



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *l'Université Toulouse III - Paul Sabatier*

Spécialité : **GENIE CIVIL**

Présentée et soutenue le 14 septembre 2012 par

Steeves Larreur-Cayol

***Attaques des matériaux cimentaires
par les acides organiques des effluents agricoles et
agro-alimentaires :
mécanismes d'altération et performance des liants***

JURY

Mme Nele De Belie	Rapportrice	Professeur, Université de Ghent
Mr Sébastien Remond	Rapporteur	Professeur, Ecole des Mines de Douai
Mme Alexandra Bertron	Examinatrice	Maître de Conférences, Université Toulouse III
Mr Gilles Escadeillas	Examineur	Professeur, Université Toulouse III
Mr Raoul Jauberthie	Examineur	Maître de Conférences HDR, INSA de Rennes
Mr Laurent De Windt	Examineur	Maître de Recherche HDR, Ecole des Mines de Paris

Ecole doctorale : Mécanique, Energétique, Génie Civil et Procédés
Unité de recherche : Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions
Directeur de thèse : Gilles Escadeillas
Co-encadrante : Alexandra Bertron

Attaques des matériaux cimentaires par les acides organiques des effluents agricoles et agro-alimentaires : mécanismes d'altération et performance des liants.

Par **Steeves Larreur-Cayol**.

Thèse de doctorat spécialité Génie Civil, Université Paul Sabatier, Toulouse.

Résumé

Les effluents agricoles et agroalimentaires tels que les jus d'ensilage, les lisiers, les mélasses ou les lactosérums, sont des milieux très agressifs pour les structures en béton (silos de stockage, installations de production ou de traitement...). Ces effluents, aux compositions complexes et variables, sont responsables d'attaques acides sur les matériaux cimentaires. En effet, les effluents contiennent une grande variété d'acides organiques (acides acétique, lactique, malique, oxalique, tartrique, citrique etc.) dont les concentrations peuvent atteindre quelques centaines de mmol par litre, le pH des effluents étant compris entre 4 et 8.

Les objectifs de ce travail étaient (i) d'analyser les mécanismes de dégradation des matrices cimentaires par les acides organiques et de mettre en évidence les liens existants entre les propriétés physico-chimiques des acides, de leurs sels et leur agressivité vis-à-vis des matériaux cimentaires et (ii) d'identifier les paramètres de composition chimique et minéralogique des matrices influençant leur durabilité dans ces environnements.

Le travail a été mené sur six acides organiques aux propriétés différentes en termes de pKa, de mono/poly-acidité et de propriétés physico-chimiques des sels de calcium (solubilité, densité, volume molaire) : les acides acétique, succinique, malique, tartrique, oxalique et citrique. Des pâtes de ciments constituées d'une large palette de liants, ordinaires et spéciaux (CEM I, CEM III/B et C, CEM V/A, CEM I substitué partiellement de métakaolin, ciment alumineux), ont été mises en œuvre. Le travail a comporté une phase expérimentale et une phase de modélisation utilisant le code couplé chimie/transport HYTEC. En laboratoire, les pâtes de ciments ont été immergées dans des solutions agressives constituées des acides pris seuls ou mélangés. Les mécanismes des altérations microstructurales, minéralogiques et chimiques des matrices cimentaires ont été analysés par microsonde électronique et DRX. Les concentrations en cations cimentaires des solutions agressives ont été analysées par ICP-AES. Les vitesses d'altération ont été quantifiées (pertes de masse, profondeurs dégradées). En modélisation, une base de données regroupant les données physiques et thermodynamiques (pKa, constantes de complexation, solubilité des sels, volumes massiques) associées aux acides organiques et à leurs sels a été créée. La spéciation des cations majeurs des phases cimentaires dans les solutions d'acides a été investiguée en considérant les solubilités apparentes et les potentiels relatifs de complexation des bases conjuguées. Puis, la phénoménologie de la dégradation des matrices cimentaires a été étudiée par le couplage des modules chimie et transport du logiciel.

Le travail a permis de mettre en évidence que les mécanismes d'altération sont gouvernés en premier lieu par la solubilité du sel de calcium des acides. La portlandite semble jouer un rôle bénéfique et sacrificiel dans le cas de l'attaque par l'acide oxalique. Les approches expérimentales et de modélisation ont abouti à des résultats similaires en termes d'agressivité relative des différents acides et de mécanismes de dégradation. Un écart apparaît cependant pour l'acide citrique, particulièrement agressif en laboratoire. La prise en compte des propriétés physiques des sels de citrate dans la modélisation pourrait en être la cause.

Mots clés : acides organiques, liants, durabilité, altération, microstructure, physico-chimie, modélisation chimie/transport.

Remerciements

Je souhaite tout d'abord remercier mes deux directeurs de thèse, Madame Alexandra Bertron et Monsieur Gilles Escadeillas. Je tiens à les remercier de m'avoir recruté et permis de réaliser cette thèse au LMDC.

J'ai particulièrement apprécié de travailler avec eux, ils m'ont guidé, soutenu durant toute la durée de la thèse. Ce fut une expérience très enrichissante du point de vue scientifique ; en effet ils m'ont initié à la recherche et grâce à leur culture scientifique ils ont pu m'aiguiller et me soutenir. Du point de vue humain, je retiendrai leur honnêteté, leur qualité d'écoute et leur gentillesse.

Je tiens à remercier particulièrement Monsieur Laurent de Windt avec lequel j'ai collaboré durant 2 ans. Il m'a accompagné et soutenu dans mes travaux notamment dans la partie modélisation. Sa finesse d'esprit ainsi que sa patience et ses qualités humaines m'ont vraiment touché.

Je remercie également Madame Nele de Belie, Monsieur Sébastien Rémond et Monsieur Raoul Jauberthie d'avoir accepté de faire partie du jury de ma thèse.

Je tiens à remercier, d'une part le personnel du LMDC, en particulier Guillaume Lambaré, Maud Schiettekatte, Jean-Claude Degeilh, Laurent Larregain et Marc Begué et d'autre part, Emilie Pislors du Laboratoire de Chimie Agroindustrielle, pour m'avoir aidé dans mes essais en chimie. Leur enthousiasme, leur disponibilité et leur investissement m'ont aidé dans la réalisation de cette thèse.

Je souhaite souligner aussi l'apport de Monsieur Philippe de Parseval, responsable du Service Microanalyse du LMTG. Je le remercie tout d'abord de m'avoir toujours trouvé des créneaux pour l'analyse de mes nombreux échantillons, mais aussi pour le temps qu'il a consacré à m'aider à la prise en main de ce formidable outil d'analyse qu'est la microsonde électronique.

Je remercie Bruno Democh et Isabel Gracia, deux stagiaires brésilien et espagnol avec lesquels j'ai apprécié de travailler. Je leur souhaite beaucoup de réussite pour la suite de leurs études et dans leur avenir professionnel.

Je remercie Mesdames Olfä Oueslati et Josée Duchesne de l'Université Laval au Québec, que j'ai rencontrées à plusieurs reprises en congrès, pour nos échanges sur les attaques acides qui ont toujours été très constructifs.

Je remercie mes co-bureaux au LMDC pour leur sympathie et leur soutien en particulier Batian, Camille et Pierre. Je n'oublie pas Thierry, Muazzam, Sam.

Je remercie Monsieur Robert Abouaf, ancien vice-doyen de la faculté d'Orsay Paris XI, qui m'a transmis le virus de la chimie des matériaux et m'a beaucoup encouragé au début de mes études.

Je remercie Monsieur Pierre-Yves Thro, chef du LILM au CEA, pour ses conseils, son soutien et son honnêteté.

Remerciements

Je remercie Fatima El Khadali ma première directrice de stage au CNRS de Gif-sur-Yvette qui a suivi mon parcours depuis 7 années déjà...

Je remercie Antonio Jean-Lambert, mon ami d'enfance pour m'avoir toujours aidé et soutenu, en particulier durant mes séjours scientifiques à Paris. Je lui souhaite une grande réussite pour son futur, il le mérite. Je remercie Benjamin Hérout, qui, au fil des mois depuis la journée des doctorants et ce fameux poster, est devenu un ami. Nous avons partagé, entre autres, nos expériences respectives de thésards, nos activités sportives et culturelles dans la ville rose.

Je remercie Sylvère Hamani, ancien camarade de promo de la faculté d'Orsay Paris XI.

