblables à ceux des pâtes CEM I. En revanche, la précipitation d'ettringite dans la pâte de CEM III a entraîné la microfissuration du matériau. Aucune microfissuration de la pâte de CEM I n'a été détectée aux échéances analysées.

1.1.3 Ciment alumineux

Les pâtes de ciments alumineux ont été exposées au biodéchet en cours de digestion anaérobie normale. Les ciments alumineux se distinguent par leur teneur importante en aluminium, équivalente à celle du calcium (chapitre 1, § 1.1). Les CAC montrent également des performances intéressantes en termes de résistance vis-à-vis des attaques des acides organiques (Bertron et al. 2004 et Larreur-Cayol et al. 2011 b).

1.1.3.1 Observation microscopique et analyse de la composition chimique de la matrice cimentaire

La Figure IV-13 présente une observation microscopique acquise au MEB en mode électrons rétrodiffusés de la section transversale de la périphérie de la matrice cimentaire de CAC après 24 semaines d'immersion dans un bioréacteur de digestion anaérobie.

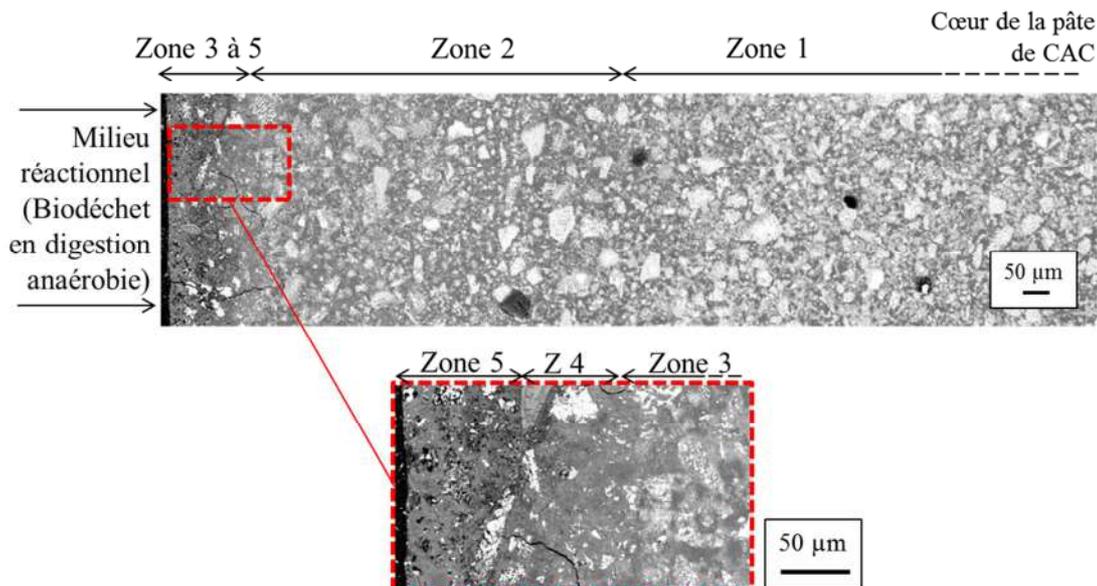


Figure IV-13 : Observation au MEB (mode électrons rétrodiffusés) de la pâte de ciment CAC après 24 semaines d'exposition dans un biodéchet en cours de digestion anaérobie

Contrairement aux pâtes de CEM I et de CEM III, l'observation de la portion hydratée périphérique de la pâte de CAC ne montre pas de variation de densité majeure. La zone 5, en contact avec le biodéchet, apparaît cependant plus poreuse que les autres zones situées plus en profondeur (zone 3 et 4), mais l'amplitude du phénomène est modérée.

L'observation des phases anhydres montre un léger appauvrissement en anhydres à l'approche de la surface. La zone saine est très concentrée en anhydres. On rappelle que la pâte de CEM I montrait après seulement 5 semaines d'exposition des zones 3 à 5 dénuées de phases anhydres (§ 1.1.1.1). Ici, des phases anhydres dans les zones les plus périphériques (3, 4 et 5) sont observables, et cela après 24 semaines d'exposition dans le biodéchet.

L'analyse chimique par microsonde électronique depuis la surface vers le cœur de la pâte de ciment CAC après seulement 5 semaines d'exposition est présentée dans la Figure IV-14. La zonation établie après 24 semaines en imagerie MEB est d'ores et déjà visible après 5 semaines, comme le rapporte la zonation effectuée sur la Figure IV-14 depuis le cœur de l'échantillon vers la surface :

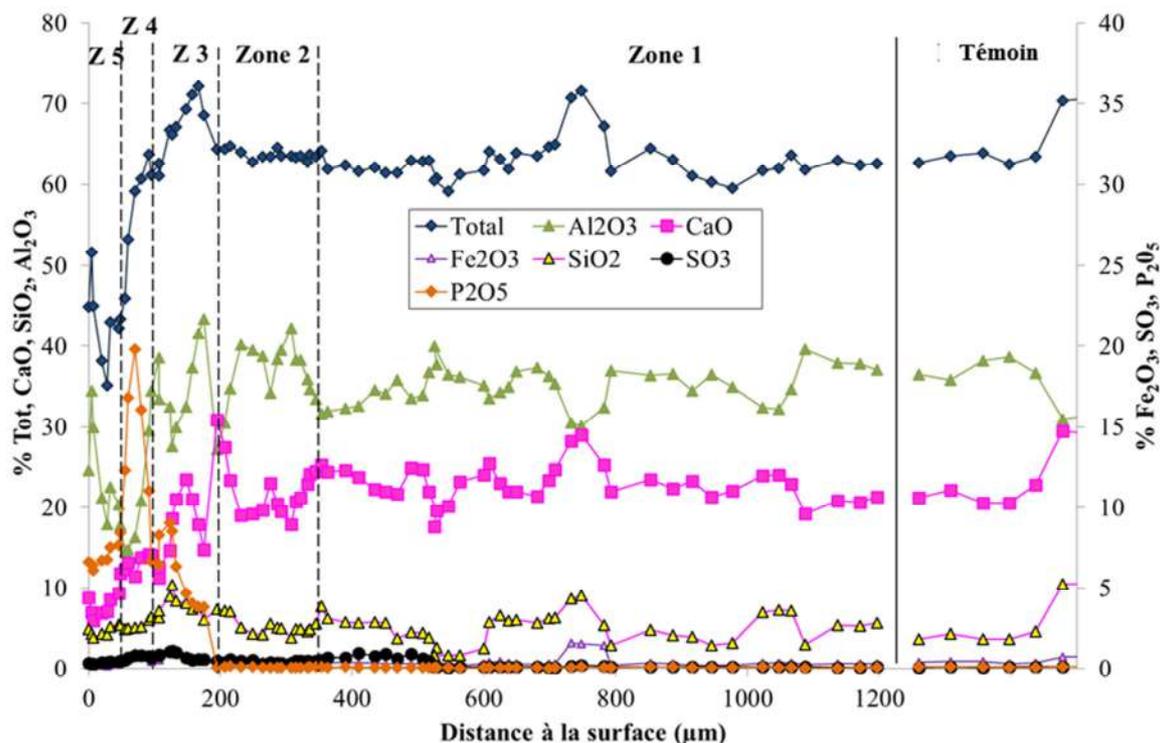


Figure IV-14 : Composition en CaO, SiO₂, Al₂O₃, SO₃, P₂O₅ et oxydes totaux en fonction de la distance à la surface d'une pâte de CAC immergée pendant 5 semaines dans le biodéchet en digestion anaérobie et d'un échantillon témoin (analyse par microsonde électronique)

- La portion hydratée de la zone 1 est similaire au témoin, et est principalement composée d'aluminium et de calcium, et contient de faibles quantités de silicium. La composition chimique moyenne en oxydes majeurs de la portion hydratée de la pâte de CAC en zone 1 est la suivante : 35 % d'Al₂O₃, de 25 % CaO et 2-3 % de SiO₂.
- La zone 2, dont l'épaisseur est d'environ 150 µm, est légèrement décalcifiée. En conséquence, la teneur en alumine augmente de 35 à 40 % dans cette zone.
- La décalcification se poursuit dans la zone 3 (épaisse de 100 µm), la teneur relative en CaO tend à diminuer de 30 à 10 %. Cette zone est le lieu de l'amorçage d'un enrichissement en phosphore.
- La zone 4, dont l'épaisseur est d'environ 50 µm, est caractérisée par un enrichissement important en phosphore (teneur en P₂O₅ allant jusqu'à 20 %). Les teneurs en oxydes de phosphore et de calcium sont équivalentes (autour de 15 %). La teneur en alumine, quant à elle, diminue fortement dans cette zone, elle passe de 35 à 15 %. Plus globalement, le pourcentage total d'oxydes analysés chute de 60 à 45 % dans la zone 4.

- La zone 5, d'épaisseur équivalente à la zone 4, est très décalcifiée (10 % de CaO). La teneur en P_2O_5 chute à 5 %. En conséquence, la teneur en aluminium augmente à nouveau dans cette zone. Le teneur globale en oxydes présents initialement dans le matériau est finalement d'environ 40 % à la surface au lieu de 60 % au cœur du matériau.

1.1.3.2 Composition minéralogique

Les analyses minéralogiques réalisées dans la profondeur de la pâte CAC après 5 semaines dans le biodéchet en bioréacteur sont présentées dans la Figure IV-15.

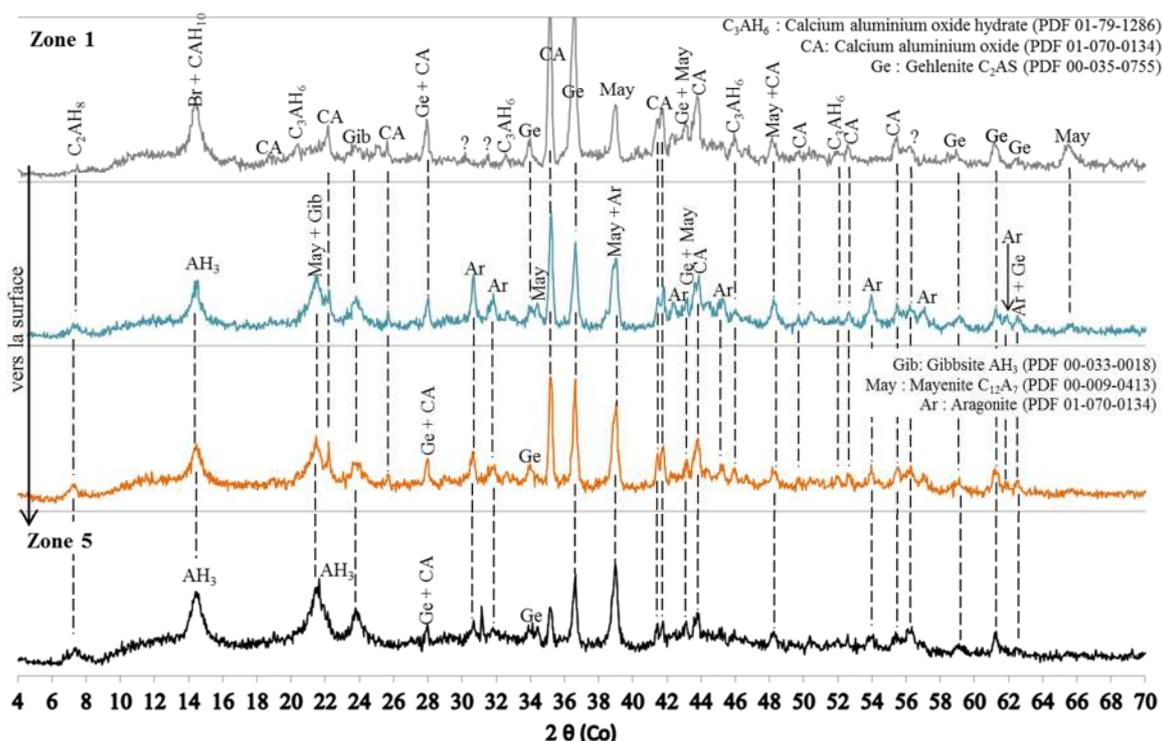


Figure IV-15 : Analyses minéralogiques dans la profondeur du CAC après 5 semaines d'exposition dans le biodéchet en cours de digestion anaérobie en bioréacteur

L'analyse minéralogique de la zone 1 montre la présence de phases cristallines anhydres (oxydes d'aluminium (CA), mayenite, brownmillerite, gehlenite) et également hydratées (C_3AH_6 , gibbsite (AH_3) et C_2AH_8 (hydrate métastable)) des ciments alumineux.

Les analyses minéralogiques des différentes zones entre le cœur et la surface montrent la présence des mêmes phases anhydres et hydratées que dans la zone 1. Cependant, les pics des phases anhydres, CA et gehlenite, sont moins intenses à l'approche de la surface. Il en est de même pour la

phase hydratée C_3AH_6 . En revanche, les pics d' AH_3 (gibbsite) dotés d'une large base s'intensifient à l'approche de la surface. Cette large base traduit le caractère mal cristallisé de la phase AH_3 .

La présence d'un nouveau polymorphe de carbonate de calcium ($CaCO_3$), l'aragonite, est détectée en profondeur et à la surface de l'échantillon. Les pics d'aragonite les plus intenses sont détectés dans la profondeur de l'échantillon. Ils s'atténuent à l'approche de la surface.

Le pic de brownmillerite (14°) est quant à lui très intense, mais sa base est également large ce qui met en évidence son caractère mal cristallisé à la surface du matériau. Des pics de wollastonite (CS ou $CaSiO_3$) sont également détectés en surface. Cette phase se forme à partir de carbonate de calcium ($CaCO_3$) et de silice (SiO_2) selon l'équation II-1.



La formation de wollastonite a pu avoir lieu à partir de l'aragonite ($CaCO_3$) et de la silice mise en solution à partir de la dissolution de la gehlenite en surface.

La Figure IV-16 dresse un bilan des modifications chimiques et minéralogiques de la pâte de CAC qui a été mise au contact de biodéchets en cours de digestion anaérobie. Voici la synthèse des phénomènes qui ont pu être identifiés :

- La décalcification de la surface exposée de la matrice cimentaire.
- La dissolution des hydrates et des anhydres en surface.
- Une zone périphérique qui conserve une densité élevée,
- La précipitation de $CaCO_3$ (sous forme d'aragonite) en profondeur.
- L'enrichissement en phosphore dans les zones 3 à 5.

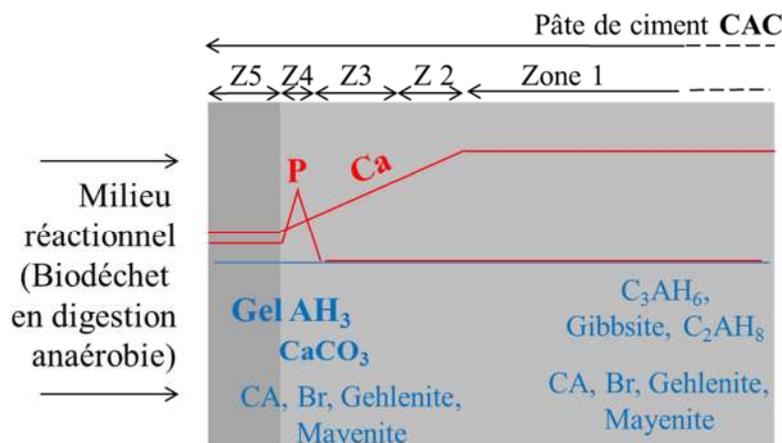


Figure IV-16 : Bilan schématique des modifications chimiques et minéralogiques des pâtes de CAC au cours de la digestion anaérobie saine

Comme pour les pâtes des autres ciments commerciaux, la décalcification, la précipitation de carbonate de calcium et l'enrichissement en phosphore ont été mis en évidence. Contrairement aux précédentes pâtes de ciment testées, la surface de la pâte de CAC n'est pas complètement amorphe.

1.2 SOLUTIONS ALTERNATIVES : LIANT INNOVANT ET TRAITEMENT CHIMIQUE SURFACIQUE DE MATERIAU CIMENTAIRE ORDINAIRE

1.2.1 Liant alcali activé (AAM)

Le liant AAM a été exposé au biodéchet en digestion anaérobie normale pendant 10 semaines. Ce liant est composé de laitier de haut-fourneau (91 %) et d'un activateur (9%). L'AAM ne contient pas de clinker Portland. Ce liant a été choisi pour étudier le comportement spécifique des laitiers de haut-fourneau dans nos milieux biologiques.

1.2.1.1 Observation microscopique et composition chimique de la matrice cimentaire

La Figure IV-17 présente une imagerie MEB de la périphérie de la pâte d'AAM après 10 semaines dans le biodéchet en bioréacteur.

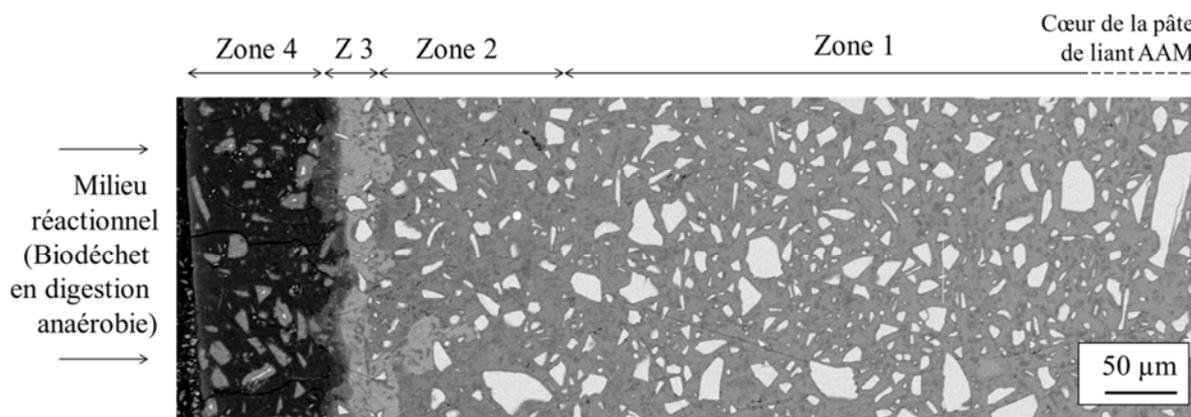


Figure IV-17 : Observation au MEB (mode électrons rétrodiffusés) de la pâte d'AAM après 10 semaines d'exposition dans un biodéchet en cours de digestion anaérobie.

On distingue une nouvelle fois une variation de la densité atomique moyenne de la portion hydratée de la matrice à l'approche de la surface. Les zones les plus en profondeur (zone 1 et 2) ont une densité atomique plus importante que la zone située en périphérie (zone 4). La zone 3 fait office d'exception en ayant une densité atomique plus forte que les zones 1 et 2. La zone 4, à l'instar des échantillons de ciment commerciaux (CEM I et CEM III), affiche également une densité très faible comparée à celle des autres zones identifiées sur l'image.

La quantité d'anhydres s'appauvrit à l'approche de la surface. À l'instar des pâtes de CEM III et de CAC, ces phases anhydres sont présentes dans les zones les plus proches du milieu réactionnel (zone 3 et 4). Ici, les phases anhydres de la zone 4 se distinguent de celles des zones plus profondes (zone 1 et 2) par leur densité apparente plus faible. Le liant AAM est composé uniquement de laitier présentant une composition globalement homogène. Il est alors possible de suivre l'évolution de la composition des grains de laitier en fonction de la profondeur dans la matrice cimentaire. On observe donc ici une modification de la composition des grains anhydres du laitier dans la zone 4 si on se réfère à la composition du témoin dans les zones 1 et 2. Des analyses chimiques réalisées par des pointés EDS sur ces anhydres dans la pâte sont présentés dans le Tableau IV-2.

Tableau IV-2 : Compositions moyennes, en pourcentage d'oxydes, des anhydres dans les zones définies dans la pâte d'AAM.

Zone	Zone 4 (gris)	Zone 2 (blanc)	Zone 1 (blanc)	Grains de laitiers anhydres sains (données fournisseur)
CaO	1,47 ± 0,71	43,02 ± 0,82	42,73 ± 3,31	42,00
Al ₂ O ₃	18,33 ± 0,40	9,80 ± 0,22	11,32 ± 0,52	10,65
SiO ₂	69,09 ± 1,54	38,12 ± 0,79	36,22 ± 2,27	37,95
SO ₄	0,06 ± 0,09	1,51 ± 0,27	1,31 ± 0,24	1,77
MgO	1,06 ± 0,28	6,66 ± 0,30	6,96 ± 0,68	6,95

D'après le Tableau IV-2, les analyses des anhydres des zones 1 et 2 sont similaires aux données du fournisseur. En revanche, ceux de la zone 4 ont une teneur en calcium bien inférieure à ceux de la zone 1 et 2 (teneur en CaO de 1 % contre 42 %). On voit également un appauvrissement de la quantité de magnésium dans ces anhydres (teneur en MgO de 1 % contre 6 %). Les anhydres de la pâte d'AAM ont donc été quasi totalement décalcifiés en zone 4. Une dissolution sélective du calcium traduit un phénomène d'attaque par décalcification et non par dissolution congruente en milieu aqueux.

La Figure IV-18 présente l'évolution de la composition chimique analysée par microsonde électronique en fonction de la distance à la surface de la pâte de liant AAM après 10 semaines d'immersion au biodéchet en digestion anaérobie (2 cycles de digestion).

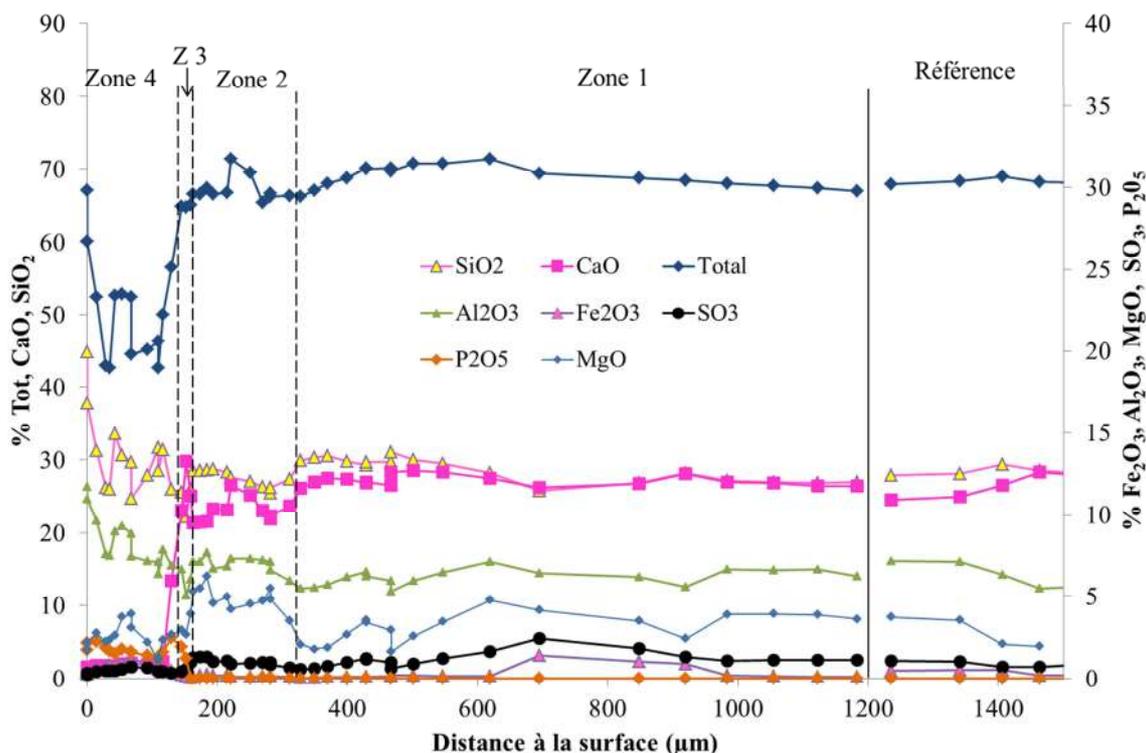


Figure IV-18 : Composition en CaO, SiO₂, Al₂O₃, SO₃, MgO, P₂O₅ et oxydes totaux en fonction de la distance à la surface d'une pâte de AAM immergée pendant 10 semaines dans le biodéchet en digestion anaérobie et d'un échantillon témoin (analyse par microsonde électronique)

L'interprétation de l'analyse chimique réalisée depuis la périphérie de la pâte d'AAM suggère une zonation chimique qui peut être décrite comme suit :

- La portion hydratée de la zone 1 présente une composition chimique similaire à celle de l'échantillon témoin. Les teneurs en CaO et en SiO₂ sont équivalentes (autour de 25-30 %). D'après ces analyses, la portion hydratée de la matrice alcali activé présente donc un rapport C/S (CaO/SiO₂) voisin de 1. Ces mesures sont en accord avec ce qui est rapporté dans la littérature. En effet, les phases hydratées des liants alcali activé sont principalement des C-S-H avec un rapport C/S de 1 (Shi et al., 2006). Les teneurs en alumine et en MgO sont respectivement autour de 5 % et 3 %. La part totale d'oxydes analysés est de 70 %.
- L'amorçage d'une décalcification (CaO de 25 à 21 %) est détecté en zone 2 dont l'épaisseur est d'environ 150 µm. L'augmentation des teneurs en alumine (de 5 à 8 %) et en MgO (de 3 à 5 %) est également observée.
- La zone 3, dont l'épaisseur est de quelques dizaines de µm, montre une légère augmentation des teneurs en CaO (de 20 à 30 %) et en P₂O₅ (de 0 à 5 %). La teneur en MgO diminue à nouveau jusqu'à 2 %.

- Enfin, la zone 4, dont l'épaisseur est d'environ 160 μm , située la plus en surface, se distingue par une importante décalcification (CaO résiduel 1-2 %). La teneur en P_2O_5 se stabilise à 2 %. L'aluminium et le silicium sont les éléments encore présents dans cette dernière zone. La part de P_2O_5 est constante à 2 %. La teneur en MgO est similaire à celle de la zone saine. Le pourcentage total d'oxyde chute brutalement de 70 à 40 %.

1.2.1.2 Composition minéralogique

Les analyses minéralogiques réalisées successivement dans la profondeur d'une pâte d'AAM à la suite de 10 semaines dans un biodéchet en cours de digestion anaérobie sont présentées dans la Figure IV-19.

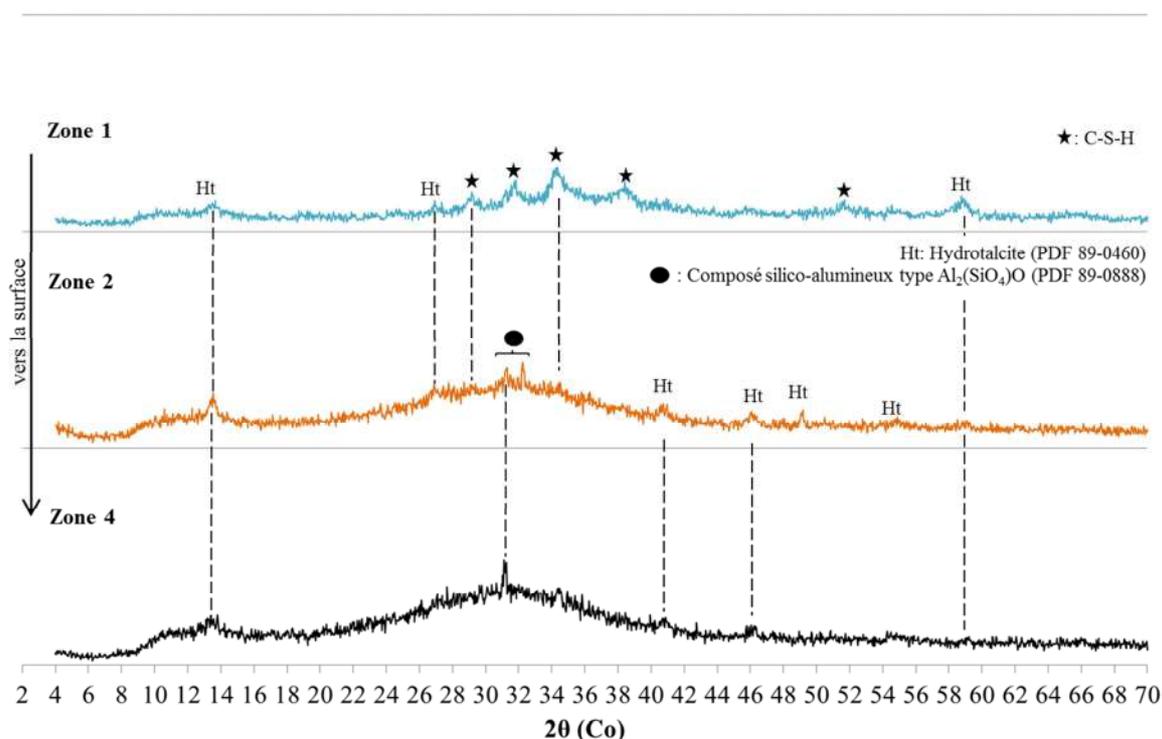


Figure IV-19 : Analyses minéralogiques dans la profondeur d'une pâte d'AAM après 10 semaines d'exposition dans le biodéchet en cours de digestion anaérobie en bioréacteur

Comme dit précédemment, les laitiers alcali activés forment principalement des C-S-H (Shi et al., 2006). L'analyse minéralogique de la zone saine (zone 1) confirme principalement la présence de C-S-H. Cette analyse montre également de l'hydrotalcite (Ht). L'hydrotalcite est un hydrate de la famille des AFm contenant du magnésium dont la formule chimique est $\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$. Cette phase est principalement retrouvée lors de l'activation par NaOH (Shi et al., 2006; Provis and van Deventer,

2013). L'analyse de la zone 2 montre une intensification des pics de Ht déjà présents sur le diagramme DRX de la zone 1 avec la détection d'autres pics d'Ht. L'intensification des pics d'Ht dans la zone 2 est corrélée avec l'augmentation de la teneur en MgO dans cette zone 2 détectée dans les analyses chimiques par microsonde. En effet, cette phase est produite à partir de laitier de haut-fourneau apportant suffisamment de magnésium (Provis and van Deventer, 2013). Les zones 2 et 4 sont principalement amorphes avec un halo diffus centré sur 31°. Quelques pics diffus d'Ht sont détectés à la surface du matériau. La zone 3, très fine, n'a pas été détectée aux analyses.

Le bilan des modifications chimiques et minéralogiques de la pâte d'AAM exposée au biodéchet en digestion anaérobie est présenté dans la Figure IV-20. Les phénomènes suivants ont été mis en évidence :

- La décalcification des phases hydratées et anhydres de la surface exposée de la matrice cimentaire.
- La dissolution des hydrates et des anhydres en surface.
- L'enrichissement en phosphore dans la zones 4.

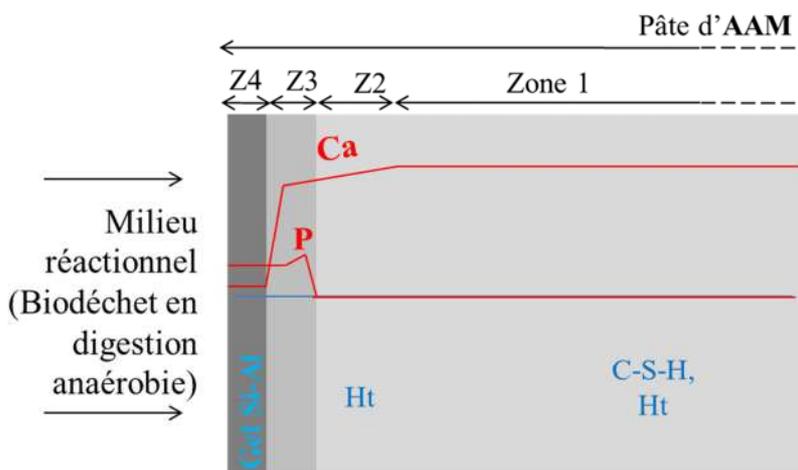


Figure IV-20 : Bilan schématique des modifications chimiques et minéralogiques des pâtes d'AAM au cours de la digestion anaérobie saine

Une fois de plus, on retrouve les mécanismes de décalcification et d'enrichissement en P en périphérie de l'échantillon pour les pâtes de liant AAM.

1.2.2 Traitement chimique surfacique d'une pâte de ciment ordinaire (CEM I) à l'acide oxalique

Les pâtes de ciment CEM I ont été traitées grâce à une solution d'acide oxalique ($C_{\text{acide oxalique}} = 0,28 \text{ M}$, $\text{pH} = 0,85$) par immersion pendant 7 jours. Cette phase d'immersion produit un sel d'oxalate de calcium par réaction de l'acide oxalique avec la portlandite. Celui-ci se forme sur une couche périphérique d'épaisseur 100 à 200 micromètres, et colmate localement la porosité (Larreur-Cayol et al. 2011). Ces échantillons traités ont été ensuite immergés dans le biodéchet en digestion anaérobie normale. L'imagerie MEB est similaire à celui CEM I non traité (§ 1.1.1.1).

La Figure IV-21 présente la composition chimique analysée par microsonde électronique de la pâte de ciment CEM I-Ox traité à l'acide oxalique après 5 semaines dans la phase liquide du bioréacteur. Dans le chapitre précédent, les observations au MEB (mode électrons secondaires, i.e. mode « topographique ») de la surface de la pâte de CEM I-Ox avaient montré une surface de pâte de CEM I-Ox recouverte d'oxalate de calcium (absence de biofilm malgré les 5 semaines d'immersion).

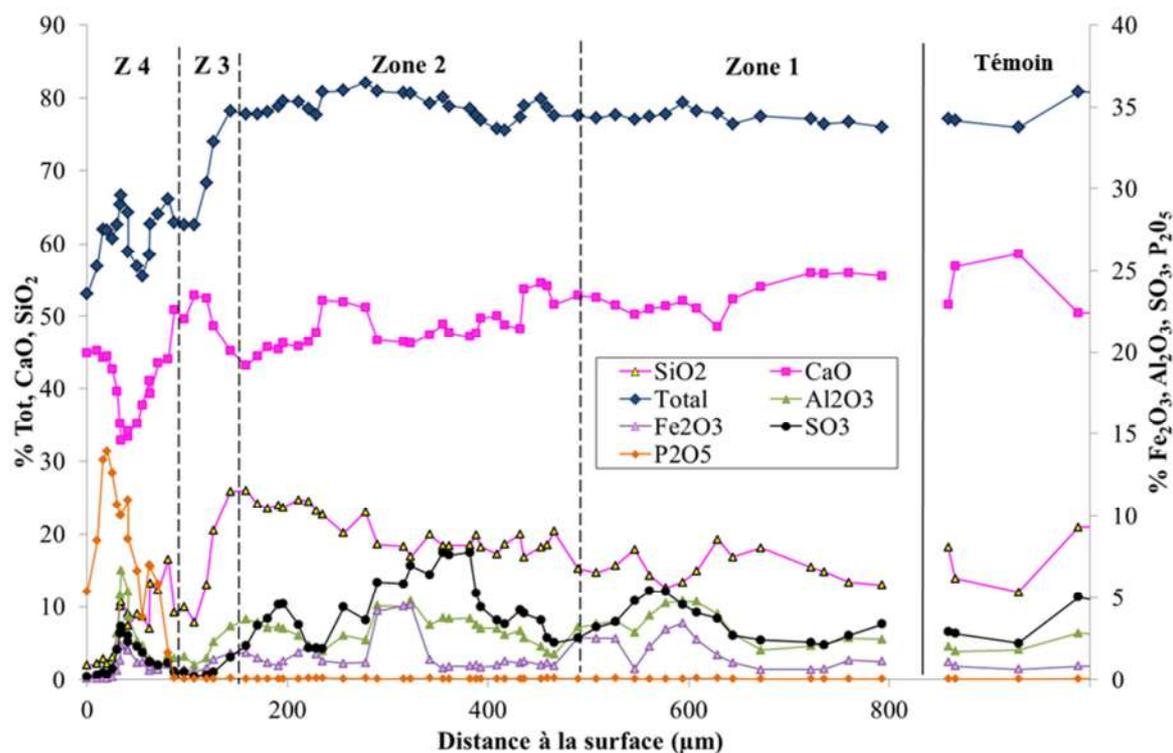


Figure IV-21 : Composition en CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , SO_3 , P_2O_5 et oxydes totaux en fonction de la distance à la surface d'une pâte de CEM I-Ox immergée pendant 5 semaines dans le biodéchet en digestion anaérobie et d'un échantillon témoin (analyse par microsonde électronique)

De la même manière que pour les précédents échantillons, la pâte de CEM I traitée à l'acide oxalique a été analysée chimiquement dans sa profondeur après 5 semaines d'exposition. A la lumière des analyses, nous ne distinguons que 4 zones pour la périphérie de l'échantillon traité contrairement à l'échantillon non traité qui en distinguait une 5^e complètement décalcifiée, en périphérie. Ces zones ont les compositions chimiques suivantes :

- La zone 1 est la zone saine principalement composée de calcium.
- La zone 2, d'épaisseur 500 μm , est caractérisée par une légère décalcification. La quantité de CaO baisse de 50 à 45 %. Une augmentation de la quantité d'oxyde de soufre de 2 à plus de 5 % est également visible dans cette zone.
- La zone 3 fait une dizaine de μm d'épaisseur (zone 3) et est principalement composée de calcium. En conséquence, la quantité de silice chute de 25 à moins de 10 % dans cette zone.
- Finalement, la zone 4, dont l'épaisseur est de 100 μm , affiche une quantité importante de phosphate P_2O_5 . La quantité de CaO a légèrement diminué, mais reste tout de même autour de 40 %. Cette teneur en CaO est vraisemblablement associée à l'analyse du sel d'oxalate de calcium préservé à cette échéance (CaC_2O_4).

Les analyses chimiques des zones 2 à 4 de compositions différentes de la zone saine montrent les mêmes tendances que celles de l'échantillon non traité (§ 1.1.1.1). La zone 2 amorce la décalcification tout en montrant un enrichissement en soufre. L'analyse de la zone 3 affiche principalement du calcium. La zone 4 est enrichie en phosphore. Après 5 semaines d'exposition, aucune zone n'est complètement décalcifiée dans l'échantillon traité contrairement à un échantillon non traité. La présence d'oxalate de calcium en surface de l'échantillon semble donc avoir permis de limiter la décalcification.

Les zones mises en évidence par les analyses chimiques ont des compositions minéralogiques similaires à celles de la périphérie de la pâte de CEM I présentées au début de ce chapitre (§ 1.1.1.2). Une zone 2 enrichie en ettringite par rapport à la zone saine. La zone 3 présente de la calcite. La zone 4 présente une composition principalement amorphe.

2 CINETIQUES DE BIODETERIORATION DES PATES EN BIOREACTEUR EN DIGESTION ANAEROBIE

Des profondeurs dégradées ont été mises en évidence en se basant sur les analyses de la microstructure des pâtes de liant étudiées en fonction de la profondeur dans le matériau. Ces analyses

ont permis de mettre en évidence une zonation de la périphérie de l'échantillon. Ici, la Figure IV-22 regroupe les profondeurs mesurées jusqu'à la zone 2 et la zone 3 identifiées pour chaque pâte de ciment. Les profondeurs sont données après 5, 10 et 24 semaines d'immersion dans les bioréacteurs et donc après 1, 2 et 5 cycles de digestion anaérobie du biodéchet. En revanche, les profondeurs détériorées des pâtes de CEM I dans le biodéchet en digestion anaérobie défailtante (acidose) ont été mesurées à 6 et 12 semaines d'immersion. Les pâtes d'AAM quant à elles n'ont été analysées qu'à une seule échéance de 10 semaines dans les biodéchets en digestion anaérobie maîtrisée.

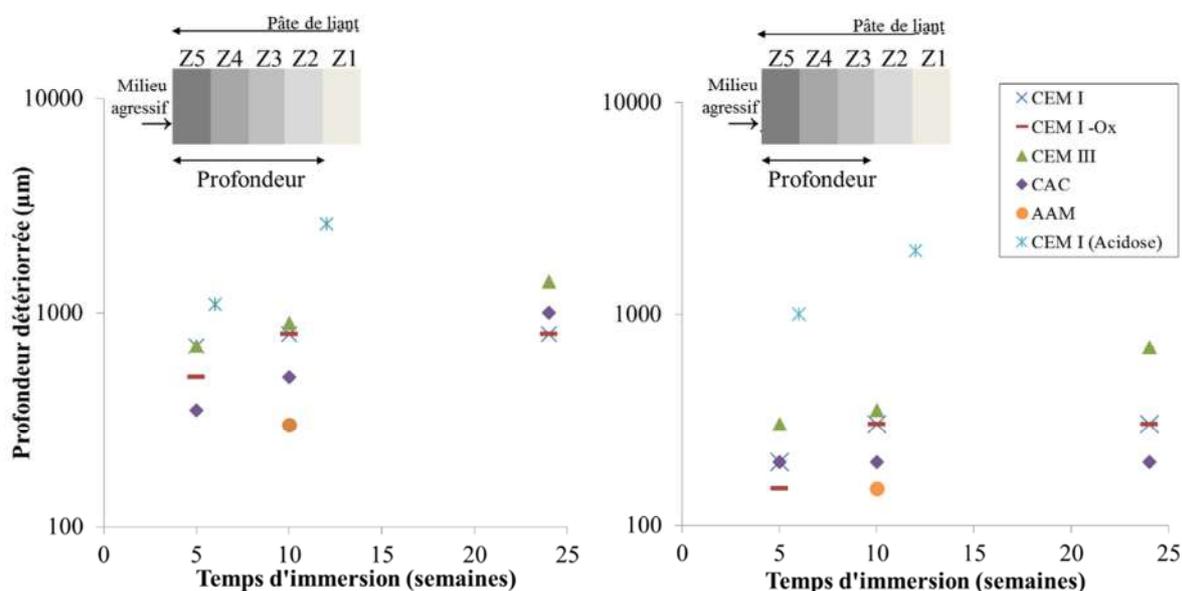


Figure IV-22 : Profondeurs détériorées depuis la surface jusqu'à la zone 2 (gauche) et jusqu'à la zone 3 (droite) des pâtes de ciment immergées dans le biodéchet en bioréacteur en digestion anaérobie saine (et en acidose pour CEM I)

La première information mise en évidence par la Figure IV-22 est l'aggravation notable des profondeurs altérées dans le biodéchet en acidose comparées à celles mesurées en digestion anaérobie saine (cas des pâtes de CEM I). En effet, les pâtes de CEM I immergées dans le biodéchet en acidose ont des profondeurs jusqu'à la zone 2 au minimum 1,5 fois plus importante que celles des pâtes de CEM I immergées dans le biodéchet en digestion anaérobie saine, quelles que soient les échéances considérées (5 et 6 semaines et 10 et 12 semaines). Concernant les profondeurs altérées définies jusqu'à la zone 3, le facteur d'aggravation entre l'immersion en acidose et en digestion saine est au minimum de 5.

Les écarts de profondeur altérée entre les différents matériaux sont plus marqués pour les profondeurs évaluées jusqu'à la zone 2 que pour celles évaluées jusqu'à la zone 3 excepté pour l'échéance à 24 semaines. Jusqu'à la zone 2, après 10 semaines d'immersion, les profondeurs modifiées dans le biodéchet en digestion anaérobie saine s'étendent de 300 μm (pour AAM) jusqu'à près de 800 μm pour CEM I et CEM I-Ox. Les profondeurs modifiées dans le biodéchet en digestion anaérobie saine s'étendent de 150 μm (pour AAM) jusqu'à près de 350 μm pour CEM III jusqu'à la zone 3. En considérant que la partie altérée s'étend jusqu'à la zone 2, les cinétiques d'altération varient de 1mm.mois^{-1} pour les pâtes de CEM I immergées dans le biodéchet en acidose à $0,1\text{mm.mois}^{-1}$ pour la pâte d'AAM en digestion saine.

Le pouvoir protecteur de l'oxalate de calcium sur les phénomènes de détérioration est de courte durée. En début d'exposition (< 5 semaines), les profondeurs dégradées de CEM I-Ox sont inférieures à celle de la pâte de CEM I non traité. Après 5 semaines, les profondeurs dégradées sont quasi similaires pour les échantillons de CEM I traités et non traités. Dans le chapitre précédent, l'oxalate de calcium avait été observé en surface, les cristaux n'étant pas colonisés par le biofilm, au bout de 5 semaines d'immersion. En revanche, la pâte de CEM I-Ox était colonisée après 10 semaines. Le procédé de traitement opéré ici était une immersion dans une solution d'acide oxalique (0,28 M, pH 0,85) durant 7 jours. Cependant, les échéances ultérieures dont les cinétiques sont présentées dans le § 1.1 montrent la même zonation que l'échantillon non traité, indiquant que le sel a été dissous dans l'intervalle. Le traitement au sel d'oxalate comme il a été opéré ici ne montrerait qu'un effet retardateur de l'altération à l'image d'une étude précédente en conditions d'attaques strictement chimiques (Voegel et al. 2013).

Les pâtes de CAC et d'AAM (seulement une échéance) présentent globalement les meilleures performances avec les profondeurs dégradées les plus faibles. Ensuite, le CEM I présente les profondeurs dégradées intermédiaires. Enfin, la pâte de CEM III montre les profondeurs dégradées les plus importantes. Cette tendance est modifiée pour l'échéance 24 semaines jusqu'à la zone 2. A cette échéance, la pâte de CEM I montre la profondeur dégradée la plus faible.

La densification de la zone 4 fortement enrichie en Ca et P à la périphérie de CEM I après 24 semaines d'immersion peut expliquer les profondeurs altérées minimales pour le CEM I après 24 semaines d'exposition. En effet, cette densification n'a pas été détectée pour les autres liants.

D'après ces cinétiques, le classement en termes de performances croissantes vis-à-vis du biodéchet en digestion anaérobie, est :

$$\text{CEM III/C} < \text{CEM I et CEM I-Ox} < \text{CAC (et AAM)}$$

3 DISCUSSIONS

3.1 SYNTHÈSE DES MÉCANISMES DE BIODETÉRIORATION DANS LE MILIEU DE LA DIGESTION ANAÉROBIE

Cette partie synthétise les mécanismes de détérioration mis en évidence par les analyses des matrices cimentaires après leur exposition à la phase liquide et solide du biodéchet en bioréacteur.

3.1.1 Au cours de la digestion anaérobie normale

3.1.1.1 Décalcification

Les analyses chimiques décrites précédemment ont montré la décalcification de toutes les matrices cimentaires immergées dans le biodéchet en bioréacteur. Cette attaque est probablement due à la présence d'acides organiques (spécifiquement des AGV) (Bertron et Duchesnes, 2013) et d'ammonium (Escadeillas and Hornain, 2008). Le chapitre précédent a en effet mis en évidence la production d'AGV et d'ammonium au cours de la digestion anaérobie du biodéchet.

Les matrices cimentaires exposées à un milieu contenant des acides organiques (dont les AGV) sont soumises à des réactions acido-basiques entre les acides et les phases alcalines des matériaux cimentaires. Dans le cas du ciment Portland ordinaire (CEM I), ces réactions conduisent à la production de sels de calcium et d'eau (Bertron and Duchesne, 2013; De Windt et al., 2015). Les sels de calcium des acides gras volatils présents au cours de la digestion anaérobie (acide acétique, propionique et butyrique) sont très solubles dans l'eau (Bertron et al., 2007; Bertron and Duchesne, 2013). L'attaque par ces acides conduit à la décalcification de la matrice cimentaire ordinaire et à la formation d'un gel silico-alumineux avec une importante porosité (Bertron et al., 2007). Dans le cas de la matrice cimentaire ordinaire, la décalcification entraîne la dissolution des principaux hydrates de la matrice cimentaire ordinaire ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, C-S-H et ettringite).

Les sels d'ammonium, quant à eux, sont agressifs pour la matrice à cause des réactions d'échange entre NH_4^+ du milieu et Ca^{2+} dans la pâte de ciment (Escadeillas, 2013).

Dans le cas des pâtes de ciment CEM I et CEM III, les modifications chimiques et minéralogiques de la zone 2 (légère décalcification associée à la dissolution de la portlandite et enrichissement en soufre lié à la précipitation d'ettringite non gonflante) sont typiques d'une lixiviation de la matrice cimentaire par les acides organiques (Bertron et al., 2007) et l'ammonium (Poyet et al., 2012 ; Escadeillas, 2013). La détection d'une zone amorphe en surface principalement composée de Si et d'Al est également un indicateur de ces phénomènes de décalcification. Ici, les analyses ont montré la dissolution des phases cristallines (hydrates et anhydres) à la périphérie de tous les matériaux cimentaires testés (CEM I, CEM III/C, CAC et AAM). Cette dissolution a été soit partielle (CAC) soit totale (CEM I, CEM III/C, AAM). La dissolution des phases cristallisées (anhydres ou hydratées) a conduit à la détection d'une surface complètement amorphe à la périphérie des matrices cimentaires testées (à l'exception du CAC).

3.1.1.2 Carbonatation

Le CO_2 en solution dissout la portlandite et les C-S-H de la matrice cimentaire pour former les carbonates de calcium (CaCO_3), ce mécanisme est la carbonatation de la matrice cimentaire. Dans le chapitre précédent, le risque de carbonatation des matériaux cimentaires a été mis en évidence par le dosage des formes dissoutes du CO_2 dans le biodéchet en bioréacteur qui conduit à un milieu incrustant responsable de la formation de carbonate ($[\text{HCO}_3^-] = 140\text{mg.L}^{-1}$).

Les analyses minéralogiques ont révélé la précipitation de CaCO_3 dans la périphérie des pâtes de ciments CEM I, CEM III et CAC selon les polymorphes cristallins suivants : calcite, vaterite ou encore aragonite. La calcite a été détectée en zone 3 pour les pâtes de CEM I (en digestion anaérobie normale et en acidose), CEM III/C et CEM I-Ox. La vaterite a été retrouvée dans la zone 4 du CEM I (en digestion anaérobie normale) et dans la zone 3 du CEM III/C. L'aragonite a seulement été détectée dans la profondeur de la pâte de CAC. La calcite est la phase cristalline de carbonate de calcium la plus stable en conditions standards de température, de pression et de pH de la solution interstitielle des matériaux cimentaires sains. La précipitation de vaterite peut être due à la carbonatation de C-S-H dont le rapport C/S est faible (Morandea et al., 2014). La pâte de CAC altérée par son immersion dans le biodéchet, quant à elle, est caractérisée par la présence du troisième polymorphe majeur de CaCO_3 , l'aragonite. La précipitation de ce polymorphe en particulier est sûrement due à la carbonatation de l'hydrate C_3AH_6 présent dans la pâte de CAC (Goñi and Guerrero, 2003). Les analyses minéralogiques ont justement mis en évidence la dissolution du C_3AH_6 à la périphérie de la pâte de CAC.

Ces précipitations sont détectées en profondeur du matériau à l'image d'autres études sur la durabilité des matériaux cimentaires en milieu biologique (Lajili et al. 2008 ; Magniont et al. 2011).

Comme suggéré par Magniont et al. (2011) lors de l'exposition dans un milieu avec la bactérie *Escherichia coli*, des conditions plus agressives en termes de concentrations en métabolites agressifs (CO₂ et acides organiques) comparées au milieu réactionnel ont pu avoir lieu directement à la surface du matériau à cause de la prolifération microbienne en surface. Dans la présente étude, la prolifération microbienne (biofilm) a été mise en évidence à la surface de toutes les pâtes de ciment observées (aucune observation de la prolifération microbienne à la surface des pâtes d'AAM n'a pas été opérée dans ce travail).

La carbonatation est néfaste pour le béton armé à cause de la dissolution de la portlandite alcaline qui entraîne la diminution du pH de la solution interstitielle de la matrice cimentaire et donc la dépassivation des armatures noyées dans le béton. Malgré cela, la carbonatation est connue pour diminuer la porosité de la matrice cimentaire par la précipitation de CaCO₃ dans le matériau cimentaire. La précipitation de calcite dans les matériaux cimentaires a été identifiée comme protectrice vis-à-vis des attaques acides par le comblement de la porosité en périphérie et la limitation des transferts d'agents agressifs (Leemann et al., 2010 b).

3.1.1.3 Enrichissement en phosphore

Un enrichissement en P a été observé dans les zones périphériques de tous les matériaux exposés au biodéchet en cours de digestion anaérobie. Le phosphore provient du milieu réactionnel et plus spécifiquement de l'inoculum utilisé (boue de station d'épuration). Les eaux usées contiennent en effet une grande quantité de phosphore (de-Bashan and Bashan, 2004).

Plus précisément, une zone enrichie en P et en Ca a été détectée (zone 3 ou 4 selon les ciments) pour les CEM I, les CEM III et les CAC. Cette zone est potentiellement le lieu de la précipitation de phosphate de calcium. L'hydroxyapatite est le phosphate de calcium cristallisé principalement trouvé dans la nature (os, émail dentaire...) (Elliott, 2002). Ici, sa précipitation n'a pas pu être confirmée par les analyses minéralogiques (DRX). Cette difficulté peut s'expliquer par la probable formation d'un de ces précurseurs : le phosphate de calcium amorphe (Eanes et al., 1965). La formation de ce phosphate de calcium a pu avoir lieu à partir du calcium libéré par la matrice cimentaire décalcifiée dans les zones 2 à 5 et du phosphore apporté par le milieu réactionnel. Secco et al. (2015) ont observé ce phénomène pour des bétons de ciment ordinaire exposés à des milieux riches en phosphate et en sulfate. Les auteurs rapportent que l'enrichissement en phosphate de calcium (amorphe ou cristallisé) est possible grâce à la décalcification initiale de la matrice cimentaire suite à l'attaque par les sulfates. Une fois le calcium libéré, il peut s'associer avec les phosphates du milieu.

On a observé sur les imageries MEB que la zone 4 enrichie en phosphore a un signal plus intense par rapport aux zones adjacentes principalement dans le cas des CEM I (Figure IV-3), mais aussi du CEM III (Figure IV-9) et de l'AAM (Figure IV-17), mais pas pour le CAC (Figure IV-13). Ici, l'augmentation de densité atomique de cette zone 4 a pu avoir un effet protecteur comme une barrière de diffusion dans le matériau. Cette zone a pu agir comme une barrière agissant contre les transferts d'espèces agressives dans le matériau à l'image de couche de calcite précipitée dans les matériaux cimentaires (Leemann et al. 2010). Dans la littérature, des traitements innovants à base de phosphate d'ammonium capables de consolider les matériaux principalement composés de calcium (marbre, par exemple) sujets à l'érosion ont été explorés. Ces traitements consistent à décalcifier des composés calciques du matériau puis précipiter en surface du matériau le phosphate de calcium protecteur (Sassoni et al., 2016). Le phosphate d'ammonium est principalement retenu pour le traitement du marbre dans la littérature (Franzoni et al., 2015 ; Sassoni et al., 2017).