Une pensée très forte pour ma famille, en particulier ma mère Liliane Larreur, pour m'avoir donné du courage, une morale et un soutien sans faille. Je remercie mon oncle Charles Larreur pour m'avoir aidé au début de mes études à Paris, ses conseils sont toujours avisés...

Une pensée spéciale pour Tia Blum pour son soutien, sa présence et sa gentillesse.

Enfin j'ai une pensée particulière pour la Martinique. Son histoire, ses habitants, ses terres ont été une source d'inspiration et de motivation durant toutes mes années d'études avec cette fameuse devise « Tchimbé raid pa moli ».

Merci...

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	11
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	15
Introduction	15
<i>Partie 1- Effluents de l'industrie agroalimentaire : impact environnemental, composition biochimique, normes et entretien des ouvrages agricoles sur le stockage des effluents</i>	15
Introduction	15
1 Impact écologique des effluents	16
2 Gestion réglementaire des effluents	18
2.1 En Europe	18
2.2 En France.....	18
3 Composition des effluents	19
3.1 Effluents d'élevage.....	19
3.1.1 Lisiers	19
3.1.2 Jus d'ensilage.....	20
3.2 Effluents agro-alimentaires.....	21
3.2.1 Effluents laitiers : lactosérums et eaux blanches	21
3.2.2 Effluents de l'industrie sucrière (mélasses et vinasses).....	22
3.2.3 Effluents viticoles	24
3.3 Bilan sur les effluents.....	26
4 Ouvrages en béton dans l'industrie agricole et agroalimentaire	28
4.1 Inventaire des structures en contact avec les effluents agro-industriels.....	28
4.2 Dégradations des ouvrages agricoles et agroindustriels en béton	29
4.2.1 Silos d'ensilage.....	29
4.2.2 Fosses à lisier.....	31
4.2.3 Cuves à vin	32
4.3 Réglementation concernant les ouvrages en béton en milieu agro-industriels.....	32
4.3.1 Recommandations générales d'étanchéité sur les ouvrages	32
4.3.3 Recommandations sur les compositions de bétons.....	33
Conclusion.....	34
<i>Partie 2 - Généralités sur les matériaux cimentaires</i>	36
1 Hydratation d'une pâte de ciment	36
1.1 Ciment anhydre.....	36
1.1.1 Constituants des ciments ordinaires.....	36
1.1.2 Ciments alumineux	39
1.2 Phases hydratées de la pâte de ciment.....	40
1.2.1 Réaction d'hydratation du clinker.....	40
1.2.2 Réactions d'hydratation des additions minérales	42
1.2.3 Structure et composition des hydrates.....	46

2 Porosité et propriétés de transfert de matière dans les pâtes de ciment	49
2.1 Description de la porosité.....	49
2.2 Diffusion dans une pâte de ciment.....	50
2.2.1 Première loi de Fick.....	50
2.2.2 Deuxième loi de Fick.....	51
Conclusion.....	51
Partie 3 - Attaque des matrices cimentaires par les acides organiques.....	52
1 Principe des réactions acido-basiques	52
2 Données chimiques sur les acides organiques et influence sur l'agressivité	54
3 Attaque des matrices cimentaires par les acides organiques	57
3.1 Mécanismes des attaques par les acides organiques dont les sels de calcium sont solubles	58
3.1.1 Mécanismes aux environs de pH 4	58
3.1.2 Influence du pH et de la concentration des acides sur les mécanismes de dégradation.....	61
3.1.3 Influence du temps de cure	61
3.1.4 Comparaison avec les acides forts	62
3.2 Mécanismes des attaques par les acides dont les sels de calcium sont peu solubles à insolubles.....	62
3.3 Bilan sur les analyses des mécanismes de dégradation par les acides.....	63
4 Influence de la nature du liant sur la résistance des matrices cimentaires aux attaques par les acides organiques	64
4.1 Essais sur pâtes.....	64
4.1.1 Comparaison entre ciment au laitier et ciment portland ordinaire.....	64
4.1.2 Effet de l'addition de fumée de silice.....	65
4.1.3 Effet de l'addition de métakaolin.....	66
4.1.4 Autres résultats	66
4.2 Essais sur mortiers et bétons	66
4.2.1 Tests comparatifs de différents ciments courants	66
4.2.2 Effet de la fumée de silice ou des cendres volantes en addition ou substitution de ciment Portland	68
4.2.3 Comparaison entre ciment au laitier et ciment Portland ordinaire	69
4.3 Synthèse.....	70
Conclusion.....	71
CHAPITRE II : MATERIAUX ET METHODES	73
Introduction	73
1 Matériaux.....	74
1.1 Liste des liants utilisés et compositions chimiques	74
1.2 Caractéristiques chimiques des acides considérés et de leurs sels.....	76
1.2.1 Formules chimiques et semi-développées et constantes de dissociation	77
1.2.2 Caractéristiques chimiques et physiques des sels de calcium.....	80
1.2.3 Solutions acides agressives et conditions opératoires d'immersion	82

2 Essais réalisés.....	86
2.1 <i>Caractérisation physico-chimique des matériaux et solutions agressives.....</i>	86
2.1.1 Porosimétrie.....	86
2.1.2 Analyses chimiques par microsonde électronique.....	86
2.1.3 Analyses par diffraction des rayons X.....	88
2.1.4 Analyse chimique des solutions agressives.....	88
2.1.5 Mesure des performances des liants.....	89
2.2 <i>Influence des conditions expérimentales (agitation et mode de maintien du pH).....</i>	89
2.2.1 Matériaux et méthodes.....	89
2.2.2 Résultats et discussion.....	91
2.2.3 Conclusion.....	95
3 Travaux de modélisation.....	96
3.2 <i>Descriptif du logiciel HYTEC.....</i>	96
3.3 <i>Configuration et conditions hydrodynamiques.....</i>	97
3.3.1 Diffusion et porosité.....	97
3.3.2 Minéralogie.....	97
3.3.3 Base de données des espèces cimentaires et acides.....	98
Conclusion.....	99

**CHAPITRE III : ANALYSE DES MECANISMES DE DEGRADATION DES PATES DE CIMENT
PAR LES ACIDES ORGANIQUES..... 101**

Introduction.....	101
1 Matériaux et méthodes.....	102
1.1 <i>Matériaux.....</i>	102
1.2 <i>Composition et pH des solutions agressives.....</i>	102
1.2 <i>Conditions opératoires des essais d’immersion.....</i>	103
1.2.1 Essais sur échantillons cylindriques.....	103
1.2.2 Essais sur échantillons cubiques.....	103
1.3 <i>Essais réalisés.....</i>	104
1.3.2 Mesure des vitesses d’altération.....	104
1.3.3 Caractérisation minéralogique et chimique de la dégradation des matrices cimentaires...	104
1.3.4 Analyse chimique des solutions agressives.....	105
2 Résultats.....	106
2.1 <i>Observations macroscopiques.....</i>	106
2.2 <i>Agressivités relatives des différents acides.....</i>	109
2.3 <i>Modifications minéralogiques et chimiques des matrices cimentaires.....</i>	112
2.3.1 Acide acétique.....	112
2.3.2 Acide citrique.....	114
2.3.3 Acide succinique.....	117
2.3.4 Acide malique.....	121
2.3.5 Acide tartrique.....	123
2.3.6 Acide oxalique.....	127
2.3.7 Mélanges d’acides (Acétique-Oxalique et Acétique-Citrique-Oxalique).....	129
2.4 <i>Relargage des cations cimentaires en solution.....</i>	131