3.1.2 Au cours d'un défaut du procédé de digestion anaérobie : cas de l'acidose

Les pâtes de ciment CEM I immergées dans le biodéchet en acidose ont été décalcifiées et carbonatées. Le précédent chapitre a montré une production accrue en AGV sous forme d'acide lactique et butyrique (plus de 40000 mg.L⁻¹ après 5 semaines) et des conditions de pH acide (autour de pH 5) au cours de l'acidose. Comme dit précédemment, la décalcification de la matrice cimentaire est due aux acides organiques. Le biodéchet en acidose conduit également à la carbonatation de la matrice cimentaire. Comme pour la fermentation en conditions normales, la production biologique de CO₂ entraîne la carbonatation des matériaux cimentaires (Magniont et al. 2011 ; Lajili et al.). Aucun enrichissement en phosphore n'a été détecté ici. Comme la décalcification a eu lieu pour les pâtes exposées au biodéchet en acidose, l'absence de phosphore implique qu'il a bien été apporté par les boues de STEP dans les expériences conduites en bioréacteur.

Ici, les fortes concentrations en acides organiques et les conditions de pH acide semblent intensifier les cinétiques de détérioration (Pavlík, 1994). L'acidose qui est le résultat d'un procédé de digestion non normale est donc susceptible d'aggraver les détériorations des matériaux cimentaires.

3.2 PERFORMANCES DES CIMENTS ORDINAIRES, SPECIAUX ET DES SOLUTIONS ALTERNATIVES

3.2.1 Ciment Portland ordinaire

Le liant ordinaire a subi tous les mécanismes de détérioration détaillés dans le § 3.1. La zone périphérique (zone 5) a été décalcifiée ce qui n'est pas le cas des liants CEM III/C et CAC. Les anhydres ont été intégralement dissous en périphérie depuis la zone 3 à la zone 5 et cela dès 5 semaines d'immersion. On rappelle que les autres liants montraient encore la présence d'anhydres en périphérie après 24 semaines (CEM III/C, CAC) et 10 semaines (AAM). Ces résultats suggèrent que les anhydres du ciment Portland seraient moins résistants dans nos environnements complexes biologiques que les anhydres de laitiers de haut-fourneau et des CAC. Ces résultats vont dans le sens de l'étude de Oueslati et Duchesne (2014) lors de leur exposition à l'acide acétique avec la résistance plus importante des anhydres du laitiers comparés à ceux du ciment Portland (Oueslati and Duchesne, 2014).

D'après nos expériences, le ciment ordinaire montre des performances intermédiaires en termes de cinétiques de détérioration. Seulement, nous pensons que ces cinétiques ont été freinées par l'établissement de la couche de phosphate de calcium dont la densité atomique paraissait bien plus importante à celles dans les autres liants. A l'instar des conclusions de la littérature (Chapitre 1, partie 2, § 3.1) et des recommandations, nos expériences ne semblent pas aller vers une recommandation du ciment Portland ordinaire dans les milieux de la digestion anaérobie.

3.2.2 Les ciments/liants au laitier de haut-fourneau

Deux matériaux cimentaires composés essentiellement de laitier de haut-fourneau ont été testés dans cette étude : des pâtes de CEM III/C (82 % de laitier de haut-fourneau) et de liant alcali activé (91 % de laitier de haut-fourneau). Ces coupons n'ont pas montré le même comportement vis-à-vis de leur immersion dans le biodéchet en bioréacteur.

La pâte de CEM III/C a été intensément détériorée en subissant tous les phénomènes de détérioration identifiés précédemment (décalcification, carbonatation, enrichissement en P) et les cinétiques de détérioration les plus élevées. En outre, de précipitation d'ettringite expansive en zone 2 a provoqué une microfissuration de la pâte. La précipitation d'ettringite expansive a pu avoir lieu dans le cas d'un apport en sulfates (SO_4^{2-}) d'origine exogène (milieu réactionnel) (Escadeillas et Hornain, 2008). Les sulfates n'ont pas été analysés au cours de la thèse. Cependant, les autres liants ont été exposés au même milieu et n'ont pas subi les mêmes microfissurations. D'autre part, les ciments aux

laitiers sont composés initialement d'une part plus importante d'aluminium comparé aux ciments ordinaires. En présence de sulfates, la précipitation d'ettringite (de formule cimentaire $C_3A, 3\bar{C}\bar{S}H_{32}$) a donc pu être facilitée dans les matrices cimentaires enrichies en laitier face au ciment ordinaire (moins riche en Al). Les pâtes de CEM I sont pourtant également enrichies en ettringite dans la zone 2. Pour autant, aucune microfissure n'a été identifiée dans les pâtes de ciment composées de CEM I. Les microfissurations de la matrice du CEM III/C témoignent d'une microstructure moins résistante. Ce manque de résistance peut être expliqué par le manque de maturation du matériau. En effet, l'hydraulicité latente des laitiers ne permet pas d'atteindre le même niveau de maturation que celui de la matrice cimentaire ordinaire après seulement 28 jours de cure. Or, ici la cure appliquée était de 28 jours, i.e. identique aux autres liants. L'augmentation du temps de cure des ciments au laitier de haut-fourneau augmente la formation des hydrates de la matrice cimentaire. En conséquence, les résistances mécaniques sont augmentées (Taylor, 1997). L'autre conséquence majeure de la poursuite de l'hydratation est la réduction de la porosité ouverte accessible aux agents agressifs extérieurs de la matrice cimentaire (Mehta and Manmohan 1980). Ainsi, les performances de durabilité attribuées aux liants à base de laitier sont optimales avec des temps de cure prolongés (Cyr, 2013). Dans le cas particulier des attaques par les acides organiques, Oueslati et Duchesne (2012) ont mesuré l'impact bénéfique en termes de profondeur dégradée de l'augmentation du temps de cure pour les ciments au laitier de haut-fourneau (Oueslati and Duchesne, 2012).

En revanche, la pâte d'AAM montre des performances intéressantes dans cette étude. En effet, le liant au laitier de haut-fourneau montre les profondeurs dégradées les plus faibles après 10 semaines d'immersion dans le biodéchet. Les pâtes d'AAM ont été intensément décalcifiées en surface (anhydres et hydrates). En revanche, aucune précipitation de $CaCO_3$ n'a été analysée dans la pâte d'AAM contrairement aux autres liants. D'après nos analyses, elles n'ont donc pas été carbonatées. Ceci peut s'expliquer par la part de MgO présente dans le laitier (Bernal et al., 2014). Les auteurs expliquent que les meilleures performances vis-à-vis de la carbonatation des AAM sont dues à la formation de structures secondaires de type « hydrotalcite » qui font partie des hydroxydes doubles lamellaires. Les hydroxydes doubles lamellaires sont capables d'absorber les CO_2 (Bernal et al., 2014). Ici, des pics d'hydrotalcite ont bien été identifiés en zone 2. La meilleure stabilité de leur hydrate par les liants AAM justifie aussi leur meilleure performance en condition chimique de lixiviation (Bernal and Provis, 2014; Bernal et al., 2012). Ces hydrates principalement des C-S-H avec un rapport C/S autour de 1 et des teneurs en aluminium significatives (Provis and van Deventer, 2013) sont également à l'origine des importantes résistances mécaniques en compression des liants AAM (dans notre étude 80 MPa à 28 jours, contre 50 MPa pour le CEM I et 30 MPa pour CEM III/C).

3.2.3 Les ciments alumineux

Les pâtes de ciment alumineux ont été décalcifiées et carbonatées en surface à l'image des autres matériaux cimentaires. Malgré ces attaques, les CAC présentent les plus faibles profondeurs de détérioration dans le biodéchet en digestion anaérobie. La formation du gel d'aluminium (AH_3) en tant que reliquat de la décalcification de la matrice en surface participe à sa durabilité. Ce gel est en effet stable à des pH moyennement acides (Fryda et al., 2008). Les meilleures performances sont donc dues à la plus faible capacité de neutralisation des ciments alumineux par rapport au ciment Portland de pH 6,5 à 3 (Herisson et al., 2014 ; Peyre-Lavigne et al., 2016 ; Lors et al., 2017). Lors et al. 2017 ajoutent que cette faible neutralisation limite aussi la métabolisation elle-même d'acides (acide sulfurique) par les bactéries en l'occurrence *H. neapolitanus* (Lors et al., 2017).

Ici, les phases anhydres du CAC ont également été mieux préservées que celles des autres liants. D'ailleurs, l'analyse minéralogique de la surface exposée de la pâte de CAC n'est pas amorphe, mais présente encore des espèces cristallisées contrairement aux autres liants.

Les meilleures performances en milieu biologique sembleraient également être dues à une plus faible colonisation des CAC par rapport aux autres liants comme rapportés dans la littérature (Dalod et al., 2014 ; Govin et al., 2014). Le rôle de l'Al bactériostatique fortement présent dans les CAC proposé par Herisson et al. (2014) tend cependant à être démenti avec les travaux de Buvignier et al. (2017). En effet, les auteurs montrent une adaptation des bactéries et cela même à de fortes concentrations en Al.

3.2.4 Le traitement chimique à l'acide oxalique

Ici, les pâtes de ciment traitées à l'acide oxalique ont montré les mêmes mécanismes de détérioration que les matrices non traitées (décalcification, carbonatation en zone 3 et enrichissement en P en zone 4). Seules les profondeurs dégradées aux courtes échéances, i.e. 5 semaines d'immersion, des échantillons traités ont été inférieures à celles des échantillons non traités. En effet, échantillons traités et non-traités présentaient les mêmes profondeurs dégradées aux échéances 10 et 24 semaines. L'effet du traitement était donc un effet retardateur, les cinétiques de détérioration étant, après le temps de latence, identiques pour les deux types d'échantillons.

Les travaux de Larreur-Cayol et al. (2011) ont montré que l'acide oxalique lors de l'attaque de la matrice cimentaire dissout la portlandite et libère les ions calcium. Ces ions réagissent avec l'oxalate pour former un sel d'oxalate de calcium très peu soluble dans l'eau et adhérent à la matrice cimentaire. La présence de portlandite est, dans le cas de l'attaque par l'acide oxalique, favorable à la durabilité, car elle se comporte comme une phase sacrificielle. Le volume molaire du sel d'oxalate est un

paramètre important du caractère protecteur du sel, car il comble la porosité libérée par la dissolution de la portlandite et la porosité capillaire de la pâte de CEM I pour un rapport E/C de 0.27 (Larreur-Cayol et al. 2011). La couche superficielle d'oxalate de calcium qui précipite sur quelques centaines de micromètres dans la matrice cimentaire peut significativement ralentir la diffusion des composés agressifs. Ces travaux sont à l'origine du traitement à l'acide oxalique exploré dans la thèse. Des traitements similaires existent pour d'autres matériaux riches en CaO comme le marbre et autres pierres d'ornement (Doherty et al., 2007 ; Pinna et al., 2011). Malgré les propriétés encourageantes de l'oxalate de calcium en termes de solubilité, de volume molaire et d'affinité pour la matrice cimentaire (Larreur-Cayol, 2011), l'efficacité du traitement tel que proposé dans cette étude est encore limitée dans le temps (Voegel et al. 2013). Dans l'étude de Voegel et al. (2013), les échantillons de pâte de CEM I avaient été traités avec une solution d'acide oxalique et d'acides oxalique et acétique pour ensuite être exposés à une solution agressive d'acide acétique. La solution d'acide acétique et oxalique montre de meilleures performances que l'acide oxalique seul. Le traitement nécessite encore d'être optimisé. L'usage de l'acide oxalique est d'ores et déjà étudié pour la protection surfacique des marbres. Pour plus d'efficacité dans le cas du marbre, des études montrent l'usage de l'oxalate associé à l'ammonium. L'oxalate d'ammonium soluble dans l'eau (4,45 g/100g d'H₂O à 20 °C) libère l'ammonium responsable de la décalcification du marbre. Le Ca²⁺ libéré s'associe à l'oxalate pour former une couche protectrice à la surface du marbre (Doherty et al., 2007 ; Pinna et al., 2011). Pan et al. (2017) rapportent aussi que l'un des facteurs influençant l'efficacité des traitements est la méthode d'application elle-même. Concernant les traitements surfaciques chimiques pour le marbre, l'étude de Franzoni et al. 2015 a permis de mettre en évidence le badigeon comme la meilleure méthode d'application face au cataplasme ou encore à l'immersion (Franzoni et al., 2015). Une piste pour un prochain traitement serait donc à base d'oxalate d'ammonium appliqué sous forme de badigeon.

Un phénomène encourageant est la préservation de l'oxalate de calcium en surface après 5 semaines d'exposition au biodéchet observée dans le chapitre précédent. L'échantillon de pâte de CEM I montrait en effet une surface recouverte de sel de calcium (oxalate de calcium). A l'échéance suivante (10 semaines d'immersion), le sel n'a plus été observé et l'échantillon a été colonisé par les microorganismes. L'oxalate de calcium semble donc avoir un effet inhibiteur de prolifération, au moins à court terme. On peut se demander si le sel n'a pas été dissous. Sachant que la solubilité de l'oxalate de calcium dans l'eau est très faible (1.10⁻³ g.100ml⁻¹ à 20 °C), sa simple dissolution dans l'eau ne semble pas avoir eu lieu. Il a donc pu être dissous par des composés présents dans le milieu. On trouve notamment dans la littérature la capacité des citrates à dissoudre l'oxalate de calcium (Tracy and Pearle, 2009; Chutipongtanate et al., 2012).

CONCLUSION

Les objectifs de ce chapitre étaient de déterminer les mécanismes de détérioration d'un panel de différents matériaux cimentaires dans les milieux de la digestion anaérobie et de proposer des solutions durables.

Les mécanismes de détérioration des matériaux cimentaires dans les bioréacteurs en digestion anaérobie sont les suivants :

- Carbonatation liée au CO₂ dissous
- Décalcification due aux AGV et à l'ammonium
- Enrichissement en phosphore

Les biodéchets en digestion anaérobie défailante (acidose) ont une agressivité plus intense pour les matériaux que la digestion anaérobie normale.

Tous les matériaux ont subi ces mécanismes de manière plus ou moins intense ce qui nous a permis de déterminer le classement de durabilité dans les bioréacteurs en digestion anaérobie suivant : CEM III/C < CEM I et CEM I-Ox < CAC (et AAM)

Le CAC et l'AAM montrent les meilleures performances en termes de vitesses de progression du front d'altération suivi du CEM I. Le traitement à l'oxalate de calcium (CEM I-Ox) tel qu'il a été opéré n'a qu'un effet retardateur. Le CEM III/C montre les plus faibles performances probablement causées par l'insuffisance de la cure.

RÉFÉRENCES

- Bernal, S.A., and Provis, J.L. (2014). Durability of Alkali-Activated Materials: Progress and Perspectives. *J. Am. Ceram. Soc.* 97, 997–1008.
- Bernal, S.A., Mejía de Gutiérrez, R., and Provis, J.L. (2012). Engineering and durability properties of concretes based on alkali-activated granulated blast furnace slag/metakaolin blends. *Constr. Build. Mater.* 33, 99–108.
- Bernal, S.A., San Nicolas, R., Myers, R.J., Mejía de Gutiérrez, R., Puertas, F., van Deventer, J.S.J., and Provis, J.L. (2014). MgO content of slag controls phase evolution and structural changes induced by accelerated carbonation in alkali-activated binders. *Cem. Concr. Res.* 57, 33–43.
- Bertron, A., and Duchesne, J. (2013). Attack of Cementitious Materials by Organic Acids in Agricultural and Agrofood Effluents. In *Performance of Cement-Based Materials in Aggressive Aqueous Environments*, M. Alexander, A. Bertron, and N.D. Belie, eds. (Springer Netherlands), pp. 131–173.
- Bertron, A., Duchesne, J., and Escadeillas, G. (2007). Degradation of cement pastes by organic acids. *Mat Struct* 40, 341–354.
- Bertron, A., Escadeillas, G., de Parseval, P., and Duchesne, J. (2009). Processing of electron microprobe data from the analysis of altered cementitious materials. *Cem. Concr. Res.* 39, 929–935.
- Buvignier, A., Peyre-Lavigne M., Patapy C., Paul E., Bertron A., (2017). Understanding the resistance of calcium aluminate cements in sewer environments: role of soluble aluminium on the SOB activity and role of the biofilm in the degradation, XIV DBMC, Ghent, Belgium, 29-31 mai 2017
- Chutipongtanate, S., Chaiyarit, S., and Thongboonkerd, V. (2012). Citrate, not phosphate, can dissolve calcium oxalate monohydrate crystals and detach these crystals from renal tubular cells. *Eur. J. Pharmacol.* 689, 219–225.
- Colleparidi, M. (2003). A state-of-the-art review on delayed ettringite attack on concrete. *Cem. Concr. Compos.* 25, 401–407.
- Cyr, M. (2013). 8 - Influence of supplementary cementitious materials (SCMs) on concrete durability. In *Eco-Efficient Concrete*, F. Pacheco-Torgal, S. Jalali, J. Labrincha, and V.M. John, eds. (Woodhead Publishing), pp. 153–197.
- Dalod, E., Govin, A., Guyonnet, R., and Grosseau, P. (2014). Influence of the chemical composition of mortars on algal biofouling. (Avignon: IHS BRE Press), pp. 523–534.
- De-Bashan, L.E., and Bashan, Y. (2004). Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997–2003). *Water Res.* 38, 4222–4246.
- De Windt, L., Bertron, A., Larreur-Cayol, S., and Escadeillas, G. (2015). Interactions between hydrated cement paste and organic acids: Thermodynamic data and speciation modeling. *Cem. Concr. Res.* 69, 25–36.
- Doherty, B., Pamplona, M., Selvaggi, R., Miliani, C., Matteini, M., Sgamellotti, A., and Brunetti, B. (2007). Efficiency and resistance of the artificial oxalate protection treatment on marble against chemical weathering. *Appl. Surf. Sci.* 253, 4477–4484.
- Eanes, E.D., Gillessen, I.H., and Posner, A.S. (1965). Intermediate States in the Precipitation of Hydroxyapatite. *Nature* 208, 365–367.
- Elliott, J. C. (2002). Calcium phosphate biominerals. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 48(1), 427-453.

- Escadeillas, G. (2013). Ammonium Nitrate Attack on Cementitious Materials. In *Performance of Cement-Based Materials in Aggressive Aqueous Environments*, M. Alexander, A. Bertron, and N.D. Belie, eds. (Springer Netherlands), pp. 113–130.
- Escadeillas, G., and Hornain, H. (2008). La durabilité des bétons vis-à-vis des environnements chimiquement agressifs. In *La Durabilité Des Béton*, (Presses des ponts), pp. 613–705.
- Franzoni, E., Sassoni, E., and Graziani, G. (2015). Brushing, poultice or immersion? The role of the application technique on the performance of a novel hydroxyapatite-based consolidating treatment for limestone. *J. Cult. Herit.* 16, 173–184.
- Fryda, H., Saucier, F., Lamberet, S., Scrivener, K., and Guinot, D. (2008). La durabilité des bétons d'aluminates de calcium. In *La Durabilité Des Béton*, (Presses des ponts),
- Garbev, K., Stemmermann, P., Black, L., Breen, C., Yarwood, J., and Gasharova, B. (2007). Structural Features of C–S–H(I) and Its Carbonation in Air—A Raman Spectroscopic Study. Part I: Fresh Phases. *J. Am. Ceram. Soc.* 90, 900–907.
- Goñi, S., and Guerrero, A. (2003). Accelerated carbonation of Friedel's salt in calcium aluminate cement paste. *Cem. Concr. Res.* 33, 21–26.
- Govin, A., Alburquerque, I., and Grosseau, P. (2014). Development of an accelerated test of fungal biodeterioration. Application to calcium aluminate cements. (Avignon: IHS BRE Press), pp. 511–522.
- Herisson, J., Guéguen-Minerbe, M., Hullebusch, E.D. van, and Chaussadent, T. (2014). Behaviour of different cementitious material formulations in sewer networks. *Water Sci. Technol.* 69, 1502–1508.
- Koenig, A., and Dehn, F. (2016). Biogenic acid attack on concretes in biogas plants. *Biosyst. Eng.* 147, 226–237.
- Larreur-Cayol, S., Bertron, A., and Escadeillas, G. (2011). Degradation of cement-based materials by various organic acids in agro-industrial waste-waters. *Cem. Concr. Res.* 41, 882–892.
- Leemann, A., Lothenbach, B., & Hoffmann, C. (2010). Biologically induced concrete deterioration in a wastewater treatment plant assessed by combining microstructural analysis with thermodynamic modeling. *Cement and Concrete Research*, 40(8), 1157–1164.
- Escadeillas, G., and Paul, E. (2016). Innovative approach to simulating the biodeterioration of industrial cementitious products in sewer environment. Part II: Validation on CAC and BFSC linings. *Cem. Concr. Res.* 79, 409–418.
- Lors, C., Hondjuila Miokono, E.D., and Damidot, D. (2017). Interactions between *Halothiobacillus neapolitanus* and mortars: Comparison of the biodeterioration between Portland cement and calcium aluminate cement. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 121, 19–25.
- Morandau, A., Thiery, M., and Dangla, P. (2014). Investigation of the carbonation mechanism of {CH} and C-S-H in terms of kinetics, microstructure changes and moisture properties. *Cem. Concr. Res.* 56, 153–170.
- Oueslati, O., and Duchesne, J. (2012). The effect of SCMs and curing time on resistance of mortars subjected to organic acids. *Cem Concr Res* 42, 205–214.
- Oueslati, O., and Duchesne, J. (2014). Resistance of blended cement pastes subjected to organic acids: Quantification of anhydrous and hydrated phases. *Cem. Concr. Compos.* 45, 89–101.
- Pavlík, V. (1994). Corrosion of hardened cement paste by acetic and nitric acids part II: Formation and chemical composition of the corrosion products layer. *Cem. Concr. Res.* 24, 1495–1508.

- Pan, X., Shi, Z., Shi, C., Ling, T. C., & Li, N. (2017a). A review on concrete surface treatment Part I: Types and mechanisms. *Construction and Building Materials*, 132, 578-590
- Peyre-Lavigne, M. , Bertron, A., Botanch, C., Auer, L., Hernandez-Raquet, G., Cockx, A., ... & Paul, E. (2016). Innovative approach to simulating the biodeterioration of industrial cementitious products in sewer environment. Part II: Validation on CAC and BFSC linings. *Cement and Concrete Research*, 79, 409-418.
- Pinna, D., Salvadori, B., and Porcinai, S. (2011). Evaluation of the application conditions of artificial protection treatments on salt-laden limestones and marble. *Constr. Build. Mater.* 25, 2723–2732.
- Plummer, L.N., Wigley, T.M.L., and Parkhurst, D.L. (1978). The kinetics of calcite dissolution in CO₂-water systems at 5 degrees to 60 degrees C and 0.0 to 1.0 atm CO₂. *Am. J. Sci.* 278, 179–216.
- Poyet, S., Bescop, P.L., Pierre, M., Chomat, L., and Blanc, C. (2012). Accelerated leaching of cementitious materials using ammonium nitrate (6M): influence of test conditions. *Eur. J. Environ. Civ. Eng.* 16, 336–351.
- Provis, J., & van Deventer, J. (Eds.). (2013). *Alkali activated materials: state-of-the-art report*, RILEM TC 224-AAM (Vol. 13). Springer Science & Business Media.
- Sassoni, E., Graziani, G., and Franzoni, E. (2016). An innovative phosphate-based consolidant for limestone. Part 1: Effectiveness and compatibility in comparison with ethyl silicate. *Constr. Build. Mater.* 102, Part 1, 918–930.
- Sassoni, E., Graziani, G., Ridolfi, G., Bignozzi, M.C., and Franzoni, E. (2017). Thermal behavior of Carrara marble after consolidation by ammonium phosphate, ammonium oxalate and ethyl silicate. *Mater. Des.* 120, 345–353.
- Scrivener, K.L. (2004). Backscattered electron imaging of cementitious microstructures: understanding and quantification. *Cem. Concr. Compos.* 26, 935–945.
- Secco, M., Lampronti, G.I., Schlegel, M.-C., Maritan, L., and Zorzi, F. (2015). Degradation processes of reinforced concretes by combined sulfate–phosphate attack. *Cem. Concr. Res.* 68, 49–63
- Shi, C., Roy, D., and Krivenko, P. (2006). *Alkali-Activated Cements and Concretes* (CRC Press).
- Taylor, H.F.W. (1997). Composite cements. In *Cement Chemistry*, pp. 261–293.
- Tracy, C.R., and Pearle, M.S. (2009). Update on the medical management of stone disease. *Curr. Opin. Urol.* 19, 200–204.

Chapitre V :

ESSAI IN SITU : ANALYSE DES MECANISMES D'ALTERATION DES MATRICES CIMENTAIRES EXPOSEES DANS LE DIGESTEUR D'UNE INSTALLATION PREINDUSTRIELLE DE METHANISATION

TABLE DES MATIERES

V. ESSAI IN SITU : ANALYSE DES MECANISMES D'ALTERATION DES MATRICES CIMENTAIRES EXPOSEES DANS LE DIGESTEUR D'UNE INSTALLATION PREINDUSTRIELLE DE METHANISATION241

1	CONDITIONS OPERATOIRES DE L'IMMERSION DES PATES DE CIMENT	243
1.1	Présentation et description de la plateforme préindustrielle de méthanisation Solidia.....	243
1.2	Immersion des matériaux cimentaires.....	244
1.2.1	Accès à la phase solide/liquide du digesteur en voie liquide.....	244
1.2.2	Conditions d'immersion	245
2	MECANISMES DE BIODETERIORATION DES MATERIAUX CIMENTAIRES.....	250
2.1	Observation macroscopique	250
2.2	Ciment ordinaire : CEM I	251
2.2.1	Observation microscopique et analyses EDS	251
2.2.2	Composition chimique de la matrice cimentaire	253
2.3	Ciment de haut fourneau : CEM III/C	254
2.3.1	Observation microscopique et analyses EDS	254
2.3.2	Composition chimique de la matrice cimentaire	256
2.4	Ciment alumineux : CAC.....	258
2.4.1	Observation microscopique et analyses EDS	258
2.4.2	Composition chimique de la matrice cimentaire	260
2.5	Profondeurs détériorées	262
3	DISCUSSIONS.....	264
3.1	Synthèse des phénomènes d'altération en condition in situ (digesteur semi-industriel)	264
3.1.1	Décalcification	264
3.1.2	Carbonatation	265
3.1.3	Enrichissement en phosphore.....	266
3.1.4	Bilan sur les mécanismes d'altération in situ versus laboratoire.....	266
3.2	Performance des ciments commerciaux.....	267
3.2.1	Ciment ordinaire	267
3.2.2	Ciments non ordinaires	267
3.3	Comparaison des essais in situ et en bioréacteur en termes de cinétiques.....	268
	CONCLUSION.....	270
	RÉFÉRENCES.....	271

Chapitre V : Essai *in situ* : Analyse des mécanismes d'altération des matrices cimentaires exposées dans le digesteur d'une installation préindustrielle de méthanisation

Le chapitre précédent a permis d'identifier les principaux mécanismes de biodétérioration des matériaux cimentaires immergés dans des digesteurs anaérobies de laboratoire, c'est-à-dire dans des conditions de digestion anaérobie maîtrisées, mises en œuvre à partir d'un substrat synthétique modèle dont la composition était constante. Dans ce chapitre, les matériaux cimentaires ont été exposés à des conditions réelles telles qu'on les retrouve sur des sites industriels de méthanisation (qualité des substrats variable, temps de digestion variable...). Ces expériences *in situ* ont également été réalisées sur une échelle de temps plus longue qu'en laboratoire, i.e. de 35 semaines.

Ces travaux sur site préindustriel ont été menés en parallèle de ceux réalisés en laboratoire (Chapitre IV). Ils ont consisté à examiner le comportement de matériaux formulés à partir des ciments commerciaux ordinaires et spéciaux suivants : le ciment Portland ordinaire de référence (CEM I), le ciment de haut-fourneau (CEM III/C) et le ciment alumineux (CAC).

L'analyse du comportement de ces matériaux cimentaires en milieu réel avait pour objectif, en comparaison des résultats obtenus en milieu synthétique modèle de digestion anaérobie :

- D'évaluer l'effet d'échelle, associé à l'écart important des dimensions entre les conditions d'immersions en laboratoire et *in situ*.
- De valider les résultats déjà obtenus en laboratoire sur le plan des mécanismes et des cinétiques d'altération.
- D'évaluer les comportements de trois matériaux aux compositions contrastées en conditions réelles d'altération dans des essais à long terme.

1 CONDITIONS OPERATOIRES DE L'IMMERSION DES PATES DE CIMENT

1.1 PRESENTATION ET DESCRIPTION DE LA PLATEFORME PREINDUSTRIELLE DE METHANISATION SOLIDIA

Les essais *in situ* ont été réalisés sur la plateforme SOLIDIA à Bélestat-en-Lauragais (Haute-Garonne). Cette plateforme préindustrielle est dédiée à la méthanisation par voie solide (ou sèche) et par voie liquide de résidus agricoles. La Figure V-1 présente le démonstrateur de SOLIDIA. Ce démonstrateur de taille semi-industrielle est composé de deux cuves opaques de 8 m³ et de deux enceintes en garage. Les cuves sont en polyéthylène et elles sont dédiées à la digestion en voie liquide. Les enceintes en garage servent pour la digestion anaérobie en voie sèche. Les enceintes en

garage sont en béton avec un parement extérieur en tôle verte et ne contiennent pas de couche isolante.



Figure V-1 : Digesteurs en voie liquide (A) et en voie solide (B) de la plateforme d'expérimentation à l'échelle semi-industrielle SOLIDIA du LISBP (Bélestat-en-Lauragais, Région Occitanie)

La construction de cette plateforme expérimentale de méthanisation a été soutenue financièrement par l'ADEME et la région Occitanie (ex-Midi-Pyrénées). Elle bénéficie également du support logistique (prêt de terrain, mise à disposition de personnels et d'équipements) de l'entreprise CLER VERTS, spécialisée dans la valorisation de matières organiques. Sa gestion est coordonnée par l'équipe du CRITT GPTE du Laboratoire d'Ingénierie des Systèmes Biologiques (LISBP) de Toulouse (INSA, Toulouse), avec laquelle nous avons collaboré pour réaliser cette campagne d'essais *in situ*.

1.2 IMMERSION DES MATERIAUX CIMENTAIRES

1.2.1 Accès à la phase solide/liquide du digesteur en voie liquide

Les immersions dans les cuves de digestion en voie liquide ont été possibles grâce au soutien technique de l'équipe du CRITT GPTE du LISBP chargée de la gestion de la plateforme SOLIDIA. La Figure I-2 illustre la mise en immersion des échantillons dans la phase liquide du digesteur en voie liquide, après ouverture de la cuve anaérobie.

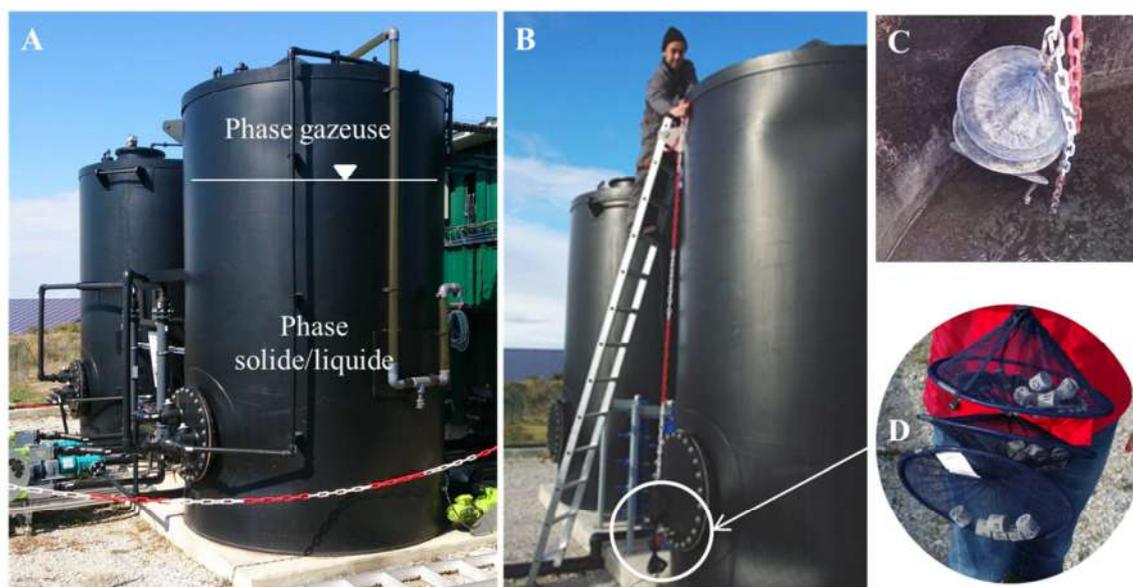


Figure I-2 : Immersion de pâtes de ciment dans le digesteur en voie liquide de la plateforme SOLIDIA en collaboration avec l'équipe du CRITT GPTE du LISBP (A : digesteur en voie liquide, B : mise en immersion des coupons par un membre de l'équipe CRITT GPTE indiquant la profondeur d'immersion en partie basse de la cuve, C : immersion des coupons, D : bourriche contenant les coupons de pâtes de ciment)

Six échantillons de géométrie cylindrique (40 mm de hauteur, 25 mm de \varnothing) pour chaque formulation (Chapitre II, § 1.1 et 1.2) de pâtes de ciment (CEM I, CEM III/C et CAC) ont été introduits dans le digesteur en voie liquide (soit 18 échantillons au total). Le but était de procéder à plusieurs prélèvements à différentes échéances. Ici, le rapport de surface exposée sur le volume de milieu était de $0,0415 \text{ cm}^2 \cdot \text{L}^{-1}$ ce qui implique un facteur d'échelle de 10^4 plus faible que le rapport testé en bioréacteur ($224 \text{ cm}^2 \cdot \text{L}^{-1}$). Dans l'industrie, le rapport moyen pour le béton de digesteurs de capacité entre 2000 et 3000 m^3 est plutôt d'environ $4 \text{ cm}^2 \cdot \text{L}^{-1}$, soit 10^2 supérieur à celui opéré pour les essais *in situ*. En d'autres mots, cela veut dire qu'une surface de matériau cimentaire, dans les essais *in situ*, est potentiellement exposée à une quantité plus importante de milieu qu'une même surface dans les expériences en laboratoire, mais aussi dans les digesteurs industriels. Les pâtes de ciment sont immergées dans la phase dite liquide du digesteur par l'intermédiaire d'une bourriche (filet en fibres synthétiques). Cette phase liquide contient également une part solide constituée par les particules non solubilisées de déchets.

1.2.2 Conditions d'immersion

Les premiers essais sur la plateforme expérimentale de méthanisation SOLIDIA ont démarré le 1^{er} février 2015 dans le cadre du programme de recherche industriel collaboratif DRYMETHA

Chapitre V : Essai *in situ* : Analyse des mécanismes d'altération des matrices cimentaires exposées dans le digesteur d'une installation préindustrielle de méthanisation

(ADEME/Région MP). À partir de cette date, les premières expériences de digestion anaérobie sur cette plateforme ont été menées à partir de lisier bovin dans les digesteurs en voie liquide.

La campagne d'immersion *in situ* des matériaux cimentaires a aussi débuté le 1^{er} février 2015 dès le démarrage de la plateforme SOLIDIA jusqu'au 30 septembre 2015. Les échantillons de pâtes de ciment ont été immergés dans l'un des digesteurs en voie liquide dès le début de la première campagne de digestion anaérobie du lisier. Ils ont subi les conditions de démarrage d'une installation de méthanisation, donnant lieu à plusieurs conditions successives au sein du digesteur, sur une durée totale de 35 semaines :

- Sur les 9 premières semaines (du 01/02 au 04/04/2015), la première campagne de digestion anaérobie de lisier bovin en batch a été opérée (batch 1), les échantillons étaient immergés dans la phase liquide.
- Sur les 5 semaines suivantes (du 05/04 au 12/05/2015), la digestion a été interrompue et le digesteur a été vidangé, les échantillons ont été laissés dans le digesteur, comme ce que pourrait subir le béton d'un digesteur lors d'une phase de vidange.
- Sur les 21 dernières semaines (du 12/05 au 30/09/2015), la digestion anaérobie a été redémarrée avec un nouveau batch de lisier bovin (batch 2) les échantillons étaient immergés dans la phase liquide.

Durant cette période, tout ou partie des données physico-chimiques suivantes du digesteur en fonctionnement ont été collectées : température, composition en CH₄ et CO₂ de la phase gazeuse, pH et composition en AGV, sulfate, phosphate, magnésium de la phase liquide. Nous reportons ci-après les données disponibles sur la période d'intérêt. Même si partielles, celles-ci permettent d'avoir une bonne idée des conditions auxquelles ont été exposés les échantillons de pâte de ciment.

La Figure I-3 montre l'évolution de la composition en méthane et en dioxyde de carbone dans le biogaz produit dans la cuve de méthanisation pendant les 7 premières semaines de digestion anaérobie du lisier bovin pour la première condition de février à avril.

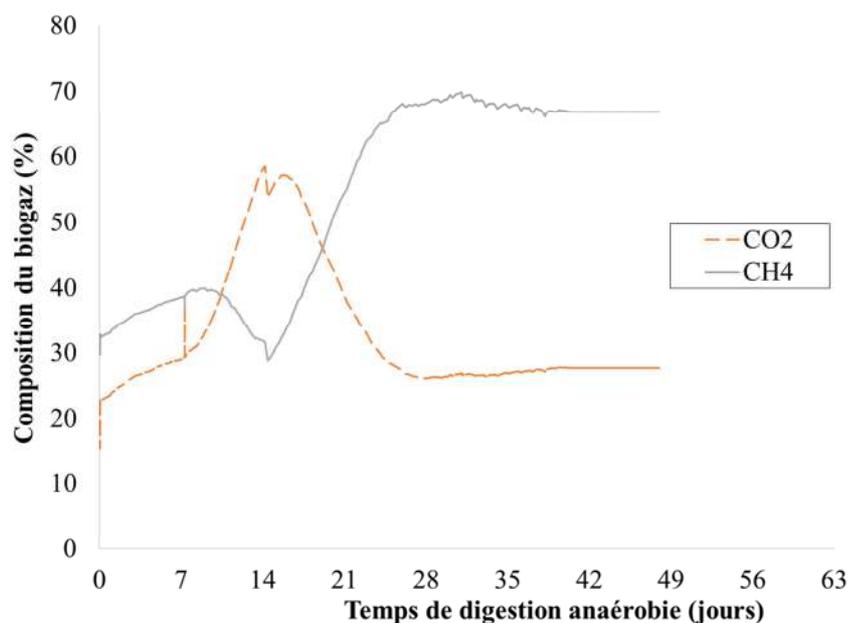


Figure I-3 : Suivi de la composition de la phase gazeuse dans la cuve de méthanisation du lisier bovin du 2 février au 6 avril 2015 soit pendant 9 semaines.

(Données fournies et utilisées avec l'aimable autorisation de l'équipe du CRITT GPE)

La part de méthane dans le biogaz produit est au départ (de 0 à 10 jours) autour de 30 % et la part de CO₂ autour de 20 %. Ensuite, la part de CO₂ devient transitoirement majoritaire devant celle du méthane pendant une dizaine de jours environ (de 11 à 21 jours). À partir du 21^{ème} jour, la production de méthane devient plus conséquente et la composition du biogaz produit se stabilise autour d'une valeur plus classique, habituellement mesurée pour les biogaz (55-75 % de méthane et 25-45 % de CO₂). Précisément, le biogaz généré du jour 21 au jour 49 à partir de la digestion anaérobie du lisier bovin compte près de 70 % de méthane contre 30 % de CO₂. Cette forte proportion de méthane témoigne de l'établissement de conditions de digestion anaérobie performantes au sein du digesteur à partir du jour 21 (Weiland, 2010).

Pendant cette même période, l'évolution de la composition chimique de la phase liquide du lisier a été analysée par les équipes du CRITT GPE. Les résultats des dosages en agents agressifs pour les matériaux cimentaires ainsi que le suivi du pH sont présentés sur la Figure I-4.

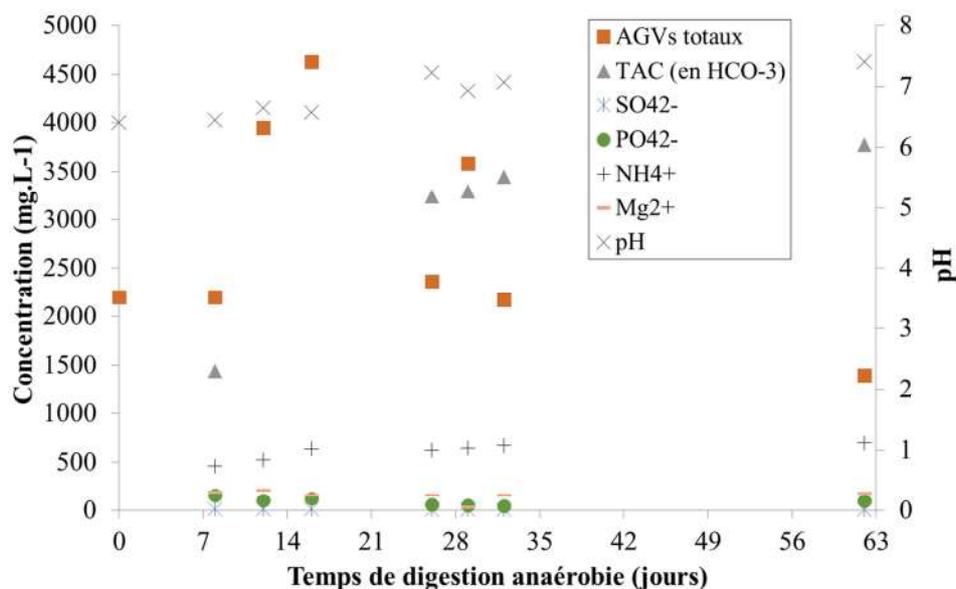


Figure I-4 : Évolution des concentrations en agents agressifs pour les matériaux cimentaires et suivi du pH dans la phase liquide du lisier bovin du 2 février au 6 avril 2015 soit pendant 9 semaines.

(Données fournies et utilisées avec l'aimable autorisation de l'équipe du CRITT GPE)

Pendant neuf semaines d'immersion, les pâtes de ciment ont été exposées à de fortes concentrations en AGV (principalement de l'acide acétique et de l'acide propionique) ainsi qu'à une concentration croissante en ions bicarbonate atteignant progressivement plusieurs milliers de mg.L⁻¹. Outre ces importantes concentrations en AGV et HCO₃⁻, le milieu contenait aussi plusieurs centaines de mg.L⁻¹ d'ions ammonium ($[\text{NH}_4^+]_{\text{max}} = 694 \text{ mg.L}^{-1}$). Pour les autres espèces, les ions Mg²⁺, SO₄²⁻ et PO₄²⁻, les concentrations étaient autour de 200 mg.L⁻¹ pour Mg²⁺, de 100 mg.L⁻¹ pour PO₄²⁻ et de 13 mg.L⁻¹ au maximum pour SO₄²⁻. Le pH affichait des valeurs autour la neutralité avec, au départ de la digestion, des valeurs légèrement en dessous de 7 puis des valeurs ayant tendance à augmenter pour une valeur légèrement supérieure à 7 après 63 jours. D'après la norme EN 206, en tenant compte de la concentration en NH₄⁺ seulement, les matériaux cimentaires au contact d'un tel environnement liquide, seraient déjà soumis à un risque d'attaques chimiques correspondant à une classe d'exposition XA3.

Ensuite, la seconde phase était celle du digesteur vidangé. Comme mentionné plus haut, pendant cette période, les pâtes de ciment sont restées à l'air libre (du 6 avril jusqu'au 12 mai 2015).

À partir du mois de mai 2015, un nouveau batch de lisier de bovin (batch 2) a été introduit dans le digesteur. Les conditions successives ont été les suivantes :

Chapitre V : Essai *in situ* : Analyse des mécanismes d'altération des matrices cimentaires exposées dans le digesteur d'une installation préindustrielle de méthanisation

- La période du 12/05 au 16/06 (soit 5 semaines) correspondait à une période de conditions non optimales pour la digestion anaérobie où les conditions de température étaient de 20 °C.
- Ensuite du 16/06 au 21/07/2015 (soit 6 semaines), la température au sein du digesteur a été augmentée à 35 °C, le pH était de 8,33, le biogaz produit contenait 60 à 68 % de CH₄ et 20 à 30 % de CO₂. Des conditions optimales de digestion anaérobie ont été donc opérées sur cette période comme en témoigne la production d'un biogaz de qualité avec une part de méthane importante.
- À partir du 21/07 jusqu'au 30/09, la diminution progressive de la part de CH₄ jusqu'à 43 % et l'augmentation de la part de CO₂ à 40 % ont été détectées au sein du digesteur. La production de méthane a donc été réduite durant cette période, du fait probablement d'un épuisement partiel de la matière première du biodéchet, les conditions de méthanisation n'étaient donc plus optimales. Néanmoins, l'anaérobiose, les conditions de température entre 35 et 40 °C et les conditions de pH autour de la neutralité au sein du digesteur ont été maintenues

Dans cette expérience, les pâtes de ciment ont donc été exposées aux conditions réelles d'une installation de méthanisation incluant des périodes de digestion anaérobie optimale et non optimale, ou encore une période de vidange. Toutes les conditions d'exposition sont répertoriées dans le Tableau I-1). Les échantillons ont été immergés dans le lisier en digestion anaérobie (en conditions optimales ou non) pendant 30 semaines au total. Ils ont été laissés à l'air libre pendant 5 semaines. Le prélèvement des pâtes a été opéré après 35 semaines dans le digesteur (septembre 2015).

Tableau I-1 : Conditions d'immersion des pâtes de ciment dans le digesteur semi-industriel sur la plateforme Solidia de février à septembre 2015 (n.m. non mesuré)

Période (2015)	Février - mars	Avril - mai	Mai – juin	Juin – juillet	Juillet - septembre
Temps d'immersion (semaines)	9	5	5	6	10
Digestion anaérobie	Optimale	<i>Vidange</i>	Non optimale	Optimale	Non optimale
Milieu d'immersion	Lisier (batch 1)	<i>Air libre</i>	Lisier (batch 2)		
Température (°C)	30	n. m.	20	30	35-40
pH	7	-	n. m.	8,33	7

2 MECANISMES DE BIODETERIORATION DES MATERIAUX CIMENTAIRES

Cette partie vise à analyser le comportement des pâtes de ciment immergées dans le lisier de bovin en fermentation anaérobie, et à acquérir des données de profondeur d'altération en condition *in situ*. Les prélèvements de deux échantillons de pâtes de CEM I, CEM III/C et CAC ont été effectués après 35 semaines dans le digesteur semi-industriel. Les échantillons de pâtes de ciment ont été sciés et préparés pour faire des observations et des analyses microstructurales (résinage, polissage, métallisation) (Chapitre II). Les observations microstructurales (MEB) accompagnées d'analyses chimiques par EDS de la section transversale des échantillons ont été réalisées afin de distinguer les modifications d'ordre microstructurales de la matrice cimentaire comme la perte de densité, la dissolution des anhydres, les fissurations, la précipitation de composés ou encore les variations de compositions chimiques (cartographies et pointés EDS). Des images par microscopie électronique à balayage (MEB) ainsi que des analyses chimiques (EDS et microsonde) ont été effectuées sur chacune des pâtes de ciment testées. À l'instar des essais pratiqués en laboratoire, les observations microscopiques et les analyses de la microstructure permettent de définir des zones de compositions chimiques différentes depuis la périphérie externe vers l'intérieur des échantillons. Enfin, des analyses chimiques à la microsonde offrant une plus grande précision par rapport à l'EDS ont aussi été menées. Comme dans le chapitre précédent, les analyses chimiques affichées ci-après permettent de suivre l'évolution des éléments majeurs présents dans la portion hydratée des matrices cimentaires étudiées : le calcium, le silicium, l'aluminium, le soufre, le fer (et le magnésium pour la pâte de CEM III/C). Ces analyses chimiques révèlent aussi l'évolution d'un élément supplémentaire, à l'origine absent des matériaux cimentaires testés, le phosphore. Pour rappel, le phosphore avait été détecté à la surface des matrices cimentaires exposées au biodéchet digéré en laboratoire (Chapitre IV).

Ces investigations permettent de mettre en évidence des mécanismes et des profondeurs de détérioration des pâtes dues à leur immersion dans le lisier en conditions de fermentation anaérobie *in situ*.

2.1 OBSERVATION MACROSCOPIQUE

La Figure I-5 montre l'apparence macroscopique des échantillons de pâtes de ciment après 35 semaines dans le digesteur anaérobie.



Figure I-5 : Observation macroscopique des coupons après 35 semaines dans le digesteur anaérobie *in situ* (plateforme de méthanisation SOLIDIA)

Les inscriptions faites initialement avant l'immersion sur les échantillons sont encore lisibles à leur surface. La surface de la pâte de CEM I apparaît avec une couche blanchâtre et craquelée. Certaines portions de cette couche blanchâtre ne sont plus solidaires du reste de la pâte de ciment par endroit. La surface de la pâte de CEM III/C apparaît, elle, brunâtre. La surface de la pâte de CAC quant à elle a un aspect lisse et tacheté de points noirs. Contrairement au CEM I, les couches périphériques des pâtes de CEM III/C et de CAC sont solidaires de l'échantillon.

2.2 CIMENT ORDINAIRE : CEM I

2.2.1 Observation microscopique et analyses EDS

La Figure IV-2 montre une observation MEB en mode électrons rétrodiffusés de la périphérie d'une section droite de pâte de CEM I après 35 semaines dans la cuve de méthanisation. L'image MEB présentée a été complétée par des analyses chimiques par EDS (cartographie et analyses ponctuelles). Ces analyses ont permis de définir quatre zones de compositions chimiques distinctes depuis l'intérieur (zone 1 = zone saine) vers l'extérieur (zone 4 = zone en contact avec le milieu) de l'échantillon.

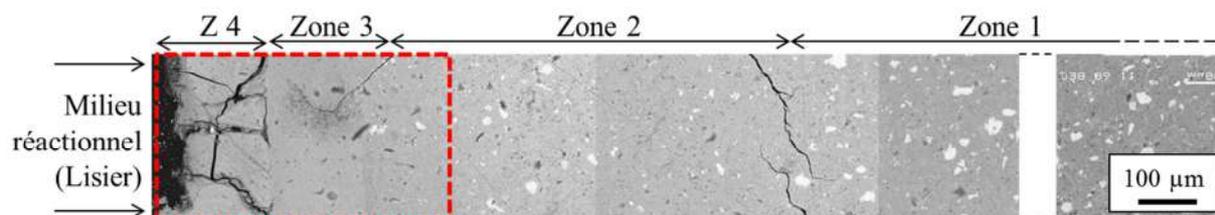


Figure I-6 : Observation au MEB (mode électrons rétrodiffusés) d'une coupe transversale de la pâte de ciment CEM I après 35 semaines d'exposition dans une cuve anaérobie contenant du lisier bovin en digestion anaérobie.

Chapitre V : Essai *in situ* : Analyse des mécanismes d'altération des matrices cimentaires exposées dans le digesteur d'une installation préindustrielle de méthanisation

La zone 4 est très craquelée et se détache aisément du reste de l'échantillon (comme déjà observé lors de l'analyse macroscopique des coupons au § 2.1). De nombreuses fissures sont observées dans la zone 4 contrairement aux autres zones. Comme observé macroscopiquement, cette zone ne montre donc pas de cohésion avec le reste de la matrice cimentaire. Ceci suppose que les phases responsables de la structuration de la matrice cimentaire (hydrates C-S-H en particulier) sont absentes. La zone 2 est également marquée par la présence de fissuration. La densité de phases anhydres marque une réelle distinction entre la zone saine (zone 1) et les zones périphériques altérées (zones 2 à 4). Dès la zone 2, un appauvrissement net en espèces anhydres par rapport à la zone 1 est observé. Les zones 3 et 4 quant à elles apparaissent complètement dénuées d'anhydres résiduels.

Une cartographie EDS des zones les plus exposées au milieu réactionnel (complétée par des analyses ponctuelles) a permis d'identifier la composition chimique en Ca, Si, P, Al et S dans les différentes zones périphériques de l'échantillon (Figure I-7).

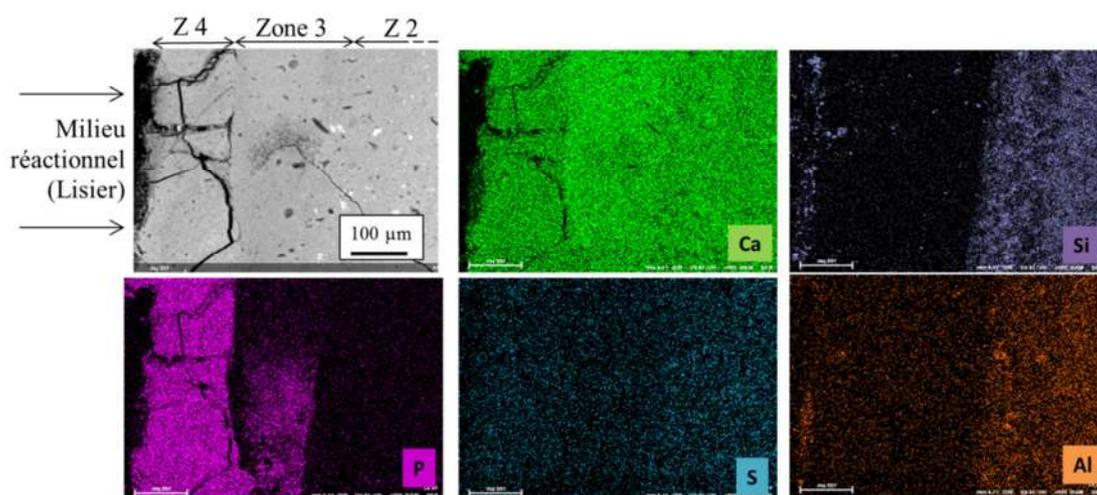


Figure I-7 : Cartographie EDS réalisée sur une coupe transversale de la périphérie de l'échantillon de pâte de CEM I après 35 semaines d'exposition dans une cuve anaérobie contenant du lisier bovin en fermentation anaérobie.