3 Discussion	134
3.1 <i>Agressivité relative des différents acides</i>	134
3.2 <i>Synthèse et discussion des mécanismes d'altération pour les différents acides</i>	134
3.3 <i>Influence des paramètres physico-chimiques des acides et de leurs sels sur l'agressivité</i>	137
3.3.1 <i>Propriétés chimiques de l'acide : pKa, polyacidité</i>	138
3.3.2 <i>Propriétés physiques des sels</i>	138
3.4 <i>Mécanismes par les mélanges d'acides et effet prépondérant de l'acide oxalique</i>	141
Conclusion	141
CHAPITRE IV : MODELISATION DU TRANSPORT REACTIONNEL DANS LES MATRICES CIMENTAIRES SOUMISES AUX ATTAQUES PAR LES ACIDES ORGANIQUES	145
Introduction	145
1 Présentation du modèle et des grandeurs thermodynamiques utilisées	146
1.1 <i>Présentation de HYTEC – Principes de calcul</i>	146
1.2 <i>Grandeurs thermodynamiques</i>	148
1.2.1 <i>Force ionique et coefficient d'activité</i>	148
1.2.2 <i>Equilibres chimiques</i>	149
1.3 <i>Bases de données thermodynamiques</i>	153
2 Etude des équilibres chimiques en solution	157
2.1 <i>Concentration en acide = 0,28 M</i>	158
2.1.1 <i>Acide acétique</i>	158
2.1.2 <i>Acide oxalique</i>	161
2.1.3 <i>Acide succinique</i>	163
2.1.4 <i>Acide citrique</i>	166
2.2 <i>Concentration en acide variable</i>	166
2.2.1 <i>Acide acétique</i>	167
2.2.2 <i>Acide oxalique</i>	170
2.2.3 <i>Acide succinique</i>	173
2.2.4 <i>Acide citrique</i>	175
3 Processus et vitesse d'altération de la matrice cimentaire	179
3.1 <i>Profils de composition chimiques et minéralogiques des matrices de CEM I dans différentes solutions acides modélisées</i>	179
3.1.1 <i>Cas des acides acétique et succinique</i>	179
3.1.2 <i>Cas de l'acide oxalique</i>	182
3.1.3 <i>Cas de l'acide citrique</i>	182
3.2 <i>Fronts de précipitation des sels de calcium</i>	183
3.3 <i>Vitesses de progression des fronts d'altération</i>	184
4 Discussion générale	185
4.1 <i>Phénomènes de spéciation en solution</i>	185
4.2 <i>Transport réactif dans la matrice cimentaire</i>	188
Conclusion	189

CHAPITRE V : DURABILITE DE DIFFERENTS LIANTS SOUMIS AUX ATTAQUES DES ACIDES ORGANIQUES : VITESSES ET MECANISMES DE DEGRADATION.....	191
Introduction	191
1 Matériaux et Méthodes	192
1.1 Matériaux cimentaires	192
1.2 Composition des solutions agressives.....	193
1.3 Essais	194
2 Résultats	194
2.1 Porosité accessible à l'eau.....	194
2.2 Observations macroscopiques	195
2.2.1 Dans l'acide acétique	196
2.2.2 Dans l'acide citrique	197
2.2.3 Dans l'acide oxalique	197
2.3 Vitesses et mécanismes de dégradation	197
2.3.1 Acide acétique	197
2.3.2 Acide citrique.....	201
2.3.3 Acide oxalique	205
3 Discussion	210
Conclusion.....	212
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	215
REFERENCES	221
ANNEXES	233
1 La microsonde électronique	233
2 La diffraction des rayons X.....	234
Liste des Figures	235
Liste des Tableaux.....	239

Introduction Générale

Les activités agricoles, agroalimentaires et agro-industrielles sont en augmentation dans le monde du fait de l'accroissement des besoins en nourriture lié à la croissance démographique mondiale. Ces activités produisent de grandes quantités de déchets et posent des problèmes environnementaux. Le relâchement des effluents dans la nature peut engendrer une pollution des terres et des eaux de surface ou souterraines, entraînant la mort de nombreuses espèces. Les effluents sont en outre la source de gênes olfactives pour les riverains des exploitations agricoles. Les zones de forte concentration en activités agricoles sont particulièrement sensibles à ces problèmes.

Les politiques actuelles de gestion des effluents en France et en Europe préconisent de traiter et/ou stocker les effluents. Un traitement est souvent nécessaire pour diminuer le potentiel polluant des effluents mais aussi pour valoriser certains sous-produits pouvant notamment être réutilisés dans l'industrie chimique (métaux lourds, acides, etc.). Avant traitement ou avant épandage, les effluents doivent être stockés dans une structure étanche le plus souvent réalisée en béton car c'est un matériau économique, étanche, qui présente une bonne inertie thermique (avantageuse notamment dans l'industrie vinicole) et qui permet de respecter les normes d'hygiène imposées dans l'industrie agro-alimentaire. Or, les effluents sont des environnements chimiques agressifs pour le béton. Les ouvrages en béton exposés aux effluents peuvent en effet être rapidement dégradés, ces dégradations entraînant des coûts supplémentaires notamment liés à l'arrêt total ou partiel des outils de production pendant le temps des réparations.

Les effluents ont une charge organique élevée. Ils contiennent, entre autres, dans leur état initial, des matières organiques plus ou moins complexes (dont des acides organiques) et des microorganismes (bactéries, levures). L'activité de ces microorganismes peut dégrader la matière organique et produire à son tour des acides organiques (acétique, succinique, lactique...), ainsi que du CO₂, etc. Les différents acides recensés dans ces effluents sont donc soit issus de cette activité bactérienne, soit contenus dans les fruits et plantes eux-mêmes, soit ils résultent des traitements industriels que peuvent être amenés à subir les matières premières au cours des différents processus industriels conduisant au produit fini. Le pH de la plupart des effluents est compris entre 4 et 8.

La mise au point de bétons performants en environnements agricoles et agro-industriels nécessite de bien appréhender les mécanismes d'altération des matrices cimentaires par la partie acide des effluents. Or, la palette des acides organiques présents dans les effluents agro-industriels est assez large et leurs propriétés physico-chimiques très diverses (en particulier la solubilité des sels de calcium et les propriétés physiques de ces sels). Si les mécanismes d'altération des matrices cimentaires par les acides organiques dont les sels de calcium sont solubles dans l'eau (acides acétique, lactique, butyrique...) sont maintenant bien connus, l'action des acides dont les sels sont peu solubles à insolubles est peu ou pas étudiée dans la littérature.

Les objectifs principaux de cette thèse sont :

- de déterminer les mécanismes de dégradation des matériaux cimentaires par les acides organiques contenus dans les effluents et notamment d'identifier l'influence des propriétés physico-chimiques des acides et de leurs sels sur ces mécanismes ;
- de déterminer les paramètres physico-chimiques de composition des matériaux cimentaires pouvant influencer leur durabilité en milieu acide.

Ce travail s'appuie sur une campagne expérimentale et sur un travail de modélisation utilisant le logiciel de transport réactif HYTEC.

Le premier chapitre de ce mémoire sera consacré à une étude bibliographique. Dans un premier temps, les problèmes environnementaux générés par les effluents ainsi que la réglementation les concernant seront abordés. Nous nous intéresserons plus particulièrement aux effluents de quatre types d'industries : l'élevage, l'industrie laitière et fromagère, l'industrie sucrière et l'industrie vinicole. Les phénomènes biochimiques conduisant à la production d'acides par l'activité des microorganismes seront succinctement présentés avant que les données bibliographiques sur les caractéristiques des effluents en termes de composition en acides et de pH soient examinées. Enfin, le mémoire se focalisera sur les ouvrages agro-industriels en béton. Les pathologies des ouvrages observées in-situ seront décrites. Les prescriptions normatives sur la composition des bétons destinés aux environnements à l'étude seront examinées. Après avoir présenté les données de base sur la chimie et les propriétés de transfert des matériaux cimentaires, nous dresserons un bilan des connaissances sur le comportement du béton sous attaque acide en nous intéressant plus particulièrement aux acides organiques.

Dans le chapitre II, les aspects méthodologiques de l'étude seront présentés et notamment les matériaux cimentaires, les acides organiques (propriétés physico-chimiques, composition des solutions agressives), les différentes techniques analytiques, ainsi que le logiciel de modélisation du transport réactionnel HYTEC seront présentés. Certains choix opératoires seront justifiés par une campagne expérimentale. Les acides étudiés, choisis pour leurs propriétés physico-chimiques différentes (pKa, polyacidité, solubilité et propriétés physiques des sels) seront les acides acétique, citrique, oxalique, succinique, malique et tartrique. Deux mélanges d'acides (acétique-oxalique et acétique-citrique-oxalique) seront également mis en œuvre.

Les résultats expérimentaux et de modélisation seront présentés dans les chapitres III à V.

Le chapitre III aura pour objet l'analyse expérimentale des mécanismes d'altération des matrices cimentaires par les différents acides étudiés. L'acide acétique, dont l'action sur la matrice cimentaire est bien connue, sera considéré comme référence. Une analyse comparative des effets (modifications physico-chimiques, vitesses d'altération) de ces différents acides sur des pâtes de ciment Portland ordinaire sera réalisée et corrélée aux propriétés physico-chimiques des acides et de leur sel afin d'identifier les paramètres déterminant l'agressivité des acides organiques.