Cette cartographie et les analyses ponctuelles EDS permettent de mettre en évidence un enrichissement important en phosphore dans la zone 4. Parallèlement, la quantité de calcium est stable en zone 2 par rapport à la zone 1 (autour de 60 %), mais elle augmente dans la zone 3 ($76,63 \pm 14,02$) avant de diminuer légèrement en zone 4 ($58,01 \% \pm 1,75$). L'Al et le Si initialement à des teneurs autour de 4 % et 25 % ne sont que faiblement présents en zone 3 ($2,26 \% \pm 0,10$ et $8,92 \% \pm 1,30$) et en zone 4 ($0,16 \% \pm 0,10$ et $0,92 \% \pm 0,30$). En revanche, cette zone est le lieu de la formation de composés

enrichis en P et en Ca. Des pointés EDS, effectués aléatoirement dans la zone 4, ont permis d'identifier en moyenne des teneurs de 38,05 % \pm 1,00 en P_2O_5 et 58,01 % \pm 1,75 en CaO.

2.2.2 Composition chimique de la matrice cimentaire

La composition chimique de la portion hydratée de la pâte de CEM I après 35 semaines d'exposition dans le digesteur anaérobie a été caractérisée par microsonde électronique. Son évolution en fonction de la distance par rapport à la surface de l'échantillon est présentée sur la Figure IV-4.

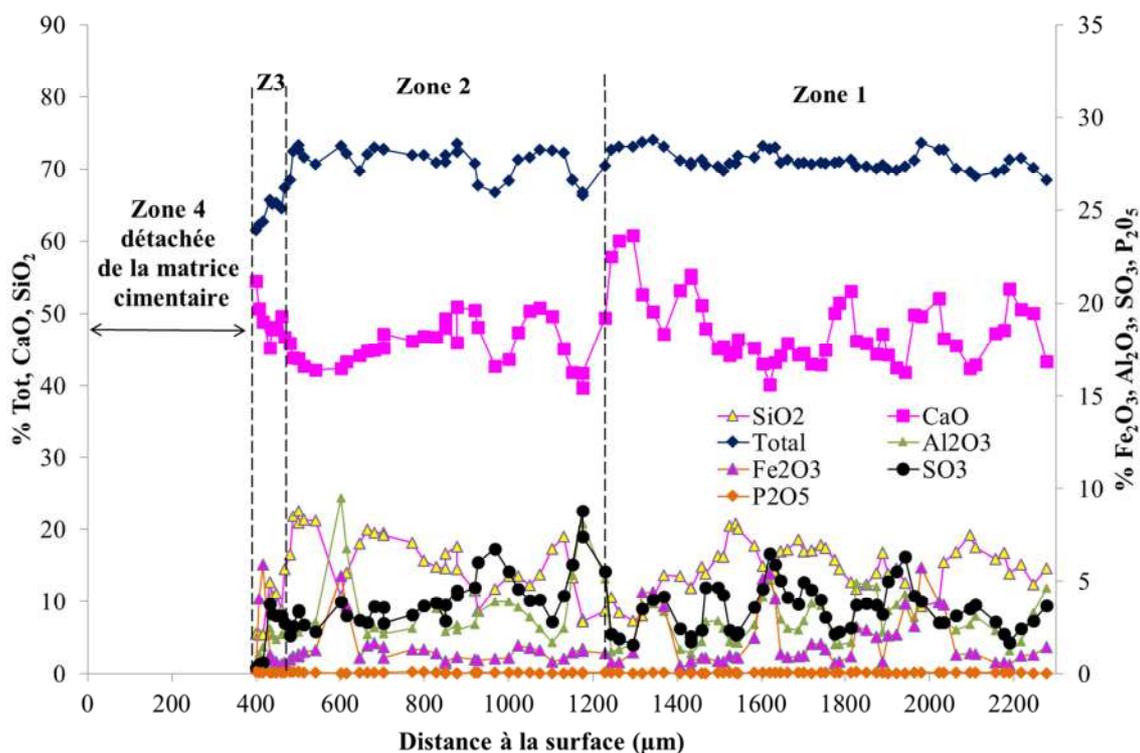


Figure I-8 : Composition en CaO, SiO₂, Al₂O₃, SO₃, P₂O₅ et oxydes totaux, en fonction de la distance par rapport à la surface, d'une pâte de CEM I immergée pendant 35 semaines dans un digesteur anaérobie (analyse par microsonde électronique)

L'analyse a pu être effectuée uniquement pour les zones 1 à 3 préalablement définies à partir de l'imagerie MEB, car la zone 4 n'était plus solidaire du reste de l'échantillon.

- La portion hydratée de la zone 1, correspondant à une zone saine, est composée principalement de calcium et de silicium représentés respectivement par une teneur en oxyde de calcium (CaO) autour de 50 % et une teneur de silice (SiO₂) entre 10 et 15 %. Le fer, l'aluminium et le soufre sont quant à eux beaucoup plus faiblement représentés (respectivement 3 %, 5 % et 4 %). La matrice cimentaire saine ne contient pas de phosphore.

- La zone 2 (dont l'épaisseur est estimée à environ 800 μm) affiche une légère augmentation de la quantité moyenne de soufre. Le pourcentage d'oxydes totaux est identique à celui de la zone 1 (80 %).

La composition chimique de la zone 3 périphérique (à peine 100 μm d'épaisseur) s'illustre par un léger enrichissement en Ca par rapport à la zone 2. Cet enrichissement peut être dû à la précipitation de composés enrichis en calcium. Ces composés calciques pourraient être de la calcite comme déjà détectée dans des travaux précédents lors de l'immersion de matériaux cimentaires dans des lisiers (Bertron et al., 2006 ; Sánchez et al., 2009 ; Massana et al., 2013) et dans les milieux en digestion anaérobie comme montré dans le chapitre IV

La Figure IV-8 récapitule schématiquement les principales modifications structurales et chimiques mises en évidence en surface de la matrice cimentaire de CEM I après son immersion pendant 35 semaines dans du lisier bovin dans une cuve de méthanisation.

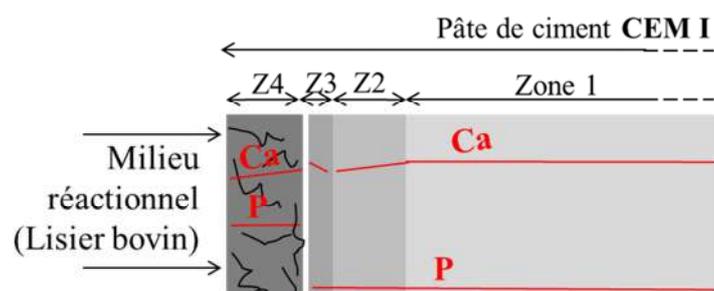


Figure I-9 : Bilan schématique des modifications structurales et chimiques des pâtes de CEM I après 35 semaines d'immersion dans du lisier bovin en fermentation anaérobie.

Les modifications se traduisent par un enrichissement en P et en S en périphérie à l'image des échantillons de pâte de CEM I testés en laboratoire (Chapitre IV). La zone enrichie en P, la zone 4, se dissocie du reste de l'échantillon contrairement aux échantillons immergés en laboratoire (Chapitre IV). En bioréacteur, la zone enrichie en phosphore après 24 semaines d'immersion atteignait seulement 50 μm d'épaisseur alors qu'ici elle atteint 400 μm .

2.3 CIMENT DE HAUT FOURNEAU : CEM III/C

2.3.1 Observation microscopique et analyses EDS

Une observation MEB en mode électrons rétrodiffusés de la périphérie externe d'une coupe transversale de la pâte de CEM III/C après 35 semaines d'immersion dans le lisier bovin en digesteur anaérobie est présentée dans la Figure IV-9. À l'instar de la pâte de CEM I, l'imagerie acquise au MEB

Chapitre V : Essai *in situ* : Analyse des mécanismes d'altération des matrices cimentaires exposées dans le digesteur d'une installation préindustrielle de méthanisation

en mode électrons rétrodiffusés a été complétée par des analyses chimiques par EDS (cartographie et analyses ponctuelles) qui ont permis d'identifier une zonation microstructurale de la périphérie de l'échantillon depuis la zone 1, saine, vers la zone 3, la plus exposée.

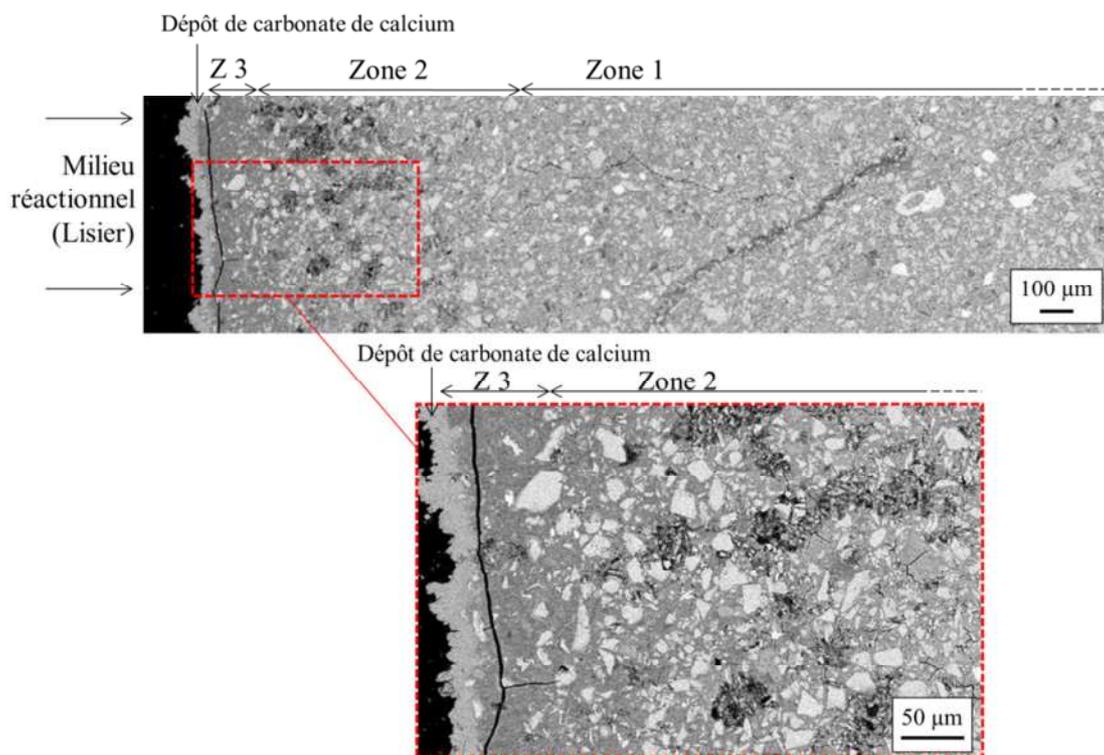


Figure I-10 : Observation MEB (mode électrons rétrodiffusés) d'une coupe transversale d'une pâte de ciment CEM III/C après 35 semaines dans le lisier bovin en digesteur anaérobie.

Trois zones peuvent être observées depuis la zone saine située à l'intérieur de l'échantillon vers l'extérieur exposé au lisier en digesteur anaérobie. La zone 1 correspond à la zone saine qui n'a subi aucune modification particulière par rapport à une pâte de CEM III/C de référence. À l'image de la pâte de CEM I, des fissurations en profondeur ont également été observées dans la zone 1. La zone 2 présente un réseau de microfissurations et comporte des portions de pâte avec des niveaux de gris plus élevés ce qui traduit l'intensité du signal plus faible et donc des portions moins denses. Des analyses EDS ponctuelles sur ces microfissures ont révélé une importante teneur en soufre (SO_3 à $19,4\% \pm 2,0\%$). Les microfissurations ont donc été probablement occasionnées par la précipitation d'ettringite délétère (volume molaire élevé) à l'image de ce qui avait été déjà observé sur les pâtes de CEM III/C immergées dans le biodéchet digéré (Chapitre IV). Une telle quantité de S n'est pas détectée dans la pâte environnante en zone 2 (SO_3 à $10,9\% \pm 1,6$). L'observation permet aussi de distinguer un dépôt à la surface de l'échantillon. Cette couche s'apparente fortement à un dépôt de carbonates de

calcium, car elle est principalement constituée de calcium comme le révèlent les analyses EDS localisées sur cette zone (CaO à 98,8 % \pm 3,7).

Par ailleurs, l'observation des phases anhydres montre la préservation de ces dernières par rapport à celles de la pâte de CEM I. La concentration des phases anhydres résiduelles tend tout de même à diminuer à l'approche de la surface exposée au milieu réactionnel. La zone saine (zone 1) montre une importante concentration en phases anhydres. Ensuite, la zone 2 montre une densité de phases anhydres un peu plus faible que celle de la zone 1. Enfin, la zone 3 affiche une nette diminution de la concentration en phases anhydres.

De façon inattendue et contrairement aux pâtes de CEM I ou encore aux essais en bioréacteur, aucun enrichissement en P n'a été détecté par l'analyse EDS sur cet échantillon ou encore sur d'autres échantillons de formulation similaire exposés au lisier.

2.3.2 Composition chimique de la matrice cimentaire

La Figure IV-10 montre l'évolution de la composition chimique (par microsonde) de la portion hydratée de la pâte de CEM III/C après 35 semaines d'exposition dans du lisier bovin en fermentation anaérobie.

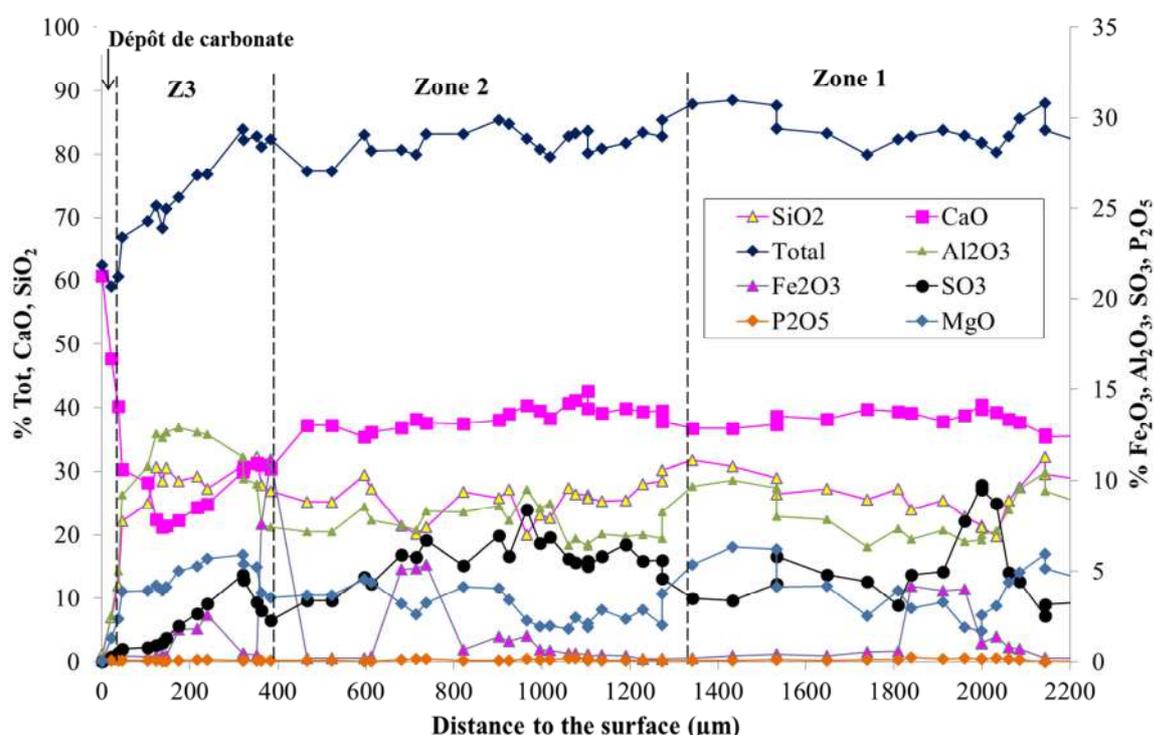


Figure I-11 : Composition en CaO, SiO₂, Al₂O₃, SO₃, P₂O₅, MgO et oxydes totaux, en fonction de la distance par rapport à la surface, d'une pâte de CEM III/C immergée pendant 35 semaines dans la cuve de méthanisation (analyse par microsonde électronique)

Les analyses chimiques pénètrent à 2200 micromètres à l'intérieur de la pâte de ciment. Plusieurs particularités ont pu être identifiées :

- La zone 1 est la zone saine avec une composition chimique en calcium, silice, alumine, magnésium et soufre correspondant aux pourcentages en oxydes suivants : 40 % de CaO, 25 % de SiO₂, 8-9 % d'Al₂O₃; 5 % de MgO et 3 % de SO₄.
- La zone 2 (dont l'épaisseur est d'environ 1000 µm) se distingue par une augmentation de la quantité moyenne de soufre. Les teneurs relatives des autres oxydes restent constantes.
- La zone 3 (dont l'épaisseur est d'environ 300 µm) est la zone où les proportions d'Al₂O₃ et de SiO₂ deviennent supérieures à celle du CaO. Cette zone est légèrement décalcifiée par rapport à la zone 2 (teneur relative en CaO comprise entre 20 % et 30 %). La part d'alumine augmente et devient supérieure à 10 %. La quantité totale d'oxydes analysés diminue pour atteindre seulement 60 % au lieu de 80 % dans la zone saine.
- La zone la plus périphérique est essentiellement composée de CaO (jusqu'à 60 %). Les parts de silice et d'alumine disparaissent totalement. Cette zone correspond au dépôt de carbonate initialement observé et identifié par imagerie MEB et analyse EDS.

Encore une fois, l'analyse faite à la microsonde n'a pas détecté de P.

La Figure I-12 dresse le bilan des changements occasionnés sur la surface de la pâte de CEM III/C après de 35 semaines dans le lisier bovin en fermentation anaérobie.

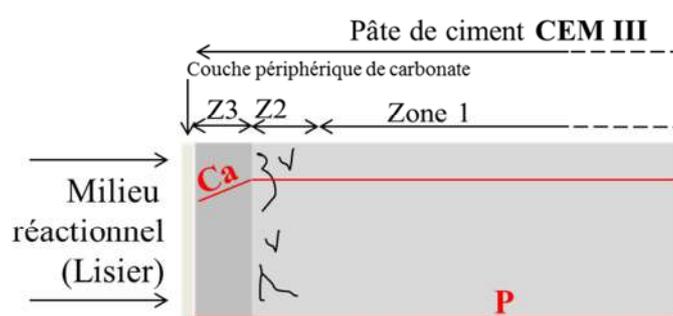


Figure I-12 : Bilan schématique des modifications chimiques des pâtes de CEM III/C après son immersion pendant 35 semaines dans le digesteur anaérobie.

Les analyses ont permis de constater une décalcification de la matrice cimentaire ainsi qu'un enrichissement en soufre dans la zone 2. Ces mêmes phénomènes avaient également été mis en

Chapitre V : Essai *in situ* : Analyse des mécanismes d'altération des matrices cimentaires exposées dans le digesteur d'une installation préindustrielle de méthanisation

évidence pour des échantillons de pâte de CEM III/C à partir des essais en bioréacteurs en laboratoire du chapitre précédent. La matrice cimentaire est également recouverte d'un dépôt de carbonates. Dans les bioréacteurs, la matrice de CEM III/C montrait une précipitation de carbonates dans la profondeur de la matrice (détectée par DRX) (par exemple depuis 200 à 700 μm dans le matériau après 24 semaines d'immersion). Ici, le dépôt est en périphérie et a une épaisseur d'environ 25 μm . La calcite a donc pu précipiter directement à la surface de la pâte de ciment dans ces conditions. L'échantillon montre aussi des fissures en zone 2 comme déjà illustrées avec le même type d'échantillon exposé en bioréacteur. Après 24 semaines en bioréacteur (en laboratoire), la zone fissurée s'étendait entre 700 et 1400 μm dans la profondeur du matériau soit sur une épaisseur de 700 μm . Ici, après 35 semaines dans les conditions *in situ*, cette couche fissurée s'étend dans une zone de 100 à 500 μm environ de profondeur soit une épaisseur de 400 μm . Pour une échéance à peu près comparable, les profondeurs dégradées mesurées en bioréacteur pour un échantillon de même formulation sont a priori plus importantes. On note aussi l'absence de phosphate dans l'échantillon de pâte de CEM III/C après son immersion dans le lisier. Pourtant, le P a bien été détecté dans la pâte de CEM I dans le lisier et aussi dans la pâte de CEM III/C en bioréacteur (Chapitre IV).

2.4 CIMENT ALUMINEUX : CAC

2.4.1 Observation microscopique et analyses EDS

L'observation MEB en mode électrons rétrodiffusés de la section droite de la pâte de ciment CAC exposée pendant 35 semaines dans du lisier bovin en fermentation anaérobie est présentée dans la Figure IV-13.

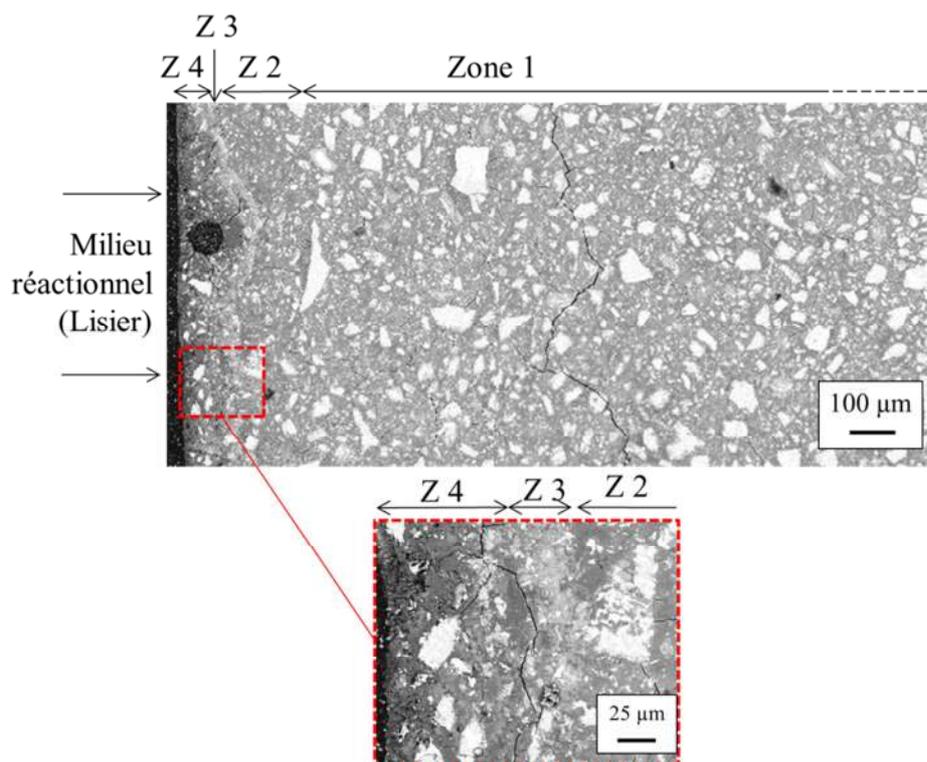


Figure I-13 : Observation MEB (mode électrons rétrodiffusés) de la pâte de ciment CAC après 34 semaines en lisier bovin en fermentation anaérobie

L'observation de la Figure IV-13 met directement en évidence la faible épaisseur (200 µm) de la zone modifiée de la pâte de CAC par rapport à celles des pâtes de CEM I et de CEM III/C immergées pourtant dans les mêmes conditions et à la même échéance de prélèvement. L'observation de la portion hydratée de la matrice cimentaire au MEB montre une perte apparente de densité dans la zone 4. La frontière entre les zones 3 et 4 est marquée par la présence de fissuration. La zone 3 est très fine (environ 20 µm) et se distingue des autres par un front diffus de précipitation qui apparaît plus claire à l'image que les portions hydratées voisines. La zone périphérique, zone 4, montre davantage de zones sombres (de très faible densité atomique) par rapport aux autres zones. Ceci traduit une porosité plus importante comparée aux autres zones. La zone 4 est aussi une région fortement enrichie en phosphore comme l'illustre la cartographie EDS affichée sur la Figure I-14.

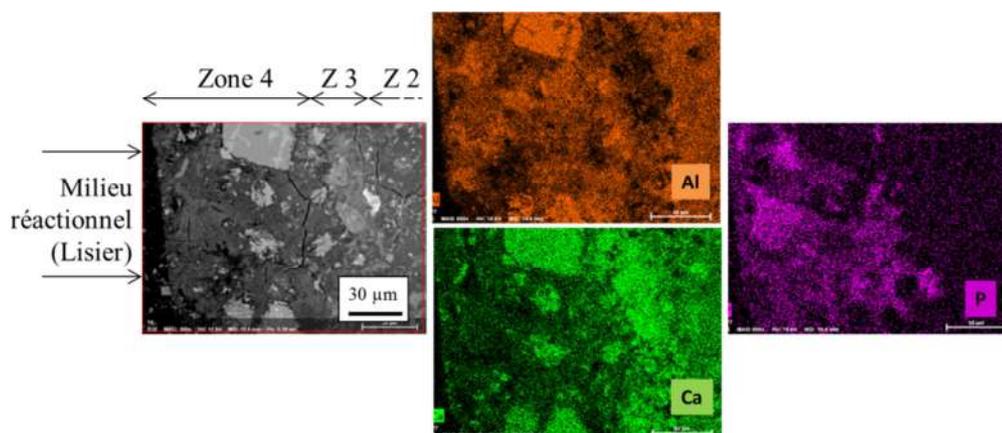


Figure I-14 : Cartographie EDS réalisée sur périphérie de l'échantillon de pâte de CAC après 35 semaines d'immersion dans du lisier bovin.

L'observation des phases anhydres montre une meilleure préservation des phases anhydres en périphérie par rapport aux pâtes des autres ciments commerciaux. Un appauvrissement est tout de même visible depuis la zone 2 jusqu'à la surface exposée au lisier. Comme pour la pâte de CEM III/C, on distingue tout de même encore la présence d'espèces anhydres dans les zones les plus périphériques (zone 3 et 4) après 35 semaines d'immersion dans le digesteur contrairement à ce qui a pu être observé dans le cas du CEM I.

La pâte de CAC montre également des fissurations importantes en profondeur (zone 1) comme les pâtes de CEM I et de CEM III/C.

2.4.2 Composition chimique de la matrice cimentaire

La Figure IV-14 présente les analyses chimiques par microsonde dans la profondeur de la pâte de ciment CAC après 35 semaines d'immersion dans la cuve de méthanisation. Les zones 1 à 4, déjà identifiées par imagerie MEB et analyses EDS, ont été reportées sur la figure pour faciliter le repérage.