Dans le chapitre IV, nous nous intéresserons à la modélisation des essais réalisés dans le chapitre III à partir d'une base de données thermodynamiques (constantes de formation des composés et phases d'intérêt du système) constituée à l'occasion de ce travail. Les phénomènes de spéciation en solution seront tout particulièrement examinés sur une large gamme de pH et de concentrations en acides afin de compléter la compréhension des mécanismes d'altération. Les domaines de complexation des espèces acides, phénomène difficile à appréhender expérimentalement, et de précipitation des sels seront étudiés. La phénoménologie de la dégradation des matrices cimentaires sous attaque acide sera également étudiée par le couplage des modules chimie et transport du logiciel HYTEC.

Le chapitre V s'intéressera aux performances de différents liants ordinaires et spéciaux dans différentes solutions acides. Au travers de cette étude, il s'agira d'identifier les performances des liants soumis aux attaques par les acides organiques et de déterminer l'impact des additions minérales telles que le métakaolin ou le laitier sur les dégradations observées. Les liants testés seront des ciments au laitier (CEM III/A et CEM III/C), un ciment au laitier et aux cendres (CEM V/A), des pâtes de ciment portland (CEM I) partiellement substituées en métakaolin et un ciment alumineux réputé résistant en milieu acide. Ce travail permettra en outre de compléter la compréhension des mécanismes d'altération par les acides organiques sélectionnés.

La conclusion du mémoire permettra de synthétiser les apports de ce travail et d'en présenter les perspectives.

Chapitre I : Etude bibliographique

Introduction

Cette revue bibliographique est organisée en trois parties.

La première partie concerne les effluents agroalimentaires. Après avoir présenté les conséquences écologiques de la mauvaise gestion des effluents, la composition biochimique de quatre types d'effluents agro-industriels (élevage, vinicole, sucrière, laitière) sera présentée. La composition en acides et les caractéristiques de pH seront plus particulièrement détaillées. Puis, l'impact de ces effluents sur les ouvrages agricoles et agroalimentaires en béton sera exposé. Enfin, les recommandations normatives pour la formulation et la fabrication des bétons exposés à ces environnements seront examinées.

La seconde partie aborde les généralités sur la composition chimique des ciments, les réactions d'hydratation et la microstructure des matrices cimentaires. Les additions (cendres volantes, fumées de silice, métakaolin) seront notamment examinées.

La troisième partie examinera les mécanismes d'altération physico-chimiques des matrices cimentaires par les acides organiques des effluents. Elle présentera également les performances de différents matériaux cimentaires et liants en milieux acides notamment les ciments alumineux et les ciments au laitier.

Partie 1 - Effluents de l'industrie agroalimentaire : impact environnemental, composition biochimique, normes et entretien des ouvrages agricoles sur le stockage des effluents

Introduction

Les effluents produits par les industries agroalimentaires sont, du fait de leur forte teneur en nitrates, phosphates et matières organiques, dix à cent fois plus polluants que les effluents urbains. Ces produits sont donc d'importantes sources potentielles de pollution de l'environnement, notamment des ressources naturelles en eau (Müller et Heil 1998, Martinez et Le Bozec 2000).

Les effluents peuvent être utilisés pour fertiliser les sols notamment via l'épandage. L'épandage est un procédé d'épuration par le sol qui permet un traitement direct des effluents susceptibles d'être dégradés biologiquement avec assimilation des charges organiques et minérales, destruction des germes pathogènes et valorisation agronomique des charges organiques et minérales. Mal réalisé, l'épandage peut être responsable d'odeurs nauséabondes et de pollutions notamment par ruissellement.

La tendance actuelle est donc au stockage et/ou au traitement et à la valorisation des effluents (Pandey et al 2000). Le Programme de Maitrise des Pollutions d'Origine Agricole (PMPOA)

de 1994 indique que les effluents doivent être stockés dans des ouvrages étanches. Ces ouvrages sont souvent réalisés en béton car ce matériau de construction est économique du fait de son coût faible et de sa mise en œuvre rapide et simple. Néanmoins, les ouvrages en béton peuvent subir des dégradations sérieuses, notamment les structures destinées au transport, à la collecte, au stockage et au traitement des effluents (étables, structures d'habitation, salles de traite, silos de stockage, aires de stabulation, etc) (O'Donnell et al 1995a, De Belie et al. 1997a, 2000a, b).

Nous nous intéresserons à quatre industries productrices d'effluents : l'industrie vinicole, l'industrie sucrière, l'industrie laitière et l'élevage. Les effluents ont des compositions complexes et variables, mais partagent des caractéristiques communes. Les eaux usées contiennent initialement des composés minéraux, des composés organiques complexes en suspension ou en solution ou/et une grande population de micro-organismes, principalement des bactéries. Le métabolisme des microorganismes produit des acides organiques qui sont parmi les principaux produits finaux de la fermentation microbienne avec les gaz NH_4 et CO_2 .

Dans un premier temps, l'impact écologique des effluents sera présenté. Puis, les phénomènes chimiques et biologiques se développant dans les principaux effluents des industries mentionnées ci-dessus seront succinctement exposés. Les données disponibles concernant les compositions en acides organiques (nature et concentrations) ainsi que les valeurs de pH de ces effluents seront détaillés et discutés. Enfin, la problématique des ouvrages agricoles en béton sera développée en détaillant les données de la littérature sur les sinistres et dégradations observés sur les ouvrages puis en examinant la réglementation sur laquelle peuvent s'appuyer les prescripteurs pour la construction d'ouvrages en bétons destinés à être exposés aux environnements agressifs que sont les effluents agricoles et agroalimentaires.

1 Impact écologique des effluents

Les effluents produits par les industries agricoles et agro-alimentaires sont constitués des produits et sous-produits des activités agroalimentaires (rafles, pépins, pellicules, bourbes, lies, déjections, paille, acides, microorganismes...). Ils contiennent différents types de composés potentiellement polluants :

- de la matière organique,
- des éléments nutritifs minéraux (nitrates et phosphates),
- des composés organiques de synthèse (produits de protection des plantes, ...),
- des hydrocarbures,
- des métaux lourds (mercure, cuivre, cadmium, ...),
- des micro-organismes pathogènes.

Ces substances sont souvent non toxiques, biodégradables et/ou recyclables par certains organismes. Toutefois, leur déversement massif dans l'environnement peut provoquer un déséquilibre grave des différents milieux.

De par leur composition, ils peuvent générer trois types de pollution :

- pollution de l'eau : en sus de la pollution relative aux différents composés mentionnés plus haut, le rejet d'importantes quantités de nutriments (nitrates, phosphates carbonates...) sur une durée réduite peut conduire à une asphyxie des milieux aquatiques (eutrophisation). Stimulées par cet apport nutritif, certaines algues croissent et se multiplient de manière excessive. Cette croissance s'effectue dans les couches d'eaux superficielles car les végétaux ont besoin de lumière pour se développer. Comme tout organisme, les algues meurent. Les bactéries hétérotrophes qui se nourrissent des grandes quantités de ces algues mortes consomment l'oxygène dissous dans l'eau entraînant ainsi la disparition ou la forte réduction des espèces animales et de certains végétaux,
- pollution des sols : les activités d'élevage, et notamment le recyclage des déjections animales en agriculture, permettent de maintenir et d'améliorer la fertilité des sols par l'épandage. Cependant, les apports répétés de quantités excessives de lisiers et de fumiers peuvent aboutir à l'accumulation de composés stables comme le phosphore et les métaux lourds (Martinez et Le Bozec 2000). Les déchets et les polluants absorbés par le sol peuvent contaminer également les plantes et cultures consommées par les hommes et les animaux,
- pollution de l'air : les nuisances olfactives peuvent être considérées comme l'une des principales manifestations de la pollution gazeuse générée par les industries agroalimentaires. Ces odeurs proviennent principalement de la gestion des effluents (stockage, épandage...). Les composés azotés (amines, NH_3), soufrés (H_2S mercaptans) et les acides (acides gras volatils) figurent parmi les composés odorants rencontrés dans les effluents agroalimentaires (Le Cloirec 1991, Bories et Syre 2004).