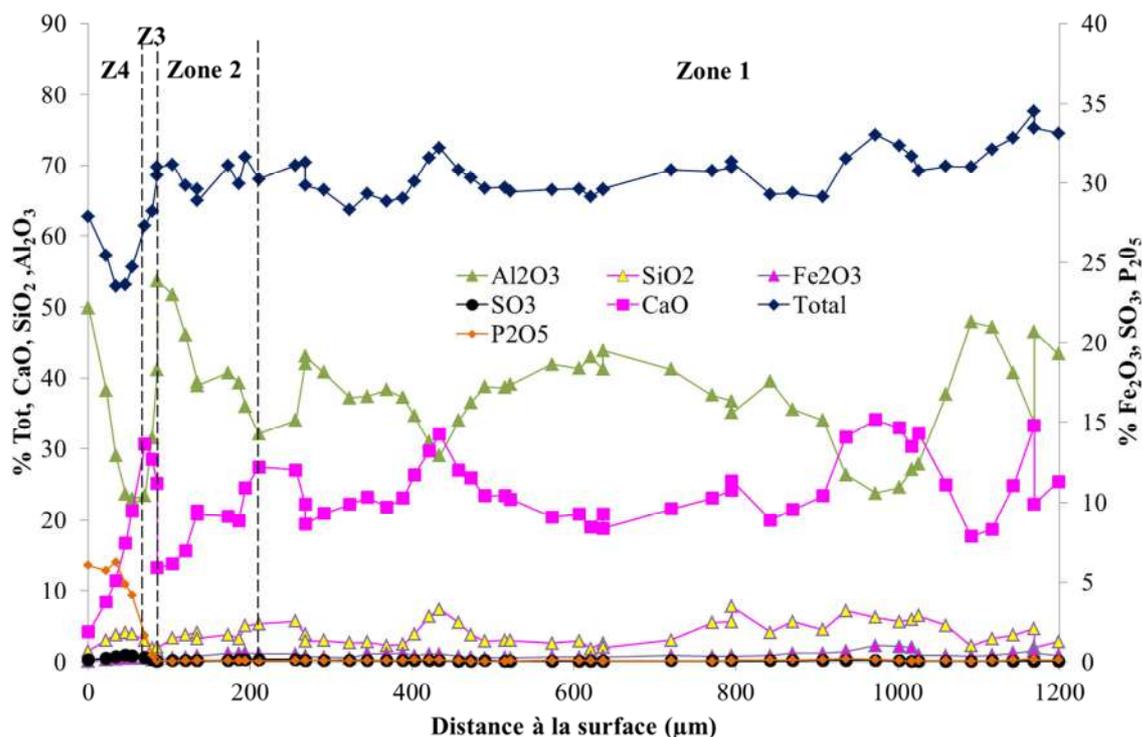


Figure I-15 : Composition en CaO, SiO₂, Al₂O₃, SO₃, P₂O₅ et oxydes totaux, en fonction de la distance par rapport à la surface d'une pâte de CAC immergée pendant 35 semaines dans le digesteur anaérobie (analyse par microsonde électronique)

- L'analyse chimique de la zone 1 est fidèle à la portion hydratée des ciments alumineux principalement composés de Ca et d'Al. L'analyse montre donc une représentation relative en oxydes de 35 % d'Al₂O₃, de 25 % CaO et 2-3 % de SiO₂.
- La zone 2 est décalcifiée, la proportion de CaO chute de 25 à 15 %. La teneur d'alumine augmente proportionnellement de 15 à 25 % dans cette même zone.
- La composition chimique de la zone 3 affiche une augmentation importante de la teneur de CaO qui passe de 10 à 30 % ainsi qu'une chute de la teneur d'alumine. Cette zone pourrait être le lieu d'une précipitation de carbonate de calcium à l'image de la précipitation d'aragonite en profondeur de la pâte de CAC exposée au biodéchet en bioréacteur (Chapitre IV).
- La zone 4 est caractérisée par un enrichissement progressif en P₂O₅ de 0 à 10 %. La teneur d'alumine augmente fortement dans cette zone de 20 à 50 %. À noter, cette zone montre une chute importante du Ca (CaO de 30 à 5 %).

La Figure IV-16 fait le bilan des changements à la surface de la pâte de CAC après son immersion prolongée de 35 semaines dans la cuve de méthanisation.

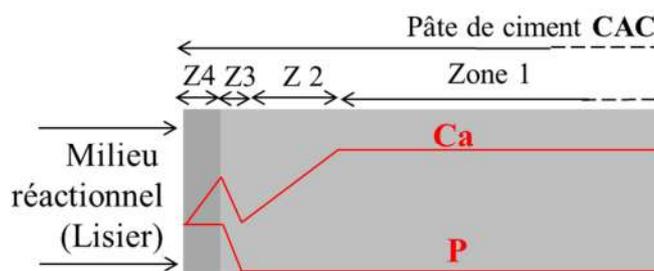
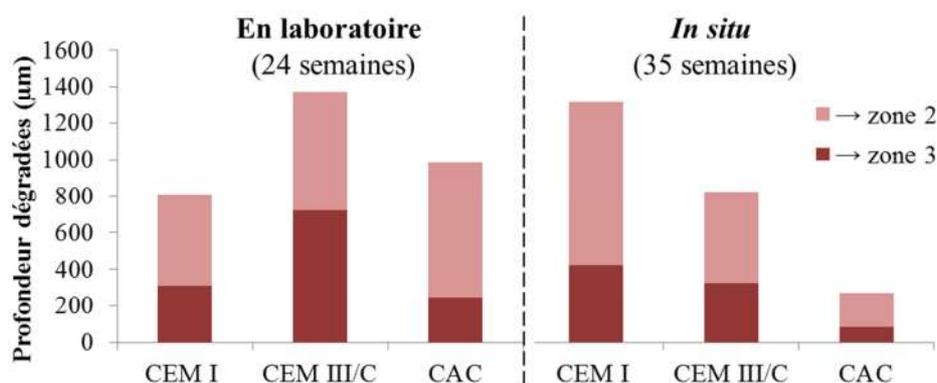


Figure I-16 : Bilan schématique des modifications structurales et chimiques de la pâte de CAC à la suite de son exposition pendant 35 semaines dans du lisier bovin.

La zone altérée est particulièrement peu épaisse puisqu'elle ne dépasse pas les 200 μm . La partie externe de la pâte de CAC (zone 4) a subi une décalcification et un enrichissement en phosphore. L'enrichissement en P reste moins prononcé que celui de la zone 4 de la pâte de CEM I. Les mêmes observations avaient été rapportées sur la pâte de CAC exposée au biodéchet digéré en bioréacteur. L'enrichissement en Ca dans la zone 3 peut également s'apparenter à l'enrichissement en Ca déjà constaté dans la pâte de CAC exposée au biodéchet. Enfin, la surface de la pâte de CAC est marquée par des fissurations en périphérie.

2.5 PROFONDEURS DETERIOREES

Ce paragraphe donne les profondeurs détériorées obtenues par les analyses de la microstructure des pâtes de ciments commerciaux étudiées en laboratoire et en condition *in situ* à des échéances relativement proches. La Figure I-17 montre les profondeurs mesurées jusqu'à la zone 2 et la zone 3 pour les pâtes de ciment CEM I, CEM III/C et CAC après 24 semaines d'exposition en biodéchet en digestion anaérobie normale et après 35 semaines dans le digesteur anaérobie.



Chapitre V : Essai *in situ* : Analyse des mécanismes d'altération des matrices cimentaires exposées dans le digesteur d'une installation préindustrielle de méthanisation

Figure I-17 : Profondeurs dégradées mises en évidence par les analyses microstructurales des pâtes de ciments commerciaux (CEM I, CEM III/C et CAC) dans les expériences en laboratoire (24 semaines en bioréacteur) et en conditions *in situ* (35 semaines)

Premièrement, les profondeurs dégradées mesurées en laboratoire et *in situ* sont du même ordre de grandeur. Elles sont comprises entre 300 et 1400 μm pour des périodes d'exposition de 24 à 35 semaines. Pourtant, si les concentrations en agent agressifs étaient du même ordre de grandeur, les conditions d'immersion en laboratoire et *in situ* n'étaient pas similaires. Pour rappel, le rapport de surface exposée sur le volume de milieu réactionnel *in situ* était 10^4 fois plus faible que celui en laboratoire. Les surfaces dans les conditions *in situ* étaient donc potentiellement sujettes à être exposées à un réservoir plus important en composés agressifs.

La Figure I-17 met en évidence des dissimilitudes quant aux performances des liants commerciaux principalement dans le cas des profondeurs altérées allant jusqu'à la zone 2. De manière globale (en prenant en compte les autres échéances en laboratoire), les meilleures performances étaient attribuées au CAC en laboratoire. C'est également le cas pour les essais *in situ* présentés ici. En prenant en compte les profondeurs dégradées jusqu'à la zone 3 on retrouve, de la même façon, les meilleures performances pour le CAC en laboratoire et *in situ*.

En revanche, Le comportement du CEM III/C n'est pas le même selon les conditions opérées. En bioréacteur, celui-ci montrait les performances les plus mauvaises tout au long de l'étude alors qu'ici il est plus performant que le CEM I.

3 DISCUSSIONS

Les expériences *in situ* réalisées dans cette thèse, dans un digesteur pré-industriel instrumenté avaient pour objectif : (i) d'évaluer l'effet d'échelle, associé à l'écart important des dimensions entre les conditions d'immersions en laboratoire et *in situ*, (ii) de valider les résultats déjà obtenus en laboratoire sur le plan des mécanismes et des cinétiques d'altération, et (iii) d'évaluer les comportements de trois matériaux aux compositions contrastées en conditions réelles d'altération dans des essais à long terme.

Pour mémoire, les conditions auxquelles les échantillons de pâtes de ciment ont été successivement exposés étaient :

- en digestion anaérobie pendant 9 semaines avec de fortes concentrations (2000-5000 mg.L⁻¹) en AGV et CO₂ dissous (HCO₃⁻), aussi jusqu'à 700 mg.L⁻¹ de NH₄⁺ ainsi que de plus faibles concentrations en Mg²⁺ (200 mg.L⁻¹), en PO₄²⁻ (100 mg.L⁻¹), tout cela maintenu à 37 °C et à des pH 7,
- à l'air libre durant 5 semaines,
- en digestion anaérobie à des conditions de températures entre 30 et 40 °C et à des conditions de pH majoritairement neutres en digesteur anaérobie pendant les 21 semaines suivantes.

3.1 SYNTHÈSE DES PHÉNOMÈNES D'ALTÉRATION EN CONDITION IN SITU (DIGESTEUR SEMI-INDUSTRIEL)

Cette partie résume les modifications majeures des pâtes de ciments identifiées suite à leur immersion *in situ*. Ces modifications structurales et chimiques des pâtes de ciments ont été mises en évidence à partir des observations MEB et des analyses chimiques des matrices cimentaires après leur exposition pendant 35 semaines dans le digesteur.

3.1.1 Décalcification

Un phénomène de décalcification a été identifié en surface des pâtes de CEM III/C et de CAC. Dans le précédent chapitre, ce phénomène avait été expliqué par une attaque liée à la présence d'acides organiques (spécifiquement des AGV) (Berton et al. 2007) et d'ammonium (Escadeillas and Hornain, 2008). La production d'AGV (2000 – 5000 mg.L⁻¹) et de NH₄⁺ (500-600 mg.L⁻¹) a bien été mesurée durant la première campagne de digestion anaérobie. La matière organique du lisier est aussi dégradée au cours de la période de digestion anaérobie non optimale. Le lisier en condition de

stockage génère d'ores et déjà des métabolites du type AGV et/ou ammonium (Chapitre I, partie 2, § 2.2.1.2) (Sánchez et al., 2009 ; Massana et al., 2013). On rappelle que la décalcification de la matrice cimentaire entraîne la dissolution au moins partielle des phases anhydres et hydratées de la matrice cimentaire.

Pour le CEM I, la décalcification de la matrice cimentaire n'a pas pu être vérifiée par les analyses chimiques par microsonde électronique car, la zone 4 de la pâte de CEM I, très fragile, s'était désolidarisée du reste de l'échantillon. Néanmoins, cette fragilité témoigne d'une altération majeure et donc est probablement le signe de la dissolution des hydrates responsables de la résistance mécanique de la matrice cimentaire. Cette dissolution des hydrates dans la zone 4 est vraisemblablement le résultat de phénomènes de décalcification intense.

De plus, les zones 2 des pâtes de ciment CEM I et CEM III/C présentent la composition chimique de la zone de transition distinguée par un enrichissement en S lors de la décalcification par des acides organiques (Bertron et al. 2007) ou de l'ammonium (Poyet et al., 2012).

3.1.2 Carbonatation

La pâte de CEM III/C présente un dépôt de carbonate périphérique bien distinct, directement à la surface du matériau. Le dépôt de carbonate de calcium à la surface des CEM III/C peut être à l'origine de l'absence de P. Les conditions à la surface des pâtes de CEM III/C dans le lisier ont été propices à la précipitation de carbonate alors qu'elles ne l'étaient pas en bioréacteur. La précipitation de calcite en profondeur peut être due à la colonisation de l'échantillon en surface où les conditions sous le biofilm au contact direct du matériau ne sont pas les conditions de précipitation des carbonates (pH, espèces ioniques) (Magniont et al., 2011). Une activité microbienne moins intense à la fin de la période d'immersion lors du déclin de la production de CH₄ comparée à celles dans les bioréacteurs en digestion anaérobie a pu conduire à une moindre colonisation des microorganismes en surface des pâtes de ciment.

Une accumulation de calcium a été détectée dans la profondeur des pâtes de CEM I et de CAC, plutôt dans la zone intermédiaire 3. Cette accumulation pourrait s'expliquer par la précipitation de carbonate de calcium à l'instar de ce qui a déjà été mis en évidence lors des essais en bioréacteur (Chapitre IV) ou encore lors d'autres études réalisées en milieu biologique (Lajili et al., 2008 ; Magniont et al., 2011). Ici, la précipitation de carbonates de calcium n'a pas été confirmée par les analyses minéralogiques. Cependant, plusieurs milliers de mg.L⁻¹ d'ions bicarbonates ont été dosés durant la digestion anaérobie du lisier (de 0 à 9 semaines) donnant lieu à un milieu incrustant responsable de la formation de carbonates de calcium (Chapitre III, § 1.3). Koenig et Dehn (2016) ont détecté la formation de calcite en périphérie des échantillons de béton dans la phase liquide du digesteur (Koenig and

Dehn, 2016). De plus, la carbonatation des matériaux cimentaires exposés aux lisiers a souvent été identifiée dans la littérature (Bertron et al., 2006 ; Sánchez et al., 2009 ; Massana et al., 2013).

3.1.3 Enrichissement en phosphore

Un enrichissement en P dans la zone la plus exposée des pâtes de CEM I et de CAC au lisier en fermentation anaérobie a été détecté. Ici, le phosphore est apporté par le milieu réactionnel, le lisier. Dans le lisier en digestion anaérobie, les concentrations en PO_4^{2-} s'élevaient à 100 mg.L^{-1} . Les excréments animaux contiennent généralement du phosphore (Barnett, 1994). Comme rapporté par les travaux de Secco et al. (2015), les réactions entre le phosphate présent dans le milieu agressif et le calcium libéré de la matrice cimentaire aboutissent à la précipitation de composés phosphatés comme l'hydroxyapatite ou un de ses précurseurs amorphes dans la matrice cimentaire.

Ici, la pâte de CEM I montre une zone enrichie en P et en Ca. Cette zone est potentiellement le lieu de la précipitation de phosphate de calcium à l'instar du même phénomène déjà mis en évidence dans les expériences en laboratoire (Chapitre 4). Les AGV présents dans les lisiers ont provoqué la décalcification des phases cristallines de la matrice cimentaire. Ainsi, le phosphate a pu réagir avec le calcium libéré. Ici, cette zone de la pâte de CEM I fortement enrichie en P s'est complètement fissurée et désolidarisée du reste de la matrice cimentaire après 35 semaines dans le digesteur. En revanche, la zone périphérique des pâtes de CEM I enrichie en P s'était a priori densifiée dans les bioréacteurs de laboratoire au cours de l'immersion, mais elle était restée solidaire du reste de l'échantillon.

3.1.4 Bilan sur les mécanismes d'altération *in situ* versus laboratoire

Les phénomènes d'altération des pâtes de ciment exposées à la digestion anaérobie de lisier de bovin mis en évidence par les expériences *in situ* sont globalement assez similaires à ce qui a été observé par les expériences en laboratoire, en conditions maîtrisées et reproductibles, avec un biodéchet de nature différente. Les expériences menées *in situ* ont permis d'identifier la décalcification, l'enrichissement en P ainsi que la carbonatation des matériaux cimentaires comme l'illustre le Tableau I-2 **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**

Tableau I-2 : Récapitulation des mécanismes de biodétérioration en conditions *in situ* et en laboratoire (n.c. : non confirmé par analyses minéralogiques)

	<i>In situ</i>			En laboratoire		
	CEM I	CEM III/C	CAC	CEM I	CEM III/C	CAC
Décalcification	oui	oui	oui	oui	oui	oui
Carbonatation	n. c.		n. c.			
Enrichissement en P	oui	non	oui			

La différence principale notée est celle liée aux détériorations plus intenses observées sur la pâte de CEM I dont la zone périphérique a perdu sa cohésion ce qui est le signe d'une décalcification intense. A contrario, les pâtes de CAC et de CEM III/C ont montré un meilleur comportement de leur zone périphérique, liée à une décalcification moins intense. Les conditions chimiques différentes entre digesteur *in situ* et de laboratoire (en termes de concentration en AGV, ammonium et/ou autres composés) expliquent peut-être cette discrimination plus marquée entre le ciment de référence et les deux ciments théoriquement plus adaptés à l'environnement considéré (CEM III/C et CAC).

3.2 PERFORMANCE DES CIMENTS COMMERCIAUX

3.2.1 Ciment ordinaire

Le ciment ordinaire montre les profondeurs dégradées les plus importantes dans les expériences *in situ*.

Par ailleurs, comme évoqué plus haut, il est le seul à avoir une zone périphérique qui s'est désolidarisée du reste de l'échantillon ce qui indique l'absence de phases structurantes de la matrice cimentaire (C-S-H) dans cette zone. Ses phases anhydres sont absentes de la périphérie alors que celles des deux autres liants testés sont encore présentes dans les zones les plus exposées au milieu.

Son comportement est donc le moins performant en termes de cinétique et d'intensité des phénomènes d'altération.

3.2.2 Ciments non ordinaires

Contrairement à la pâte de ciment CEM I, les pâtes de CEM III/C et de CAC ont gardé leur géométrie initiale après 35 semaines dans la cuve de méthanisation. À l'instar des essais en laboratoire, les espèces anhydres en périphérie des pâtes de CEM III/C et de CAC semblent être davantage préservées que celles des pâtes de ciment ordinaire. On constate aussi que l'enrichissement en P dans la pâte de CAC est beaucoup moins intense que pour le CEM I. La pâte de CEM III/C quant à elle n'a pas du tout été enrichie en P.

Ici, le liant aux laitiers de haut fourneau et le CAC montrent de meilleures performances sur le plan des profondeurs dégradées que les ciments Portland ordinaires. L'étude en bioréacteur avait également amené à la même conclusion pour le CAC, mais pas pour le CEM III/C. Comme dit au

chapitre IV, la présence de phases stables hydratées comme les C-S-H et les C-A-S-H et anhydres dans les matrices aux laitiers est sûrement à l'origine de la meilleure performance de ce type de liants. Le gel d'alumine (AH₃) stable jusqu'à des pH très acides (pH 3) des CAC limite les phénomènes de détérioration (Fryda et al., 2008).

La pâte de CEM III/C présente cependant des précipités d'ettringite expansive comme vu au chapitre IV. Dans le précédent chapitre, la précipitation d'ettringite avait été imputée à l'enrichissement en soufre dans la zone 2 à la suite de l'attaque par les acides organiques et l'ammonium. Cette précipitation d'ettringite a provoqué des fissurations notamment à cause d'une microstructure manquant de maturation liée à une cure insuffisante de la pâte de CEM III/C. Cette fissuration est un point de faiblesse pour un matériau cimentaire car dans un béton de structure, cela conduit à créer des chemins préférentiels pour le transport des espèces agressives vers les armatures. La ruine de la structure du fait de la corrosion des armatures peut donc intervenir de manière très prématurée.

Enfin, les observations MEB des différentes pâtes de ciments commerciaux après leur immersion en conditions *in situ* ont mis en évidence la présence de fissurations en profondeur des matériaux (en zone 2 pour la pâte de CEM I et en zone 1 pour les pâtes de CAC et de CEM III/C). Les analyses de composition chimique réalisées sur ces matériaux n'ont pas permis d'expliquer ces fissures pour l'instant. Leur présence témoigne néanmoins d'une fragilisation en profondeur des pâtes de ciment à cause de leur immersion dans les conditions *in situ*.

3.3 COMPARAISON DES ESSAIS IN SITU ET EN BIOREACTEUR EN TERMES DE CINETIQUES

Les conditions d'immersion en laboratoire et *in situ* sont très différentes notamment à cause de l'écart important des dimensions entre les conditions d'immersions en laboratoire ($V_{\text{bioréacteur}} = 500 \text{ mL}$ soit $5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$) et *in situ* ($V_{\text{digesteur semi-industriel}} = 8 \text{ m}^3$). Ces différences de volumes de milieu, alors que celles de pâtes de ciment dans les expériences en laboratoire et *in situ* étaient identiques, donnent lieu à un facteur d'échelle de 10^4 entre le rapport S/L en bioréacteur ($224 \text{ cm}^2 \cdot \text{L}^{-1}$) et le rapport S/L en digesteur semi-industriel ($0,0415 \text{ cm}^2 \cdot \text{L}^{-1}$). La quantité de milieu largement plus importante en conditions *in situ* aurait donc pu conduire à l'exposition des échantillons de pâtes à une quantité plus importante de composés agressifs et donc en somme à une agressivité plus marquée que dans les bioréacteurs. Seulement, ça n'a pas été le cas d'après nos analyses.

Chapitre V : Essai *in situ* : Analyse des mécanismes d'altération des matrices cimentaires exposées dans le digesteur d'une installation préindustrielle de méthanisation

Ceci étant, les bioréacteurs étaient en conditions de digestion anaérobie avec un apport de substrat fréquent (toutes les 5 semaines) ou encore une agitation du milieu et des conditions de température de 37 °C maintenues continuellement. L'apport fréquent de matière organique brute a pour conséquence de renforcer l'activité microbienne de dégradation de cette matière dans les bioréacteurs qui se traduit par une accélération de la production des nombreux métabolites agressifs. Cette amplification de l'activité des microorganismes pourrait être à l'origine d'une intensification des détériorations des matériaux cimentaires constatées dans les bioréacteurs par rapport aux conditions *in situ* où le lisier n'a pas été renouvelé notamment pendant 21 semaines sur les 30 semaines d'immersion dans le lisier en digesteur préindustriel.

Malgré ces différences, les profondeurs dégradées évaluées à des échéances proches étant du même ordre de grandeur pour les essais *in situ* et les essais de laboratoire, le facteur d'accélération est proche de un.

CONCLUSION

Les expériences en conditions *in situ* ont permis de mettre en évidence les mêmes phénomènes d'altération des pâtes de ciment détectés en laboratoire soit la décalcification, la carbonatation ainsi que l'enrichissement en phosphore des matériaux cimentaires.

Du point de vue des performances des liants testés, le ciment d'aluminates de calcium (CAC) est à nouveau jugé comme le liant le plus performant par rapport au ciment au laitier de haut-fourneau (CEM III/C) et au ciment ordinaire (CEM I), confirmant ainsi la résistance de ce liant vis-à-vis des milieux de la digestion anaérobie déjà établie lors des essais en bioréacteur. Les matériaux au ciment ordinaire quant à eux montrent les détériorations les plus sévères.

Quant à l'effet d'échelle entre les conditions d'immersions en laboratoire et *in situ*, les conditions d'exposition des pâtes de ciment dans le bioréacteur éloignées de celles *in situ*, donnant notamment lieu à un facteur d'échelle de 10^4 , n'ont pas provoqué de phénomènes d'accélération des altérations d'après le facteur d'accélération égal à 1 déterminé à partir des profondeurs dégradées mesurées à approximativement la même échéance.

RÉFÉRENCES

- Barnett, G. M. (1994). Phosphorus forms in animal manure. *Bioresource technology*, 49(2), 139-147.
- Bertron, A., Duchesne, J., and Escadeillas, G. (2007). Degradation of cement pastes by organic acids. *Materials and Structures* 40, 341–354.
- Escadeillas, G., and Hornain, H. (2008). La durabilité des bétons vis-à-vis des environnements chimiquement agressifs. In *La Durabilité Des Béton*, (Presses des ponts), pp. 613–705.
- Fryda, H., Saucier, F., Lamberet, S., Scrivener, K., and Guinot, D. (2008). La durabilité des bétons d'aluminates de calcium. In *La Durabilité Des Béton*, (Presses des ponts).
- Koenig, A., and Dehn, F. (2016). Biogenic acid attack on concretes in biogas plants. *Biosystems Engineering* 147, 226–237.
- Lajili, H., Devillers, P., Grambin-Lapeyre, C., & Bournazel, J. P. (2008). Alteration of a cement matrix subjected to biolixiviation test. *Materials and structures*, 41(10), 1633-1645.
- Magniont, C., Coutand, M., Bertron, A., Cameleyre, X., Lafforgue, C., Beaufort, S., and Escadeillas, G. (2011). A new test method to assess the bacterial deterioration of cementitious materials. *Cement and Concrete Research* 41, 429–438.
- Massana, J., Guerrero, A., Antón, R., Garcimartín, M.A., and Sánchez, E. (2013). The aggressiveness of pig slurry to cement mortars. *Biosystems Engineering* 114, 124–134.
- Poyet, S., Bescop, P.L., Pierre, M., Chomat, L., and Blanc, C. (2012). Accelerated leaching of cementitious materials using ammonium nitrate (6M): influence of test conditions. *Eur. J. Environ. Civ. Eng.* 16, 336–351.
- Sánchez, E., Moragues, A., Massana, J., Guerrero, A., and Fernandez, J. (2009). Effect of pig slurry on two cement mortars: Changes in strength, porosity and crystalline phases. *Cem. Concr. Res.* 39, 798–804.
- Secco, M., Lampronti, G.I., Schlegel, M.-C., Maritan, L., and Zorzi, F. (2015). Degradation processes of reinforced concretes by combined sulfate–phosphate attack. *Cem. Concr. Res.* 68, 49–63.
- Weiland, P. (2010). Biogas production: current state and perspectives. *Appl Microbiol Biotechnol* 85, 849–860.

Chapitre V : Essai *in situ* : Analyse des mécanismes d'altération des matrices cimentaires exposées dans le digesteur d'une installation préindustrielle de méthanisation

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

La digestion anaérobie, pour rappel également qualifiée de méthanisation, est une succession d'étapes de dégradation de la matière organique complexe par l'intermédiaire de microorganismes spécifiques. Le produit principal de la digestion anaérobie est le biogaz composé principalement de CH₄ et de CO₂. La méthanisation de déchets organiques (principalement issus du secteur agricole) à l'échelle industrielle se fait dans des digesteurs majoritairement construits en béton. Ces digesteurs sont définis comme des projets majeurs dans la transition énergétique par les politiques françaises et européennes. Le digesteur contient le biogaz (en partie supérieure) et le déchet organique ou biodéchet à digérer, constitué d'une phase solide et d'une phase liquide riche en microorganismes et en métabolites microbiens. L'objectif établi par les pouvoirs publics à l'échelle de la France est de doubler le parc de « digesteurs » sur le territoire français à l'horizon 2020 (270 digesteurs en 2016).