L'impact écologique des effluents est évalué à l'aide de plusieurs critères :

- la MES (quantité de matière en suspension) : la présence d'une trop grande quantité de matière en suspension diminue l'accès à la lumière des plantes sous-marines et limite la photosynthèse,
- la DBO_5 : la DBO (demande biochimique en oxygène) exprime la quantité d'oxygène nécessaire à la dégradation de la matière organique biodégradable d'une eau par le développement de micro-organismes. Elle est exprimée en mg d' O_2 consommé,
- la DCO ou demande chimique en oxygène : elle exprime la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder la matière organique (biodégradable ou non) d'une eau à l'aide d'un oxydant (bichromate de potassium). Ce paramètre offre une représentation plus ou moins complète des matières oxydables présentes dans l'échantillon,
- la concentration en phosphore : les phosphates favorisent le phénomène d'eutrophisation du milieu aquatique,
- le pH : les espèces aquatiques se développent sur une certaine gamme de pH. Si le pH est modifié, les équilibres physico-chimiques sont déplacés entraînant des perturbations graves et la mort du milieu.

Les valeurs limites de ces différents paramètres sont données en France par la réglementation. L'article 32 de l'arrêté modifié du 2 février 1998 fixe ainsi les valeurs limites de concentration des eaux résiduaires rejetées dans le milieu naturel. Ces valeurs limites peuvent être modifiées en fonction de la quantité d'effluent produite quotidiennement dans les installations.

Pour exemple, le tableau I-1 compare les caractéristiques physicochimiques de deux effluents agroalimentaires aux valeurs limites règlementaires. On constate que les caractéristiques de ces effluents (MES, DCO, DBO₅, concentrations en azote et en phosphore) sont très largement supérieures à ces valeurs limites. Le pH des effluents peut être, quant à lui, sensiblement inférieur à la valeur minimale de 5,5.

Tableau I-1 : Caractéristiques physicochimiques de certains effluents : comparaison avec la réglementation (arrêté modifié du 2 février 1998)

	Effluent vinicole (Kerner 2009)	Distillerie canne à sucre (Doble 2005)	Valeurs limites
MES (mg/L)	500 - 3500	8000 - 22000	100
DCO (mg/l)	2000 - 20 000	100000 - 150000	300
DBO ₅ (mg/l)	1000 - 13000	35000 - 50000	100
Azote (mg/l)	10 - 500	1700	10
Phosphore (mg/l)	5 - 200	30 - 40	1
pH	4 - 6	4 - 7	5,5-8,5

2 Gestion réglementaire des effluents

2.1 En Europe

Plusieurs directives européennes ont été adoptées par le Conseil de l'Europe. La première d'entre elles a été la Directive Nitrates de 1991 qui visait à réduire et à prévenir la pollution des eaux par les nitrates provenant des sources agricoles.

Cette directive tolère une concentration limite en NO₃⁻ de 50 mg/L dans les eaux de drainage des cultures.

2.2 En France

La gestion des effluents est devenue au cours des deux dernières décennies un sujet sensible. En plus du Programme de Maitrise des Pollutions d'Origine Agricole (PMPOA), mis en place en 1994 et qui vise à faire réaliser les travaux de mise aux normes des bâtiments d'élevage et à développer les bonnes pratiques d'épandage, un arrêté datant du 2 février 1998 impose des valeurs limites aux critères d'évaluation de la pollution par les effluents agricoles (MES, DCO, DBO₅,...).

La politique actuelle en termes de pollution d'origine agroalimentaire se traduit par la nécessité de gérer les effluents. Il s'agit, d'une part, d'améliorer les conditions de stockage des effluents durant la période où le sol n'est pas assez absorbant pour permettre un bon épandage et, d'autre part, de traiter et valoriser les effluents afin d'en tirer des sous-produits

comme des acides, des métaux, des combustibles ou des gaz (Pandey et al. 2000, Arvanitoyanis et al 2005, Moletta 2006).

3 Composition des effluents

Dans les effluents sont présents des composés chimiques (composés minéraux et organiques) et des microorganismes (bactéries). Les réactions métaboliques qui s'y produisent peuvent aboutir à la formation d'acides organiques et de CO₂, entre autres composés chimiques agressifs pour le béton des ouvrages agroalimentaires.

Dans cette partie, les phénomènes biologiques qui se produisent dans les effluents sont succinctement présentés avant que les compositions chimiques en acide et les caractéristiques de pH des effluents soient détaillées.

Les effluents d'élevage (lisiers et jus d'ensilage), les effluents agro-alimentaires tels que les effluents laitiers (eaux blanches et lactosérums) et les effluents des industries sucrières (mélasses) et vinicoles (vinasses) sont considérés.

3.1 Effluents d'élevage

3.1.1 Lisiers

Les effluents issus des déjections animales existent sous trois formes : lisier, purin et fumier. Le lisier est la forme majoritairement liquide (initiale ou plus ou moins diluée par les eaux pluviales ou de nettoyage) du mélange des déjections animales, fèces et urines, issues des aires de stabulation. Le fumier est le mélange de paille et de déjections. Le purin est le liquide s'écoulant du fumier formé par les urines des animaux, les eaux de pluies et la décomposition des déjections solides.

3.1.1.1 Phénomènes biologiques

Les composés organiques complexes produits par les animaux sont naturellement dégradés par des bactéries (*Enterobacter*, *Clostridium sulfito-réducteurs* et *streptocoques fécaux*) dans les réactions anaérobies et aérobies. Trois étapes successives (acidogénèse, acétogénèse et méthanogénèse) conduisent à la formation de produits comme l'éthanol, les acides gras volatils, le dioxyde de carbone (CO₂) et le dihydrogène (H₂).

3.1.1.2 Composition chimique en acides et pH

Le lisier contient à la fois des composés minéraux (éléments fertilisants tels que N, P, K et Ca, des composés de sulfate et des métaux tels que Cu, Cd, Zn, Mn, Fe et Mo) et des composés organiques, en quantités diverses, parmi lesquels figurent les acides gras volatils (AGV, molécules à chaîne courte avec six atomes de carbone ou moins) tels que les acides acétique, propionique, butyrique, iso-butyrique et valérique (Bernard et al. 1979, De La Farge 1983).

Plusieurs facteurs induisent des variations dans la composition et le pH du lisier : l'alimentation animale, la profondeur dans le silo de stockage (influençant le taux d'anaérobiose et donc les réactions métaboliques), le taux de dilution du lisier, le sexe et l'âge de l'animal, le temps (déterminant l'avancement des réactions) (Ziegler et Héduit 1991) et les conditions de stockage (température, aération (Zhu et al. 2003)).

Le pH du lisier est assez stable et se situe entre 6 et 8 (Bernard et al. 1979, De la Farge 1983, Beline et al. 1998, Zhang et al. 2006) du fait notamment de la présence du couple acido-basique $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ qui tamponne le milieu. Les valeurs de pH peuvent varier en fonction des facteurs mentionnés ci-dessus et notamment avec la profondeur dans le silo (augmentation du pH avec la profondeur (Beline et al. 1998)).

Le tableau I-2 recense les différents acides présents dans les lisiers de porcs ainsi que leurs gammes de concentrations et leurs pH. Les acides acétique et propionique sont majoritaires dans les lisiers. La concentration totale maximale en acides peut atteindre 300 mmol/L environ.

Tableau I-2 : Concentration en acides (en mol/L) des lisiers de porcs

	Concentration en acides organiques (mol/L)		
	Bernard et al (1979)	De la Farge (1983)	CEMAGREF D'après Bertron (2004)
Acétique	0,032	0,071	0,025-0,213
Propionique	0,010	0,025	0,005-0,037
Butyrique	0,007	0,029	0,001-0,018
Iso-butyrique	-	-	0-0,007
Valérique	-	0,004	0,001-0,003
Iso-valérique	-	-	0,001-0,004
Total max	0,049	0,129	0,282

3.1.2 Jus d'ensilage

L'ensilage est une technique de conservation du fourrage en absence d'oxygène et en milieu acide (fermentation). En pratique, l'ensilage consiste à placer l'herbe verte (sorgho, maïs, luzerne, trèfle...) dans un conditionnement sans air, ce qui déclenche le processus de fermentation anaérobie obtenue grâce aux bactéries lactiques présentes dans le fourrage. Les réactions sont accompagnées d'une acidification qui se manifeste par la baisse du pH au-dessous de 4. Cette baisse limite la fermentation indésirable (flore butyrique en particulier) et assure la conservation de l'ensilage. Lorsque la fermentation est achevée, le fourrage possède une valeur nutritive stable et favorable à la production laitière et de viande.

3.1.2.1 Phénomènes biologiques

La raréfaction de l'oxygène et l'acidification croissante du milieu vont déterminer la succession de diverses populations de microorganismes. A pH supérieur à 4,5, les bactéries acétiques transforment les sucres en acide lactique, acide acétique et CO_2 . Puis les bactéries lactiques se développent. Elles acidifient le milieu dont le pH avoisine rapidement 3. Les principales bactéries sont des bactéries homofermentaires (*Lactobacillus plantarum*, *Lactobacillus casei* et *Streptococcus faecium*). Les lactobacilles représentent 40 à 70 % des bactéries d'ensilage. D'autres microorganismes sont rencontrés, comme les spores butyriques, les moisissures et les levures, mais ils sont des contaminants et leurs quantités doivent rester faibles.

3.1.2.2 Composition chimique en acides et pH

Les jus d'ensilage peuvent avoir des compositions très différentes en fonction de la nature de l'ensilage (maïs, herbe, canne à sucre...) du modèle du silo (tour, couloir ou fosse), des conditions climatiques (température, taux d'humidité, saison, précipitations...), et du temps d'ensilage. L'étanchéité à l'air du silo a une grande influence sur la composition en acides. Un manque d'étanchéité conduit à de faibles concentrations d'acides et des pH plus élevés (Amyot et al. 2003).

Les acides lactique et acétique sont les acides principaux retrouvés dans les jus d'ensilage. Le pH est autour de 4 (Patterson et Walker 1979, Galanos et al. 1995, O'Donnell et al. 1995a, 1995b). Les concentrations peuvent atteindre quelques centaines de millimoles par litre, comme l'illustre le tableau I-3 présentant les concentrations en acides et le pH d'ensilages d'herbe en fonction du temps d'ensilage.

Tableau I-3 : Concentrations en acides (en mol/L) et pH au cours de la phase d'ensilage (Galanos et al. 1995, O'Donnell et al. 1995a, 1995b)

	Composition en acides (mol/L)						pH
	Lactique	Acétique	Propionique	Butyrique	Iso-Butyrique	Iso-valérique	
Ensilage d'herbe (quelques jours)	0,064	0,028	0,002	0,004	0,001	0,001	4,5
Ensilage d'herbe (valeurs après 40 jours)	0,073	0,021	0,003	0,005	0,0010	0,006	4,7
Ensilage d'herbe (fin d'ensilage 3 mois environ)	0,266	0,001	0,012	n.m	n.m	n.m	3,8

3.2 Effluents agro-alimentaires

3.2.1 Effluents laitiers : lactosérums et eaux blanches

Deux types d'industries laitières peuvent être distingués : celles qui produisent et distribuent le lait frais et celles qui transforment le lait en produits laitiers (fromage, beurre...). Les premières produisent des effluents appelés eaux blanches et contiennent les constituants du lait et les eaux de lavage, alors que les secondes produisent des eaux blanches et des lactosérums.

Le lactosérum est la phase aqueuse se séparant de la phase solide pendant la fabrication du fromage. Il contient des protéines, du lactose, des lipides, des sels minéraux et une population bactérienne importante. Cet effluent est, en terme de pH et de concentrations en acides, sensiblement plus agressif pour le béton des structures que les eaux blanches (Bertron et Duchesne 2012).

3.2.1.1 Phénomènes biologiques

Dans la fabrication fromagère, globalement, les bactéries lactiques comme *Lactobacillus* et *Lactococcus* transforment le lactose en acide lactique. Simultanément à cette transformation,

la valeur du pH baisse, ce qui est nécessaire pour précipiter la caséine et fabriquer du fromage. L'abaissement du pH inhibe aussi la croissance de germes indésirables ou pathogènes. Les bactéries lactiques entraînent la fermentation du fromage et sont capables de produire différents enzymes qui transforment les protéines et l'acide lactique en d'autres composés.

Le travail bactérien continue dans les effluents qui sont eux aussi rapidement soumis à la fermentation acide. Le lactose est transformé en acide lactique, éthanol, acide acétique et CO₂ sous l'effet des bactéries lactiques. D'autres bactéries comme les bactéries propioniques sont capables de transformer l'acide lactique en acides acétique, propionique et en CO₂.

Une autre fermentation peut avoir lieu dans l'industrie fromagère, c'est la fermentation butyrique, sous l'effet des spores de clostridium : l'acide lactique est transformé en acide butyrique, composé indésirable (sous l'effet de cet acide le fromage peut gonfler et présenter des défauts d'arômes, d'odeur et de forme).

3.2.1.2 Composition chimique en acides et pH

L'activité des différentes bactéries lactiques produit de l'acide lactique, différents AGV comme les acides acétique, propionique ou butyrique et éventuellement, en fonction des cas, de l'acide citrique. Généralement, le pH des lactosérums est compris entre 4 et 7, mais il peut descendre en dessous de 4 (Bertron 2004, Bertron et Duchesne 2012). Le pH des eaux blanches, qui sont moins concentrées en acides, est compris entre 5,5 et 6,5 (Bertron et Duchesne 2012).

Tableau I-4 : Concentration en différents acides (en mol/L) et pH relevés dans le lactosérum du fromage hollandais (données de Johansen et al. 2002)

Nature du lactosérum	Lactique	Citrique	AGV	pH
Fromage type hollandais	0,003	0,010	-	6,3
Cheedar	0,006	0,009	0,016	5,9-6,3

3.2.2 Effluents de l'industrie sucrière (mélasses et vinasses)

Les mélasses sont les coproduits de l'industrie sucrière, constitués par le résidu sirupeux recueilli lors du raffinage ou de la fabrication du sucre provenant des betteraves ou des cannes sucrières.

Les mélasses de canne à sucre et de betterave sont constituées de matières minérales, de matières azotées, de calcium, de phosphore et de potassium.

Les vinasses de canne à sucre sont le résidu liquide de distillation de la mélasse diluée ou du jus de canne, utilisé après fermentation dans la production de rhum.

Les vinasses de mélasse de betterave sont les produits de la fermentation des mélasses de betterave par des bactéries, levures et champignons pour obtenir des produits plus nobles (lysine, acide glutamique, antibiotique...).

3.2.2.1 Phénomènes biologiques

La fabrication du rhum traditionnel fait intervenir des levures et des bactéries qui convertissent le sucre en éthanol et forment d'autres composés. Les souches sont du même type que celles rencontrées dans les autres fermentations agroindustrielles (Saccharomyces, bactéries lactiques). Les Schizosaccharomyces sont des levures utilisées dans la production du rhum.

Du point de vue bactérien, les bactéries que l'on retrouve dans le jus de canne à sucre sont *Micrococcus*, *Corynebacterium*, *Bacillus* qui proviennent du sol et de la tige de la canne à sucre (Fahrasmane et al. 2011). Dans la mélasse ce sont les bactéries lactiques et des sporulées *Bacillus* que l'on retrouve principalement.

3.2.2.2 Composition chimique en acides et pH

▪ Mélasses

Les acides principalement rencontrés dans les mélasses de betterave sont les acides lactique, malique, acétique et oxalique. Dans les mélasses de canne à sucre, ce sont les acides aconitique, citrique et malique qui sont les plus concentrés.

Des exemples de compositions pour la canne à sucre sont donnés dans le tableau I-5. Les résultats sont présentés en mol/kg du fait du caractère visqueux de la mélasse

Tableau I-5 : Concentrations en acides dans le jus de canne et dans différentes mélasses de canne (en mol/kg, la masse volumique de la mélasse est comprise entre 1,1 et 1,4) (Celestine-Myrtil et Parfait 1988, Albet et al. 2009)

Acides (mol/kg)	Oxalique	Glycolique	Malique	Lactique	Shikimique	Citrique	Cis-aconitique	Trans-aconitique	Fumérique
Jus	0,472	0,817	0,768	n,d	0,090	0,505	0,071	1,206	0,026
Mélasse G	0,025	0,031	0,020	n,d	0,003	0,016	0,021	0,074	0,003
Mélasse L	0,041	n,m	n,m	n,d	0,003	n,m	0,017	0,117	0,003
Mélasse IR	-	-	0,036	0,010	Traces	0,006	0,035	0,158	-

G : Guadeloupe, L : Louisiane, IR : Ile de la Réunion, nd : non détectable, nm : non mesurable.