Pour assurer un développement pérenne de la filière de digestion anaérobie, les installations se doivent, en plus de répondre au cahier des charges du procédé de digestion anaérobie, d'être durables. Le béton est un matériau de construction largement utilisé dans les milieux agricoles et qui s'est imposé aussi pour la fabrication des digesteurs anaérobies, car il s'agit d'un matériau économique, étanche, facile à mettre en œuvre, et qui possède une bonne inertie thermique, ce qui est un atout pour le procédé de méthanisation. Or, malgré tous ces avantages, les processus biochimiques qui se déroulent au cœur du procédé de la méthanisation constituent un risque pour le béton des digesteurs, car s'y développent des agents potentiellement très agressifs pour les constituants du béton. La durabilité des digesteurs en béton est donc menacée.

Les principaux **objectifs** de la thèse étaient de :

- ***Caractériser l'évolution du mix de déchets organiques en termes d'agents chimiques agressifs, de pH et de populations microbiennes au cours des différentes étapes de la méthanisation pour y déceler les conditions les plus agressives pour la matrice cimentaire du béton.***
- ***Analyser les mécanismes et les cinétiques de biodétérioration des bétons exposés aux milieux de la méthanisation.***
- ***Proposer et valider des solutions pour assurer la durabilité des bétons destinés à la construction des ouvrages des installations de méthanisation, voire plus largement des secteurs agro-industriels.***

Pour répondre à ces objectifs, une étude bibliographique a été menée afin de définir l'agressivité potentielle du procédé de digestion anaérobie pour les matériaux cimentaires. Ensuite, un protocole permettant de reproduire la digestion anaérobie en conditions maîtrisées et reproductibles, en matière d'évolution du pH et de production des agents agressifs, a été développé en laboratoire.

Conclusion générale

Des matériaux cimentaires ont été immergés dans les milieux de la digestion anaérobie (i) contrôlés à travers le protocole expérimental élaboré en laboratoire, mais également (ii) sur site préindustriel de méthanisation en conditions *in situ*. Plusieurs liants aux compositions minéralogiques et chimiques contrastées ont été sélectionnés afin d'évaluer leurs réponses et dégager des pistes de composition visant à assurer la pérennité des bétons des digesteurs. Ces matériaux étaient fabriqués à partir de ciments commerciaux : un ciment Portland ordinaire (CEM I), un ciment aux laitiers de haut-fourneau (CEM III/C) et un ciment d'aluminate de calcium (CAC). Deux solutions plus innovantes, encore au stade de la recherche, ont aussi été testées. La première est un liant alcali activé composé uniquement de laitier de haut-fourneau et d'un activateur (AAM). La seconde est un traitement chimique de surface réalisé à partir d'une solution d'acide oxalique appliqué aux matériaux à base de CEM I (CEM I-Ox). Ce traitement forme un sel de calcium adhérent et protecteur sur la surface traitée de la matrice cimentaire ordinaire.

Le **chapitre I** rappelle les généralités sur le procédé de méthanisation. La digestion anaérobie comprend quatre étapes successives de dégradation de la matière organique : l'hydrolyse, l'acidogénèse, l'acétogénèse et la méthanogénèse, au cours desquelles des composés chimiques sont successivement produits et/ou consommés. L'étude bibliographique avait pour objectif de mettre en lumière l'agressivité potentielle que peut représenter la phase liquide du digestat vis-à-vis des bétons des digesteurs. Au cours de la digestion anaérobie, les microorganismes métabolisent des composés chimiques agressifs pour le béton comme les acides gras volatils (AGV) (concentrations moyennes comprises entre 1000 et 5000 mg.L⁻¹), le NH₄⁺ (> 1000 mg.L⁻¹) et le CO₂ (2000-5000 mg.L⁻¹ sous forme de bicarbonate). Les conditions de pH sont entre 7 et 8 au cours de la méthanisation. Lorsque le processus de digestion anaérobie est défaillant, soit par exemple lors du démarrage d'une installation industrielle ou encore lors d'une trop grande variabilité de la composition des entrants (déchets organiques), les AGV peuvent s'accumuler, entraînant des conditions particulièrement acides dans la phase liquide des digesteurs (pH 4). La composante microbienne, présente abondamment dans le procédé, s'organise préférentiellement de manière communautaire, en biofilm, ce qui permet l'amplification des interactions microbiennes et des performances globales du procédé.

Les critères de formulations du béton des ouvrages exposés aux environnements chimiques agressifs sont donnés par la norme européenne EN 206 et le fascicule français FD 18-011. Les environnements chimiques sont classés selon des classes d'exposition (XA1, XA2 et XA3, agressivité faible, modérée et élevée) en fonction des concentrations des espèces agressives dans les environnements liquides (NH₄⁺, Mg²⁺...) ou gazeux (H₂S...) ou encore selon les conditions de pH pour les milieux liquides. Le milieu de la méthanisation est classé XA3. Cependant, la norme ne prend pas en

compte les AGV ou encore les microorganismes responsables de la production des agents chimiques agressifs.

Le **chapitre II** a présenté les différents liants mis en œuvre, le dispositif expérimental de digestion anaérobie développé au laboratoire (réacteur de 500 mL alimenté avec un biodéchet), les méthodes analytiques de dosage des agents chimiques agressifs du milieu liquide ainsi que les méthodes de caractérisation microstructurales des matériaux cimentaires (DRX, MEB, microsonde) utilisés au cours de la thèse.

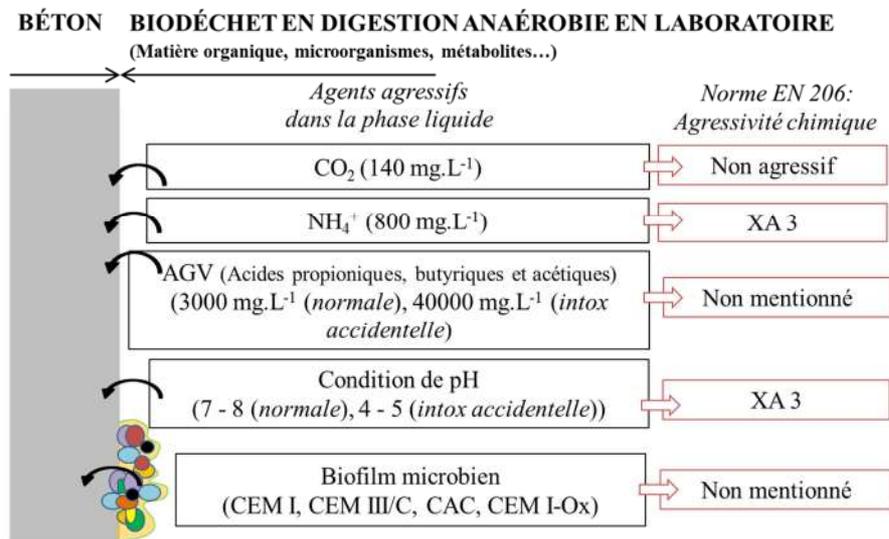
À la suite de l'analyse de la littérature sur la caractérisation des milieux de méthanisation, la démarche mise en œuvre au **chapitre III** était de développer un dispositif expérimental d'exposition des matériaux cimentaires à l'agressivité réelle des milieux de la digestion du milieu en terme de composition chimique et de pH au cours d'une digestion anaérobie normale et lors d'une intoxication du processus de digestion (acidose). Ce dispositif souhaitait également permettre le développement microbien à la surface des matériaux cimentaires afin de comparer la diversité des populations microbiennes du milieu réactionnel à celle sur les matériaux cimentaires. Le substrat utilisé en laboratoire était un biodéchet synthétique modèle. Les analyses des composés chimiques du biodéchet au cours d'un cycle de 5 semaines de digestion anaérobie ont permis de mettre en évidence la présence des composés agressifs pour le béton identifiés dans la littérature et de les quantifier ($[AGV]_{\max}$ de 3000 mg/L principalement les acides acétique, propionique et butyrique, $[NH_4^+]_{\max}$ de 800 mg/L, $[CO_2]$ de 140 mg/L, le pH principalement autour de la neutralité). Les expériences menées en laboratoire sur un procédé défaillant, reproduisant le cas d'une intoxication accidentelle de type acidose, ont montré une intensification du caractère agressif de la phase liquide des déchets organiques digérés. En effet, les concentrations en acides organiques (dont AGV) relevées étaient 10 fois supérieures à celles relevées dans le cas d'une digestion anaérobie normale ($[acides\ organiques]_{\max}$ de 40000 mg/L) et les conditions de pH étaient acides, autour de pH 4-5, alors qu'elles sont plutôt neutres dans le procédé normal. Les résultats obtenus confirment que par rapport à la norme EN 206, en tenant compte des concentrations en agents agressifs mises en évidence expérimentalement, les milieux de la digestion anaérobie sont classés XA3 (forte agressivité chimique pour les bétons) à cause de leur forte teneur en ammonium ($60 < [NH_4^+]_{XA3} \leq 100\text{ mg.L}^{-1}$) et du pH acide mesuré en cas d'intoxications accidentelles ($4,0 \leq pH_{XA3} < 4,5$). Néanmoins, les AGV produits ou encore les biofilms microbiens présents à la surface du matériau ne sont pas considérés par cette norme alors que leur caractère agressif vis-à-vis des matrices cimentaires est pourtant clairement établi dans la littérature. En effet, la prolifération microbienne à la surface des matériaux cimentaires est rapportée dans de nombreux cas dans les milieux biologiques réels (ouvrages agricoles, réseaux d'assainissement...) et a

Conclusion générale

bien été mise en évidence dans nos expériences. L'agressivité des AGV (ou des acides organiques en général) particulièrement l'acide acétique ou encore l'acide lactique a également été de nombreuses fois mise en évidence dans la littérature.

La flore microbienne qui s'est développée au cours de la digestion anaérobie du biodéchets synthétique a colonisé toutes les surfaces des différents matériaux cimentaires (CEM I, CEM III, CAC et CEM I-Ox) immergés. Les analyses des populations bactériennes des différents biofilms développés sur les surfaces cimentaires ont mis en évidence des différences notables entre les populations bactériennes composant la flore des biofilms formés sur les matériaux cimentaires et celles du milieu réactionnel. Les morphologies des bactéries étaient différentes dans les biofilms. De la matrice extracellulaire a été excrétée par les cellules bactériennes sur les surfaces des pâtes de ciments CEM I et CEM III/C. Au contraire, des bactéries isolées ou organisées en amas de petite taille sans matrice extracellulaire ont été repérées sur les surfaces de CAC et de CEM I-Ox. La surface de CEM I-Ox recouverte d'oxalate de calcium a retardé l'établissement d'un biofilm bactérien d'au minimum 5 semaines.

Les principales informations obtenues expérimentalement à propos de l'agressivité du milieu de méthanisation modèle à partir du dispositif développé en laboratoire, et développées dans le Chapitre III sont résumées dans le schéma ci-dessous ;

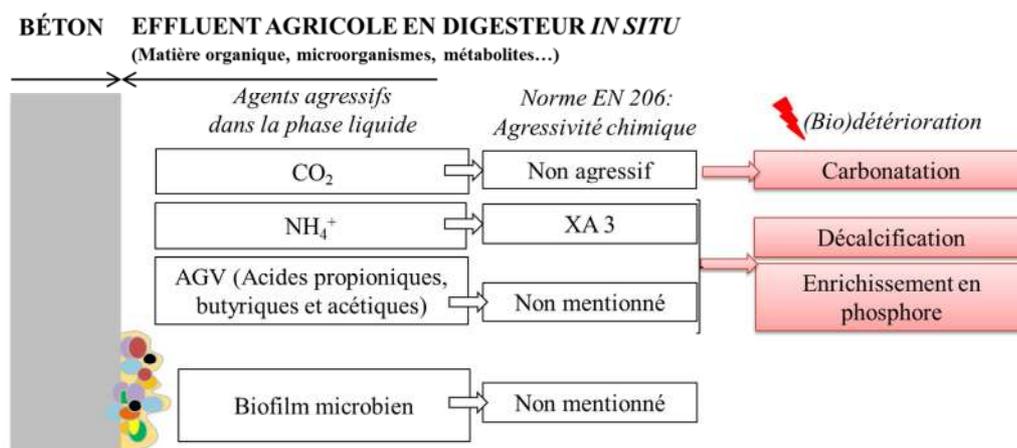


Dans un second temps (**Chapitre IV**), le panel de différents matériaux cimentaires sélectionnés a été exposé dans les dispositifs expérimentaux d'exposition des matériaux cimentaires. Les mécanismes et les cinétiques de détérioration des différents matériaux cimentaires immergés au cours d'un ou plusieurs cycles de digestion anaérobie reproduits en laboratoire ont pu être évalués. Les analyses

Conclusion générale

microstructurales des pâtes de ciments ont mis en évidence une zonation minéralogique et chimique à la périphérie des échantillons depuis la zone 1 saine à l'intérieur jusqu'à l'extrême surface (zone 3, 4 ou 5 selon les échantillons). Ces analyses ont révélé la carbonatation liée au CO_2 dissous (avec la précipitation de calcite en zone 3), la décalcification vraisemblablement associée à l'action des AGV et de l'ammonium (depuis la zone 2 jusqu'à la surface) et l'enrichissement en phosphore (en zone 4 et 5). La précipitation d'ettringite (associée à l'augmentation de la part de S) a été détecté en zone 2. Cette précipitation a d'ailleurs été particulièrement néfaste pour le CEM III/C avec l'apparition d'un réseau de microfissurations. Les phases hydratées ainsi que les anhydres des matrices cimentaires ont été dissoutes en surface laissant une zone 5 (à l'extrême périphérie) complètement amorphe (gel silico-alumineux) à l'exception de la zone extérieure du CAC qui compte encore des anhydres à sa surface. L'enrichissement en phosphore est probablement lié à la formation de phosphate de calcium dans la matrice cimentaire.

Le schéma suivant résumé les principaux phénomènes d'altération mis en évidence dans ce chapitre,



Une autre campagne d'exposition des matériaux cimentaires a permis de révéler une agressivité encore plus exacerbée de la phase liquide d'un biodéchet dont la digestion anaérobie a dysfonctionné et a dévié en acidose. La dégradation des matériaux était plus importante par rapport à celle constatée dans des conditions normales de digestion, surtout en termes de profondeur dégradée et de décalcification des surfaces exposées.

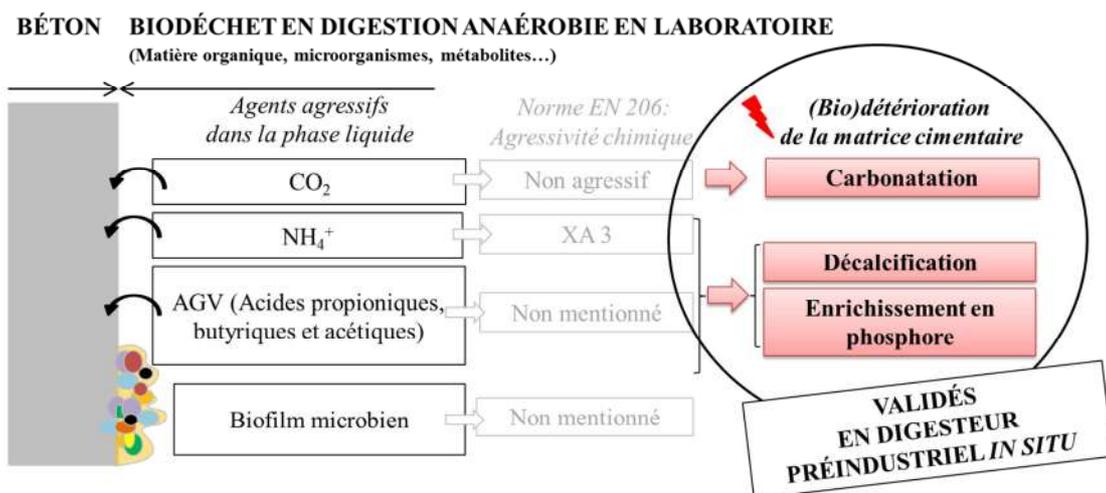
La comparaison des comportements des différents liants en terme de cinétique d'altération a permis d'établir un classement en fonction de leur durabilité dans les bioréacteurs de digestion anaérobie, le classement est présenté en démarrant par le liant le moins performant : CEM III/C < CEM I et CEM I -Ox, < CAC et AAM. À titre d'exemple, après 10 semaines d'exposition, les profondeurs

Conclusion générale

dégradées s'étendent d'environ 300 μm pour AAM jusqu'à 900 μm pour CEM III/C. Le traitement à l'acide oxalique a limité les profondeurs dégradées après 5 semaines d'exposition (CEM I-Ox à 500 μm au lieu de 700 μm pour CEM I non traité). Par contre, au-delà de 5 semaines, les profondeurs détériorées sont similaires entre le CEM I traité et le CEM I non traité. En somme, seul un effet retardateur de la détérioration a donc été mis en évidence pour les matrices cimentaires traitées à l'acide oxalique (CEM I-Ox). Le CEM III/C montre les plus faibles performances probablement en raison d'un temps de cure insuffisant et de conditions de cure inappropriées.

Des essais complémentaires en conditions *in situ* ont également été réalisés sur une plateforme de digestion anaérobie à l'échelle semi-industrielle utilisant des déchets organiques agricoles réels, des lisiers de bovins (plateforme SOLIDIA, Bélestat-en-Lauragais, pilotée par le CRITT GPTE, LISBP, Toulouse) (**Chapitre V**). Seuls les ciments commerciaux ont été étudiés dans ces conditions se rapprochant encore plus des conditions industrielles réelles. Les pâtes de ciments ont été exposées pendant 35 semaines dans la phase liquide d'un digesteur en voie liquide dont le substrat était du lisier bovin (milieu majoritairement à des températures supérieures à 30°C, pH autour de 7). Les principaux agents agressifs mesurés dans le lisier en digestion anaérobie étaient similaires à ceux déjà analysés en laboratoire à partir du biodéchet, soit des AGV, du NH_4^+ et du CO_2 dissous (majoritairement sous la forme HCO_3^-). Les échantillons de pâtes de ciments ont montré une zonation périphérique à l'image de celle déjà identifiée à partir des expériences en laboratoire. La périphérie des échantillons depuis la zone 3 a été décalcifiée. La zone 3 est également probablement le lieu de la précipitation de carbonate de calcium pour le CEM I et le CAC (calcite ou aragonite) excepté pour le CEM III/C où un dépôt de carbonate a été détecté à la surface. Les zones proches de la surface des pâtes de CEM I et de CAC étaient plutôt enrichies en phosphore.

Cette campagne expérimentale réalisée à partir de déchets agricoles réels a permis de valider les phénomènes d'altération observés en conditions de laboratoire, à savoir la décalcification, la carbonatation ainsi que l'enrichissement en phosphore des matériaux cimentaires comme mis en évidence sur le schéma suivant :



Le classement des performances des liants testés *in situ* était le suivant : CEM I < CEM III/C < CAC. Le CAC est encore caractérisé comme le liant avec les meilleures performances à l'instar des essais en laboratoire. Les matériaux à base de ciment ordinaire quant à eux ont montré les détériorations les plus sévères. Malgré un facteur d'échelle de 10^4 pour le rapport de surface exposée d'échantillon sur le volume de milieu agressif, entre les expériences en laboratoire et *in situ*, les profondeurs détériorées étaient du même ordre de grandeur, soit autour d'un millimètre après des temps d'exposition comparables (30 ± 5 semaines). Le facteur d'échelle entre expériences de laboratoire et *in situ* n'a donc pas semblé avoir d'influence sur les mécanismes et cinétiques d'altération.

Perspective

Les analyses chimiques des milieux de la digestion anaérobie faites au cours de la thèse se sont concentrées sur le dosage des agents chimiques agressifs pour le béton principalement métabolisés lors de la digestion anaérobie (AGV, NH₄⁺ et CO₂ dissous). D'autres agents potentiellement agressifs comme les ions Mg²⁺, SO₄²⁻, Cl⁻, sont aussi présents dans les milieux de la digestion anaérobie et dans les déchets agricoles et agro-industriels. Il paraît indispensable de s'intéresser aussi à ces espèces agressives supplémentaires, de les tracer et suivre leurs concentrations, afin de dresser un bilan encore plus fin de l'agressivité chimique potentielle du milieu de la méthanisation. Il est par ailleurs nécessaire d'évaluer la teneur en espèces agressives de la phase solide qui constitue une réserve potentielle pouvant libérer ces agents agressifs dans des conditions particulières susceptibles de se développer au cours de l'exploitation des digesteurs. Les méthodes analytiques correspondantes sont également à développer et/ou optimiser et à valider à partir de ces échantillons complexes. De la même manière, l'agressivité de la phase gazeuse doit être déterminée. Cette phase gazeuse contient du H₂S en plus

Conclusion générale

des agents agressifs pour le béton déjà précédemment cités. Il conviendrait alors d'établir un bilan appuyé, par des dosages des composés gazeux agressifs, de l'agressivité dans la phase gazeuse à l'image de celle de la phase liquide.

La caractérisation de la flore microbienne et de sa prolifération à la surface des matériaux cimentaires dans le biodéchet digéré a permis de mettre en évidence la colonisation des matériaux cimentaires et les différences de populations bactériennes existantes entre les espèces développées en biofilm et celles dans le milieu réactionnel. La poursuite des expériences pourrait s'étendre à la comparaison des conditions établies par le biofilm directement à la surface du matériau et celle dans le milieu environnant pour distinguer les différences en poursuivant les analyses de population microbienne en prenant en compte le domaine taxonomique des *archées* cette fois-ci. De plus, des nuances dans l'établissement du biofilm à la surface des matériaux de compositions contrastées ont été constatées. Des observations supplémentaires des biofilms pour déterminer statistiquement le taux de recouvrement des surfaces ou encore le calcul du biovolume des biofilms (microscopie à épifluorescence ou Confocale) apporteraient des éléments quantitatifs quant à ces différences observées dans l'établissement du biofilm à la surface des matériaux cimentaires de natures chimiques et minéralogiques différentes.

L'étude de l'agressivité des déchets organiques en digestion anaérobie dans ce travail s'est concentrée sur l'agressivité de la phase liquide avec les microorganismes et la production de métabolites microbiens agressifs. Les différentes gammes de concentrations d'agents agressifs principaux (AGV, ammonium et CO₂) les plus sévères au cours de la digestion doivent être investiguées de manière distincte pour chaque espèce agressive.

Dans le but de déterminer l'action spécifique de la phase gazeuse sur le béton des digesteurs, il est important de réaliser des essais d'exposition de matériaux cimentaires dans la phase gazeuse du digesteur.

Les différents liants testés au cours de cette étude ont permis de mettre en évidence la pertinence de l'utilisation des ciments alumineux dans la digestion anaérobie. D'autres liants comme les CEM I SR, dont la faible teneur en C₃A limite l'agression des sulfates, ou encore les ciments sulfoalumineux, pourraient être explorés en tant que liants résistants dans ces milieux agressifs. Les résultats pour les ciments aux laitiers de haut-fourneau sont encore contrastés et requièrent des

Conclusion générale

données supplémentaires. Il faudrait notamment tester des temps de cures plus longs. L'utilisation de liant alcali activé a montré des résultats prometteurs en laboratoire. Il s'agirait de compléter l'étude de ces liants sur des temps d'exposition supérieure. Finalement, le dépôt de sels d'oxalate de calcium avait seulement été préservé pendant 5 semaines d'immersion dans le biodéchet fermenté. Pendant cette période, certes courte par rapport à l'échelle de temps de l'exploitation d'un digesteur, les détériorations par rapport à l'échantillon non traité avaient été significativement limitées. Ces résultats sont encourageants, le traitement à l'acide oxalique mériterait donc d'être optimisé. Il pourrait être opportun de s'inspirer des traitements appliqués aujourd'hui à d'autres matériaux composés essentiellement de calcium (marbres) notamment avec l'utilisation de solutions de traitement à base d'oxalate d'ammonium.

Justement, l'étude de la durabilité des liants soulève le problème de la détermination et de la comparaison des performances en termes des profondeurs détériorées, de variations de masse ou encore de résistances mécaniques. Les études sur l'agressivité des milieux biologiques sont nombreuses, mais aucun test normalisé n'existe actuellement ce qui aboutit le plus souvent à des cinétiques de détérioration très variables d'une étude à l'autre. La conception d'un test en conditions biologiques ou biotiques normalisé, ou standardisé, permettrait la comparaison des durabilités de différents matériaux.