Les mélasses de betterave sont constituées d'acides pyroglutamique, lactique, acétique, malique, citrique et formique (Lodi et al. 1995). Le pH des mélasses de betterave est d'environ 8 tandis que les mélasses de canne à sucre ont tendance à avoir un pH légèrement inférieur à 7 (Olbrich 1963).

▪ Vinasses

Les vinasses de betterave ont un pH compris entre 5 et 6, cette acidité vient en partie de l'ajout d'acides sulfurique et chlorhydrique lors de la constitution de produits de culture.

Les vinasses de canne à sucre sont plus acides, leur pH étant compris entre 4,6 et 5,2 (MVAD 2006).

La gamme d'acides organiques est la même que celle des mélasses. Néanmoins, l'acide lactique est majoritaire (Celestine-Myrtil et Parfait 1988), les vinasses étant des produits fermentés. La variabilité dans les concentrations en acides (tableau I-6) viendrait des différences entre les espèces de canne à sucre utilisées mais aussi des conditions climatiques (teneur en sucre de la canne dépendant du niveau pluviométrique annuel). La concentration maximale en acides est de l'ordre de 200 à 250 mmol/L pour les données recensées.

Tableau I-6 : Gammes de concentrations en acides (en mol/L) dans les vinasses de canne à sucre (Celestine-Myrtil et Parfait 1988, Albet et al. 2009)

Acides	Oxa- lique	Glyco- lique	Ma- lique	Lac- tique	Shiki- mique	Ci- trique	Cis- aconitique	Trans- aconitique	Fuma- rique
Concen- trations	0,0002	0,0120	0,0004	0,0411	0,0004	0,0002	0,0001	0,0001	0,0001
(mol/L)	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	0,0011	0,0244	0,0080	0,0695	0,0554	0,0104	0,0120	0,0338	0,0004

3.2.3 Effluents viticoles

L'activité viticole produit deux types d'effluents :

- les effluents viticoles issus de la vinification avec des charges organiques importantes,
- les effluents viticoles provenant du lavage et du rinçage des pulvérisateurs et contenant des produits phytosanitaires (toxiques, ils doivent être traités après collecte).

Il y a six principales étapes dans la vinification : la récolte du raisin, le concassage, l'éraflage, la préparation du jus, la fermentation et la purification.

Le caractère polluant des effluents viticoles a deux origines, (i) la pollution solide faite des pépins et des peaux par exemple, (ii) la pollution organique composée principalement d'alcools, d'esters, de sucres et d'acides.

3.2.3.1 Phénomènes biologiques

Au cours de la fermentation alcoolique (FA), les levures présentes naturellement à la surface des raisins transforment les sucres en alcool et en CO₂. À l'issue de la fermentation alcoolique, les levures meurent et les bactéries lactiques peuvent se développer. Elles se multiplient, consomment l'acide malique, et produisent de l'acide lactique. La fermentation malolactique (FML), induite par les bactéries lactiques présentes naturellement dans le moût, prend place et conduit à une réduction de l'astringence du vin et à un renforcement des couleurs et des arômes du vin rouge. La transformation de l'acide malique conduit à la formation de l'acide lactique, un acide plus faible et agréable au goût, et de CO₂. Elle est indispensable à l'élaboration des vins rouges. En privant le vin de l'acide malique, la fermentation malolactique permet surtout de stabiliser le vin, afin de le rendre plus résistant aux altérations d'origines microbiennes ou lévuriennes.

La figure I-1 présente l'évolution de la concentration en microorganismes durant les fermentations alcoolique et malolactique.

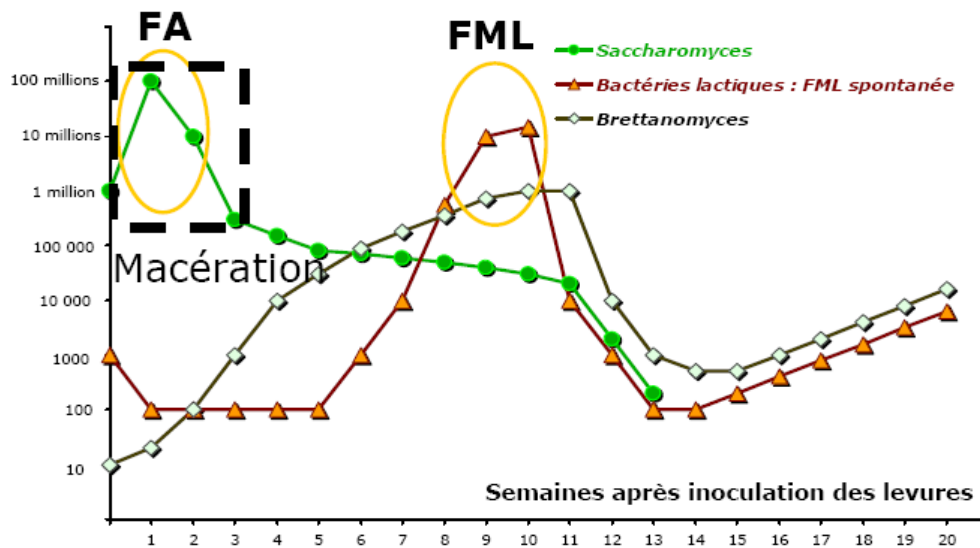


Figure I- 1 : Evolution de la population des levures et bactéries lactiques (nombre/mL) en fonction du temps après l'inoculation des levures (ICV 2006)

La fermentation malolactique ou FML est généralement assurée par une espèce de bactérie lactique hétérofermentaire : *Oenococcus oeni*, anciennement appelée *Leuconostoc oenos*.

L'activité malolactique est optimale pour un pH de 3,0 à 3,2. Les bactéries malolactiques peuvent se développer à partir d'un pH de 2,9 jusqu'à 3,8.

L'interaction levures-bactéries est très complexe. Les inhibiteurs produits par la levure gênent le développement des bactéries en fin de fermentation alcoolique. Dès la disparition de l'acide malique, les bactéries peuvent transformer l'acide citrique (provenant des raisins ou ajouté au cours du procédé) en diacétyl (odeur beurrée) et produire de l'acidité volatile à partir des traces de sucres résiduels. Le vin est donc sulfité dès la fin de la fermentation malolactique pour éviter cette réaction. D'autres espèces bactériennes participent à la diversité en acides dans le vin et dans les effluents (Bunte 2008). *Acetobacter aceti* est une espèce importante de bactérie acétique agissant dans le vin. En forme de bâtonnets courts, souvent aérobie, elle oxyde l'éthanol en acide acétique tout en produisant de l'acétate d'éthyle et autres acides volatils.

3.2.3.2 Composition chimique en acides et pH

Les trois principaux acides organiques contenus initialement dans le jus de raisin sont les acides malique, tartrique et citrique (Wansbrough et al. 1998, Soyer et al. 2003), le pH du jus variant entre 3,2 et 3,8. Dans les effluents vinicoles, les acides principaux sont les acides tartrique, acétique, lactique, malique et succinique. La concentration maximale en acide dans les effluents peut atteindre une vingtaine de mmol/L (Tableau I-7).

Tableau I-7 : Concentrations moyennes en acides (en mol/l) et pH du jus de raisin et d'effluents vinicoles (Soyer et al 2003, Colin et al. 2005)

Acides	acétique	lactique	malique	succinique	tartrique	Citrique	pH
Concentration dans le jus (mol/L)	-	-	0,010 - 0,026	-	0,027 - 0,050	Traces - 0,001	3,2 - 3,8
Concentration dans l'effluent (mol/L)	0,0033 - 0,005	0,002	0.0005	0,0005	0,0012 - 0,009	-	4.99 - 6.11

3.3 Bilan sur les effluents

Les effluents agricoles et agroalimentaires ont des compositions très variables. Les caractéristiques typiques de leurs parties acides sont résumées dans le tableau I-8.

La nature des acides rencontrés dépend de l'effluent :

- les effluents d'élevage (lisiers et jus d'ensilage) contiennent des acides gras volatils (acides acétique, propionique et butyrique) et de l'acide lactique,
- les effluents des industries agroalimentaires telles que les laiteries, les sucreries/distilleries ou l'industrie vinicole (lactosérums, mélasses, vinasses...) contiennent une gamme d'acides plus large. En plus des AGV et de l'acide lactique, ils contiennent les acides citrique, oxalique, tartrique, succinique, malique...