Conclusion générale

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Interactions des composants conduisant à la biodétérioration des matériaux.....	15
Figure I-1 : Schéma des composants de la biodétérioration de matériau et description des contenus principaux de la partie 1 et 2 de ce chapitre bibliographie.....	25
Figure I-2 Intégration de la méthanisation dans le processus de valorisation des déchets organiques et des biodéchets en énergie renouvelable (ADEME, dossier de presse, 2013)	27
Figure I-3 : Étapes réactionnelles de dégradation de la matière organique en digestion anaérobie (adaptée de Khanal, 2009) (Groupes microbiens : (1) bactéries hydrolytiques, (2) bactéries acétogènes productrices obligées d'hydrogène (OHPA), (3) homo-acétogènes, (4) méthanogènes acétoclastiques et (5) méthanogènes hydrogénotrophes).	29
Figure I-4 : Répartition des gisements mobilisables (GM) en tonnage de matière brute (TMB) (CIVE : culture intermédiaire à vocation énergétique, IAA : industrie agroalimentaire)(INRS, 2013).....	31
Figure I-5 : Schéma d'une installation industrielle de méthanisation (INERIS, 2011)	32
Figure I-6 : Technologies de digesteurs en voie liquide (haut) et en voie sèche (bas) (ADEME Bourgogne, 2013)	34
Figure I-7 : Compétition dans les digesteurs entre les bactéries sulfato-réductrices et les méthanogènes (Gerardi, 2003a).....	36
Figure I-8 : Représentations schématiques des trois formes principales des procaryotes.....	38
Figure I-9 : Effet d'un changement de température sur la production du biogaz (Speece, 1983)	44
Figure I-10 : Influence du pH sur la production de méthane en digestion anaérobie (Speece, 1996)	45
Figure I-11 : Relation entre le pH, les bicarbonates (CaCO_3) et le CO_2 dans la phase gazeuse (Sawyer et al., 2002)	46
Figure I-12 : Bilan des conditions environnementales et des concentrations en composés chimiques agressifs pour le béton dans les phases liquides et gazeuses du digesteur anaérobie	49
Figure I-13 : Observations au MEB (électrons rétrodiffusés) d'échantillons de béton. A : « G » pour granulats, entre ces granulats apparait la matrice cimentaire hétérogène. B : zoom sur la matrice cimentaire hétérogène (Scrivener, 2004).....	53
Figure I-14 : Observations au MEB (en mode électrons rétrodiffusés) d'un mélange de ciment avec 60% de ciment Portland et 40% de laitier de haut-fourneau avec de l'eau âgé de 90 jours (A : image originale, B : quantification des grains de laitiers anhydres) (Kocaba et al., 2012)	57
Figure I-15 : Compositions des ciments courants d'après la norme NF EN 197-1 (les zones hachurées désignent soit un seul constituant renseigné soit un mélange des constituants renseignés)	58
Figure I-16 : Désignation normalisée des ciments courants selon la norme NF 197-1	59
Figure I-17 : Observations au MEB (mode électrons rétrodiffusés) de la microstructure de la matrice cimentaire d'un béton au ciment alumineux après une cure de 7 jours à (a) 20°C et (b) à 70°C (A : anhydres en cours d'hydratation avec une texture d'exsolution) (Scrivener et al., 1999)	60
Figure I-18 : Hydratation de l'aluminat monocalcique dans le ciment alumineux (Scrivener et al. 1999).....	60
Figure I-19 : Observation au MEB de portlandite (Nonat, 2008)	61
Figure I-20 : Observation au MEB de C-S-H (Nonat, 2008)	62

Figure I-21 : Observation au MEB d'ettringite (Nonat, 2008)	63
Figure I-22 : Observation au MEB d'hydrogrenat (Nonat, 2008)	63
Figure I-23 : Analyses chimiques exprimées en pourcentage d'oxydes dans la pâte de ciment CEM I hydratée. Mesures prises de la surface exposée à un mélange d'acide organique présent dans les lisiers (acides acétiques, butyriques et propioniques) jusqu'à 7 mm à l'intérieur d'une pâte de ciment. (Bertron et al., 2004)	71
Figure I-24 : Analyses minéralogiques par diffraction des rayons X de zones périphériques d'une pâte de ciment CEM I après 9 semaines en immersion dans un mélange d'acides organiques retrouvés dans le lisier de porc (acides acétiques, butyriques et propioniques). L'échantillon est divisé en 4 zones minéralogiques. Les zones 5 et 4 correspondent à la périphérie de l'échantillon (au contact de la solution agressive). La zone 1 est située dans la profondeur de l'échantillon) (Bertron et al., 2004)	72
Figure I-25 : Fractions molaires des espèces H_2CO_3 , HCO_3^- et CO_3^{2-} en fonction du pH (à 20°C et à l'équilibre) 74	
Figure I-26 : Identification du CO_2 agressif pour la matrice cimentaire dans les solutions aqueuses (Escadeillas and Hornain, 2008)	75
Figure I-27 : Diagramme de Tillmans adapté par Escadeillas et Hornain 2008	76
Figure I-28 : Schéma de synthèse des résultats de l'étude de Koenig et al. (2016) de détérioration de la matrice cimentaire sur des coupons de béton (ciment Portland) exposés 1 an et demi aux phases gazeuses et liquides d'un dispositif de digestion en laboratoire et en digesteur pilote (Struvite ($\text{NH}_4\text{MgPO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et Vivianite ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\cdot 8(\text{H}_2\text{O})$) sont des composés phosphatés).....	83
Figure I-29 : Cycle de formation d'un biofilm (1) préconditionnement et adhésion, (2) accès des bactéries, (3) (4) adhésion et ancrage (5) le détachement cellulaire (Beloin et al., 2008)	86
Figure I-30 : Synthèse des résultats de l'étude de Magniont et al. (2011).....	87
Figure I-31 : Observations macroscopiques de cylindres de bétons faits de ciment Portland substitué de laitiers selon différentes proportions en masse (« S0 » ciment portland sans addition, « S50 » 50% de substitution, « S70 » 70% de substitution ; « S85 » 85% de substitution) avant et après 6 cycles d'attaque aux acides organiques (acétique et lactique $30\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) (Gruyaert et al., 2012)	93
Figure I-32 : Diagramme de stabilité $\text{Al}(\text{OH})_3$ (AH_3) (Lamberet et al. 2008)	95
Figure I-33 : Profondeurs dégradées après 2 mois d'immersion dans de l'acide acétique en fonction du temps de cure pour des mortiers de ciment ordinaire (GU), ciment avec 20% de métakaolin (MK-20) et ciment avec 80% de laitiers (GBFS-80) (Oueslati and Duchesne, 2012)	96
Figure I-34 : Localisation des verrous scientifiques mis en évidence dans l'étude de la biodétérioration des matériaux cimentaires dans la filière de méthanisation	104
Figure II-1 : Le projet de thèse au sein des compétences de deux laboratoires (LGC et LMDC)	121
Figure II-2 : Moule cylindrique en PVC utilisé pour le coulage des pâtes de ciment	124
Figure II-3 : Géométries et dimensions des pâtes de ciment (A : cylindre ; B : tranche)	125
Figure II-4 : Courbe de prédominances des espèces de l'acide oxalique en fonction du pH (Larreur-Cayol, 2012).....	126

Figure II-5 : Observation MEB de la surface d'une pâte de ciment CEM I après traitement par une solution d'acide oxalique 0,28 M.....	127
Figure II-6 : Analyse minéralogique de la surface de la pâte de CEM I après avoir été traité à l'acide oxalique (Wh : whewellite (oxalate de calcium monohydraté))	128
Figure II-7 : Image (A) et schéma représentatif (B) de l'immersion de pâtes de ciment dans des bioréacteurs en digestion anaérobie équipés d'un dispositif d'agitation magnétique et placés dans une étuve thermostatée à 37 °C.....	131
Figure II-8 : Prélèvements de la phase liquide au cours de la digestion anaérobie pour l'HPLC, l'HPIC et le TOC	133
Figure II-9 : Représentation schématique des étapes de pyroséquençage d'un échantillon (Fakruddin et al., 2012)	138
Figure II-10 : Portion de pâte de ciment résiné avant polissage.....	141
Figure III-1 : Evolution du pH du biodéchet inoculé au cours de la digestion anaérobie en bioréacteur avec des pâtes de ciment immergées (CEM I, CEM III/C, CAC, AAM, CEM I-Ox) et sans pâte de ciment immergée. Limites des classes d'exposition XA1 à XA3 en fonction du pH défini dans la norme EN 206.....	152
Figure III-2 : Evolution des concentrations en AGV dans les bioréacteurs au cours de la digestion anaérobie de biodéchet en présence des pâtes de ciment (CEM I, CEM III/C, CAC, AAM, CEM I-Ox) et en l'absence de pâte de ciment	154
Figure III-4 : Concentration totale en acides organiques et proportion des différents acides analysés dans le biodéchet non inoculé avec et sans pâte de ciment CEM I après 5 semaines de fermentation	156
Figure III-5 : Evolution de la concentration en ammonium au cours de la digestion anaérobie en présence de pâte de ciment (CEMI, CEM III/C, CAC, AAM et CEM I-Ox) et en l'absence de pâte de ciment. Indication des limites supérieures et inférieures des concentrations de NH_4^+ des classes d'exposition XA1 à XA3 de la norme EN 206	157
Figure III-6 : Fractions molaires des espèces H_2CO_3 , HCO_3^- et CO_3^{2-} en fonction du pH (à 20 °C et à l'équilibre)	159
Figure III-7 : Concentration des formes dissoutes du CO_2 (bicarbonate (HCO_3^-) et acide carbonique (H_2CO_3)) au cours de la digestion anaérobie en présence de pâte de ciment et en l'absence de pâte de ciment dans les bioréacteurs après 28 jours de digestion anaérobie	160
Figure III-8 : Diagramme de Tillmans adapté par Escadeillas et Hornain 2008	161
Figure III-9 : Représentation graphique de l'état de surface en profilométrie optique des surfaces de pâtes de ciment (profils 2D de rugosité pour les pâtes de CEM I, CAC, CEM III/C et CEM I-Ox).....	163
Figure III-10 : Représentation graphique 3D de l'état de surface en profilométrie optique des surfaces de pâtes de ciment de CAC, CEM III/C (similaire à CEM I) (grossissement X20) et CEM I-Ox (grossissement X50).....	165
Figure III-11 : Observation au microscope à épifluorescence des tranches des différentes pâtes de ciment (CEM I, CAC, CEM III/C et CEM I + Ox (traité à l'acide oxalique) après 15 semaines d'exposition dans les biodéchets en cours de digestion.....	171

Figure III-12 : Répartition des échantillons de pâte de ciment dans les bioréacteurs.....	173
Figure III-13 : Résultats de l'analyse par pyroséquençage du gène codant pour l'ARNr 16S : Phyla bactériens en pourcentage relatif de la population totale séquencée après 3 semaines en condition de digestion anaérobie (milieu et biofilms sur les différentes pâtes de ciments)	175
Figure III-14 : Carte d'abondance (heat-map) – inventaire moléculaire de l'ADNr 16S (Légende du code couleur attribué par ligne – noire = abondance moyenne sur la ligne ; jaune orangé abondance supérieure à la moyenne ; bleu = abondance inférieure à la moyenne).....	177
Figure III-15 : Abondance relative des espèces bactériennes exprimées en pourcentage de la population totale dans les milieux de digestion anaérobie et dans les biofilms qui se sont développés sur les différentes pâtes de ciments renseignés)	178
Figure III-16 : Bilan des conditions environnementales et des concentrations en composés chimiques agressifs pour le béton dans la phase liquide des digesteurs industriels mésophiles (à gauche) et de celles du biodéchet inoculé en bioréacteur (à droite) en condition de digestion anaérobie maîtrisée.	180
Figure IV-1 : Méthodologie adoptée pour la détermination des cinétiques et des mécanismes de détérioration des pâtes de liants immergées dans les biodéchets en bioréacteurs.....	199
Figure IV-2 : Observation au MEB (mode électrons rétrodiffusés) de la pâte de ciment CEM I après 10 semaines d'exposition dans un biodéchet en cours de digestion anaérobie.	201
Figure IV-3 : Observation MEB et composition chimique déterminée par EDS à la surface d'un échantillon de pâte de CEM I après 24 semaines d'exposition dans un bioréacteur de digestion anaérobie.....	202
Figure IV-4 : Composition en CaO, SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , SO ₃ , P ₂ O ₅ et oxydes totaux en fonction de la distance à la surface d'une pâte de CEM I immergée pendant 5 semaines dans le biodéchet en digestion anaérobie et d'un échantillon témoin (analyse par microsonde électronique)	203
Figure IV-5 : Composition en CaO, SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , SO ₃ et oxydes totaux en fonction de la distance à la surface d'une pâte de CEM I immergée pendant 6 semaines dans le biodéchet en digestion anaérobie (analyse par microsonde électronique).....	205
Figure IV-6 : Analyses minéralogiques par DRX dans la profondeur d'une pâte de CEM I après 5 semaines d'exposition dans le biodéchet en cours de digestion anaérobie	206
Figure IV-7 : Analyses minéralogiques par DRX dans la profondeur d'une pâte de CEM I après 6 semaines d'exposition dans le biodéchet en cours d'acidose en bioréacteur	208
Figure IV-8 : Bilan schématique des modifications chimiques et minéralogiques des pâtes de CEM I au cours de la digestion anaérobie saine (A) et au cours de l'acidose (B).....	209
Figure IV-9 : Observation au MEB (mode électrons rétrodiffusés) de la pâte de ciment CEM III après 24 semaines d'exposition dans un biodéchet en cours de digestion anaérobie	209
Figure IV-10 : Composition en CaO, SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , SO ₃ , P ₂ O ₅ , MgO, P ₂ O ₅ et oxydes totaux en fonction de la distance à la surface d'une pâte de CEM III immergée pendant 10 semaines dans le biodéchet en digestion anaérobie et d'un échantillon témoin (analyse par microsonde électronique).....	211
Figure IV-11 : Analyses minéralogiques dans la profondeur d'une pâte de CEM III après 24 semaines d'exposition dans le biodéchet en cours de digestion anaérobie en bioréacteur	212

Figure IV-12 : Bilan schématique des modifications chimiques et minéralogiques des pâtes de.....	214
Figure IV-13 : Observation au MEB (mode électrons rétrodiffusés) de la pâte de ciment CAC après 24 semaines d'exposition dans un biodéchet en cours de digestion anaérobie	215
Figure IV-14 : Composition en CaO, SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , SO ₃ , P ₂ O ₅ et oxydes totaux en fonction de la distance à la surface d'une pâte de CAC immergée pendant 5 semaines dans le biodéchet en digestion anaérobie et d'un échantillon témoin (analyse par microsonde électronique)	216
Figure IV-15 : Analyses minéralogiques dans la profondeur du CAC après 5 semaines d'exposition dans le biodéchet en cours de digestion anaérobie en bioréacteur	217
Figure IV-16 : Bilan schématique des modifications chimiques et minéralogiques des pâtes de CAC au cours de la digestion anaérobie saine	219
Figure IV-17 : Observation au MEB (mode électrons rétrodiffusés) de la pâte d'AAM après 10 semaines d'exposition dans un biodéchet en cours de digestion anaérobie.....	220
Figure IV-18 : Composition en CaO, SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , SO ₃ , MgO, P ₂ O ₅ et oxydes totaux en fonction de la distance à la surface d'une pâte de AAM immergée pendant 10 semaines dans le biodéchet en digestion anaérobie et d'un échantillon témoin (analyse par microsonde électronique).....	222
Figure IV-19 : Analyses minéralogiques dans la profondeur d'une pâte d'AAM après 10 semaines d'exposition dans le biodéchet en cours de digestion anaérobie en bioréacteur	223
Figure IV-20 : Bilan schématique des modifications chimiques et minéralogiques des pâtes d'AAM au cours de la digestion anaérobie saine	224
Figure IV-21 : Composition en CaO, SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , SO ₃ , P ₂ O ₅ et oxydes totaux en fonction de la distance à la surface d'une pâte de CEM I-Ox immergée pendant 5 semaines dans le biodéchet en digestion anaérobie et d'un échantillon témoin (analyse par microsonde électronique).....	225
Figure IV-22 : Profondeurs détériorées depuis la surface jusqu'à la zone 2 (gauche) et jusqu'à la zone 3 (droite) des pâtes de ciment immergées dans le biodéchet en bioréacteur en digestion anaérobie saine (et en acidose pour CEM I).....	227
Figure V-1 : Digesteurs en voie liquide (A) et en voie solide (B) de la plateforme d'expérimentation à l'échelle semi-industrielle SOLIDIA du LISBP (Bélestat-en-Lauragais, Région Occitanie)	244
Figure V-2 : Immersion de pâtes de ciment dans le digesteur en voie liquide de la plateforme SOLIDIA en collaboration avec l'équipe du CRITT GPTE du LISBP (A : digesteur en voie liquide, B : mise en immersion des coupons par un membre de l'équipe CRITT GPTE indiquant la profondeur d'immersion en partie basse de la cuve, C : immersion des coupons, D : bourriche contenant les coupons de pâtes de ciment)	245
Figure V-3 : Suivi de la composition de la phase gazeuse dans la cuve de méthanisation du lisier bovin du 2 février au 6 avril 2015 soit pendant 9 semaines.....	247
Figure V-4 : Évolution des concentrations en agents agressifs pour les matériaux cimentaires et suivi du pH dans la phase liquide du lisier bovin du 2 février au 6 avril 2015 soit pendant 9 semaines.	248
Figure V-5 : Observation macroscopique des coupons après 35 semaines dans le digesteur anaérobie <i>in situ</i> (plateforme de méthanisation SOLIDIA)	251

Figure V-6 : Observation au MEB (mode électrons rétrodiffusés) d'une coupe transversale de la pâte de ciment CEM I après 35 semaines d'exposition dans une cuve anaérobie contenant du lisier bovin en digestion anaérobie.	251
Figure V-7 : Cartographie EDS réalisée sur une coupe transversale de la périphérie de l'échantillon de pâte de CEM I après 35 semaines d'exposition dans une cuve anaérobie contenant du lisier bovin en fermentation anaérobie.	252
Figure V-8 : Composition en CaO, SiO₂, Al₂O₃, SO₃, P₂O₅ et oxydes totaux, en fonction de la distance par rapport à la surface, d'une pâte de CEM I immergée pendant 35 semaines dans un digesteur anaérobie (analyse par microsonde électronique).	253
Figure V-9 : Bilan schématique des modifications structurales et chimiques des pâtes de CEM I	254
Figure V-10 : Observation MEB (mode électrons rétrodiffusés) d'une coupe transversale d'une pâte de ciment CEM III/C après 35 semaines dans le lisier bovin en digesteur anaérobie.	255
Figure V-11 : Composition en CaO, SiO₂, Al₂O₃, SO₃, P₂O₅, MgO et oxydes totaux, en fonction de la distance par rapport à la surface, d'une pâte de CEM III/C immergée pendant 35 semaines dans la cuve de méthanisation (analyse par microsonde électronique).	256
Figure V-12 : Bilan schématique des modifications chimiques des pâtes de CEM III/C après son immersion pendant 35 semaines dans le digesteur anaérobie.	257
Figure V-13 : Observation MEB (mode électrons rétrodiffusés) de la pâte de ciment CAC après 34 semaines en lisier bovin en fermentation anaérobie	259
Figure V-14 : Cartographie EDS réalisée sur périphérie de l'échantillon de pâte de CAC après 35 semaines d'immersion dans du lisier bovin.	260
Figure V-15 : Composition en CaO, SiO₂, Al₂O₃, SO₃, P₂O₅ et oxydes totaux, en fonction de la distance par rapport à la surface d'une pâte de CAC immergée pendant 35 semaines dans le digesteur anaérobie (analyse par microsonde électronique).	261
Figure V-16 : Bilan schématique des modifications structurales et chimiques de la pâte de CAC à la suite de son exposition pendant 35 semaines dans du lisier bovin.	262
Figure V-17 : Profondeurs dégradées mises en évidence par les analyses microstructurales des pâtes de ciments commerciaux (CEM I, CEM III/C et CAC) dans les expériences en laboratoire (24 semaines en bioréacteur) et en conditions <i>in situ</i> (35 semaines)	263

Tableau I-1 : Classification spécifique des microorganismes de la digestion anaérobie (McCarty, 1964; Gerardi, 2003a; Prescott et al., 2010; Evans and Furlong, 2011)	39
Tableau I-2 : Concentrations maximales en mg.L⁻¹ (mmol.L⁻¹) en acides organiques relevées pendant la digestion anaérobie des substrats renseignés (n.r. : non renseigné) (Breure and Andel, 1984; Cohen et al., 1979; Hill and Holmberg, 1988b; Wang et al., 1999; Lata et al., 2002).....	42
Tableau I-3 : Notation cimentaire des oxydes présents dans les matériaux cimentaires	54
Tableau I-4 : Proportions moyennes en oxydes (% massique) de ciments courants et de ciments alumineux (m. : mineurs) (Ambroise et al., 1994; Scrivener et al., 1999; Massazza, 2003; Moranville-Regourd, 2003; Nonat, 2008).....	61
Tableau I-5 : Valeurs limites pour les classes d'exposition correspondant aux attaques chimiques des sols naturels et eaux souterraines (FD P 18 011 :2016).....	65
Tableau I-6 : Valeurs limites applicables en France pour le rapport eau sur liant et la classe de résistance minimale en fonction de la classe d'exposition NF EN 206/CN (A : Addition et C : Ciment)	66
Tableau I-7 : Recommandations pour le choix du ciment en milieux acides (CIMbéton)	67
Tableau I-8 : Etudes de la détérioration de matériaux cimentaire ordinaire (CEM I) dans des effluents agricoles réels (lisiers et jus d'ensilage) (* même agressivité similaire au jus d'ensilage)	79
Tableau I-9 : Etudes sur les performances des matériaux cimentaires ordinaires et alternatifs soumis aux attaques par les acides organiques (* 0% C3A, **les rangs sont déduits par les auteurs selon les mesures et analyses de détérioration faites dans leurs travaux) (BFS : laitier de haut-fourneau, FS : Fumée de silice, CV cendre volante, MK métakaolin, CAC ciment alumineux).....	90
Tableau I-10 : Mécanismes de détérioration par les agents agressifs identifiés dans les milieux de la méthanisation et dans les milieux complexes réels	100
Tableau II-1 : Dénomination, fournisseur, usine de fabrication et notation abrégée des différents liants utilisés dans ces travaux de thèse.....	122
Tableau II-2 : Compositions chimiques des ciments courants, du ciment alumineux et du laitier de haut-fourneau (pourcentage massique d'oxydes).....	123
Tableau II-3 : Fractions massiques des différents constituants du biodéchet synthétique (%) (Laboratoire IRSTEA, Antony, France)	129
Tableau II-4 : Caractéristiques des prélèvements pour les analyses de la phase liquide	133
Tableau II-5 : Temps de rétention des acides organiques étalons pour les analyses HPLC	134
Tableau II-6 : Compositions des solutions et temps d'immersions successifs lors des étapes de fixations, lavage et déshydratation du biofilm à la surface des disques de pâtes de ciment	137
Tableau II-7 : Minéraux témoins, intervalles de confiance et limites de détection (pourcentage en masses) pour chacun des éléments analysés à la microsonde électronique pour une pâte de ciment hydratée.	143
Tableau III-1 : Méthodes pour la caractérisation des agents chimiques agressifs pour les bioréacteurs avec et sans pâtes de ciment (n.m. : non mesuré)	151

Tableau III-2 : Paramètres de rugosité (S_a : hauteur moyenne arithmétique de surface, S_{sk} : facteur d'asymétrie de surface et S_{ku} : facteur d'aplatissement des surfaces des pâtes de ciment CEM I, CEM III/C, CAC et CEM I-Ox).....	163
Tableau III-3 : Observation des surfaces des tranches de pâtes de ciment CEM I après 5 et 10 semaines dans les bioréacteurs en digestion anaérobie (les images A et B ont été prises à la surface du même échantillon)	167
Tableau III-4 : Observation des surfaces des tranches de pâtes de ciment CAC après 5 et 10 semaines dans les bioréacteurs en digestion anaérobie (les images A et B ont été prises à la surface du même échantillon)	168
Tableau III-5 : Observation des surfaces des tranches de pâtes de ciment CEM III/C après 5 et 10 semaines dans les bioréacteurs en digestion anaérobie (les images A et B ont été prises à la surface du même échantillon)	169
Tableau III-6 : Observation des surfaces des tranches de pâtes de ciment CEM I+Ox (traité à l'acide oxalique) après 5 et 10 semaines dans les bioréacteurs en digestion anaérobie (les images A et B ont été prises à la surface du même échantillon)	170
Tableau III-7 : Regroupement de séquences d'ADN en unité taxonomique de l'anglais « Operational Taxonomic Unit » et indicateurs de diversité.....	173
Tableau III-8 : Classification de la phase liquide de biodéchet en digestion anaérobie selon les valeurs limites des agents agressifs (FD P 18-011 :2016).....	187
Tableau III-9 : Composés agressifs retrouvés dans la phase liquide de la digestion anaérobie suivant nos résultats et l'analyse de la littérature. Positionnement de la norme EN 206 et FD P 18-011	187
Tableau IV-1 : Echéances de prélèvement opérées pour les pâtes de différents liants exposées au biodéchet en bioréacteur (n.m : non mesuré)	199
Tableau IV-2 : Compositions moyennes, en pourcentage d'oxydes, des anhydres dans les zones définies dans la pâte d'AAM.....	221
Tableau V-1 : Conditions d'immersion des pâtes de ciment dans le digesteur semi-industriel sur la plateforme Solidia de février à septembre 2015 (n.m. non mesuré)	249
Tableau V-2 : Récapitulation des mécanismes de biodétérioration en conditions <i>in situ</i> et en laboratoire (n.c. : non confirmé par analyses minéralogiques).....	266

Titre : Impact biochimique des effluents agricoles et agroindustriels sur les structures /ouvrages en béton dans la filière de valorisation par méthanisation

Résumé :

La digestion anaérobie est une succession d'étapes de dégradation de la matière organique, par l'intermédiaire de microorganismes, opérée industriellement dans des digesteurs en béton. Des métabolites microbiens (acides gras volatils (AGV), NH_4^+ , CO_2) produits au cours du processus de digestion attaquent la matrice cimentaire du béton. Afin d'assurer un développement pérenne de la filière de méthanisation, il est donc nécessaire de comprendre d'abord tous ces phénomènes d'altération pour ensuite proposer des solutions durables pour les matériaux de construction des digesteurs. Les objectifs de la thèse visaient à identifier et quantifier les agents agressifs pour le béton présents dans les milieux de la méthanisation, puis à comprendre leurs rôles dans les mécanismes d'altération des matrices cimentaires. Enfin, l'action de ces milieux a pu être comparée sur un panel de matériaux cimentaires réalisées à partir de différents liants : ciment Portland ordinaire, ciment de haut-fourneau, ciment d'aluminate de calcium et liant alcali activé. Dans des digesteurs de laboratoire, les concentrations maximales des agents chimiques agressifs mesurées pendant la digestion anaérobie d'un biodéchet modèle étaient de 3000 mg.L^{-1} d'AGV, de 800 mg.L^{-1} de NH_4^+ , et de 140 mg.L^{-1} de CO_2 dissous. La prolifération de microorganismes capables de métaboliser ces composés chimiques agressifs a été observée à la surface des matériaux cimentaires exposés dans le biodéchet au cours de sa digestion. La zone dégradée des matériaux cimentaires exposés est partiellement décalcifiée, vraisemblablement du fait de l'action des AGV et de l'ammonium NH_4^+ , et carbonatée en raison de la présence de CO_2 dissous. Des essais *in situ*, c'est à dire en conditions réelles, réalisées sur une plateforme expérimentale de méthanisation, ont permis de confirmer les phénomènes d'altération observés en laboratoire. En termes de durabilité, le ciment alumineux présente la meilleure résistance face aux attaques biochimiques lorsqu'on le compare au ciment ordinaire ou aux ciments composés de laitier de haut-fourneau au sein de systèmes de méthanisation en laboratoire ou *in situ*.

Mots clés : Matériaux cimentaire ; Biodétérioration ; Attaque acide ; Digesteur anaérobie

Title : Biochemical impact of agricultural and agroindustrial effluents on concrete structures in anaerobic digestion field

Abstract :

Anaerobic digestion consists in the degradation of organic matter by the successive actions of microorganisms, industrially operated in digesters made of concrete. Microbial metabolites (volatile fatty acids (VFA), NH_4^+ , CO_2) produced during this process attack the cementitious matrix of the concrete. To ensure the development of this new industrial field, it appears essential to understand first the alteration phenomena, then to propose durable solutions for digesters' construction materials. The thesis' objectives were first to identify and to quantify the aggressive agents for concrete in anaerobic digestion media, then to understand their impacts on the cementitious materials' alteration mechanisms. Finally, the impacts of those media were compared on different cement pastes made of : ordinary Portland cement, blast furnace slag cement, calcium aluminate cement or alkali activated materials. During laboratory tests, the maximal concentration in aggressive agents measured during the digestion of a synthetic biowaste were 3 000 mg.L^{-1} of VFA, 800 mg.L^{-1} of NH_4^+ , and 140 mg.L^{-1} of dissolved CO_2 . The colonization of the microorganisms able to produce the aggressive agents has been observed on the cementitious materials' surfaces exposed to the biowaste during digestion. The external degraded layers of the exposed cementitious materials are partially decalcified, most likely regarding to the action of the VFA and the NH_4^+ . Carbonation has also been detected caused by the dissolved CO_2 . *In situ* experiments, in real conditions, achieved in an experimental anaerobic digestion platform, confirmed the alteration phenomena distinguished in the laboratory tests. In terms of durability, calcium aluminate cement present the best performances against the biochemical attacks compared to ordinary cement or blast furnace slag cement in laboratory or *in situ* anaerobic digestion systems.

Key-words : Cementitious materials ; Biodeterioration ; Acid attack, Anaerobic digester