La concentration maximale en acide relevée dans la littérature pour les différents effluents considérés est de 280 mmol/L. Cette concentration sera celle adoptée dans cette étude pour constituer les solutions agressives. Le pH des effluents est généralement compris entre 4 et 8, certains effluents pouvant développer des pH inférieurs (3 à 4). Dans cette étude, le pH des solutions agressives sera donc ajusté à la valeur de 4.

Tableau I-8 : Compositions et concentrations en acides de différents effluents issus des activités agro-industrielles (en mmol/L ou en mmol/kg)

Industrie	Effluent	acides	Concentration (mmol/L ou mmol/kg)	pH	Références
Elevage	Lisier (mmol/L)	acétique propionique butyrique iso-butyrique valérique iso-valérique <i>total (max)</i>	25-213 5-37 1-18 0-7 1-3 1-4 282	5 - 8	CEMAGREF (d'après Bertron 2004), Zhang et al (2006)
	Jus d'ensilage (mmol/L)	lactique acétique propionique <i>total (max)</i>	133 – 266 1 12 280	4 - 5	Galanos et al (1995), O'Donnell et al. (1995a, b),
Lait	Lactosérum (mmol/L)	citrique lactique <i>total (max)</i>	10 3 13	4 - 6	Johansen et al. (2002)
Sucre (canne à sucre)	Mélasses* (mmol/kg)	oxalique glycolique malique lactique shikimique citrique cis-aconitique trans-aconitique fumarique <i>total (max)</i>	25-41 0-31 20-36 0-10 Traces-3 6-16 17-35 74-158 3 330	6-7	Olbrich (1963), Celestine-Myrtil et Parfait (1988)
	Vinasses (mmol/L)	lactique glycolique citrique trans-aconitique cis-aconitique oxalique fumarique malique shikimique <i>total (max)</i>	41,1 – 69,5 12 – 25 0,2 – 10,4 0,1 – 33,8 0,1 – 12 0,2 – 1,1 0,1 – 0,4 0,4 – 8 0,4 – 55,4 215,6	4 - 7	Celestine-Myrtil et Parfait (1988), Albert et al. (2009)
Vin	Vinasse (mmol/L)	tartrique acétique lactique succinique malique <i>total (max)</i>	1,2 – 9 3,3 – 5,0 2 0,5 0,5 17	4 - 6	Wansbrough et al. (1998), Colin et al. (2005)

* les densités des mélasses étant variables (comprises entre 1,1 et 1,4), les concentrations en acides sont données en mmol/kg

4 Ouvrages en béton dans l'industrie agricole et agroalimentaire

Du fait de sa facilité de mise en œuvre, de ses propriétés mécaniques intéressantes, de son inertie thermique et de son coût peu élevé, le béton est un matériau largement utilisé dans les milieux agricoles ou agro-industriels. Néanmoins il peut subir des altérations induites notamment par les acides rencontrés dans les différents effluents décrits au paragraphe précédent.

4.1 Inventaire des structures en contact avec les effluents agro-industriels

Plusieurs types de structures peuvent se retrouver au contact d'effluents agro-industriels. Les conditions d'exposition varient en fonction de la nature des ouvrages. Les principaux types de structures sont listés ci-après :

- aires de productions couvertes ou non couvertes (fromageries, aires de stabulation, salles de traite, étables, aires de circulation, ateliers de production, etc.) accessibles aux animaux, aux personnels et/ou aux engins agricoles ou de manutention : le béton de ces ouvrages est soumis à l'action chimique des agents chimiques ou biologiques agressifs et à l'action mécanique de la circulation des animaux, des machines, du nettoyage... ;
- ouvrages de stockage des effluents liquides (fosses à lisier, fosses de stockage des vinasses, des lactosérums...). Dans ces silos, des conditions hydrostatiques avec peu ou pas de mouvement du milieu liquide prévalent et permettent que, dans le voisinage du béton, un équilibre local, favorable au matériau, s'installe. A contrario, d'une part, le milieu est périodiquement renouvelé et d'autre part, le rapport volume de liquide/aire de béton est si élevé que les conditions chimiques sont maintenues dans l'environnement du béton. Notons par ailleurs que la composition, notamment en acides, de l'effluent varie en fonction de la profondeur dans le silo (phénomène de sédimentation, changement dans le métabolisme des microorganismes du fait notamment de la raréfaction de l'oxygène et de la variation dans la composition en nutriments) ;
- ouvrages de stockage des effluents solides (silos d'ensilage, fumières...). Pour l'ensilage, il existe les silos en couloir, constitués d'un plancher et de deux murs parallèles, et les silos en tour, ouvrages cylindriques dont la hauteur est égale à deux à trois fois le diamètre. Les jus d'ensilage sont captés par des canaux et sont stockés dans des citernes où ils sont traités comme les lisiers. Pour ces ouvrages également, le béton est soumis à la combinaison de l'action chimique des agents agressifs contenus dans les effluents et de l'action mécanique principalement de la poussée des denrées stockées contre les parois verticales mais également du passage des engins ;
- ouvrages de traitement des effluents. Les procédés de traitement des effluents offrent diverses situations. Le cas classique consiste à stocker les effluents dans un bassin de rétention puis de réaliser différentes opérations successives de traitement (décantation, filtration, dégradation biologique...). Les procédés sont majoritairement basés sur les dégradations bactériennes à l'aide notamment de boues activées. Les conditions

hydrauliques sont proches de celles rencontrées dans les silos de stockage mais avec une activité bactérienne plus intense et moins d'hétérogénéité du milieu liquide, l'aération permettant de favoriser le mélange ;

- unités de récupération des eaux usées (caniveaux et conduites assurant la récupération et le transfert des effluents vers les ouvrages de stockage ou de traitement). Ils sont soumis à de graves dégradations liées au mode « dynamique » d'exposition des structures. En effet le renouvellement constant du milieu agressif et le transport de matière solide peuvent causer une érosion plus rapide de la surface du béton. Une autre spécificité est liée à la présence de micro-organismes, et notamment les bactéries sulfato-réductrices et sulfo-oxydantes, qui sont impliquées dans le cycle de H_2S et conduisent à une attaque par l'acide sulfurique des matériaux cimentaires (Scrivener et De Belie 2012) ;
- cas particulier : les cuves à vin. L'inertie thermique du béton est appréciée pour la conception des cuves à vin. Les cuves en béton permettent de maintenir stable la température du vin dans les caves mal isolées sans nécessiter de grosses dépenses énergétiques. Elles doivent être mentionnées comme un cas particulier, car elles sont soumises à un traitement spécifique qui est celui de l'affranchissement. Il consiste à badigeonner les parois des cuves avec de l'acide tartrique préalablement à leur remplissage par le vin. Ce traitement, dont l'efficacité est limitée dans le temps vise à protéger les cuves des attaques acides (Nomblot 2009). Les altérations physico-chimiques induites par l'acide tartrique sur les matrices cimentaires seront explorées dans ce travail. Les résultats permettront d'éclairer les phénomènes intervenant dans le traitement et le caractère temporaire de la protection apportée.

4.2 Dégradations des ouvrages agricoles et agroindustriels en béton

Selon les travaux de De Belie et al. (1999a) et de Bertron (2005c) les différents ouvrages agricoles peuvent subir des dommages sévères liés à la présence d'acides organiques. En outre, ces structures peuvent aussi être exposées à d'autres agents agressifs comme les ions et molécules suivantes : Cl^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , NH_3 également contenus dans ces effluents (De Belie 1999a, Sanchez et al. 2008). Enfin, comme mentionné au paragraphe précédent, les agents nettoyants, le nettoyage à haute pression, la circulation des animaux et des engins peuvent provoquer une érosion de surface.

Les paragraphes qui suivent donnent quelques exemples d'études détaillant les pathologies d'ouvrages agricoles et agroalimentaires en béton.

4.2.1 Silos d'ensilage

Les dégradations observées sur les ouvrages en béton armé sont attribuées aux acides produits durant l'ensilage. Les acides attaquent le béton et les éléments métalliques de la structure (armatures et frettes (anneaux métalliques encerclant le silo)). Si un silo n'est pas entretenu convenablement, l'action progressive des acides peut conduire à une défaillance structurale (MAAAROa 2008). La figure I-2 présente des dégradations à la base d'un silo.

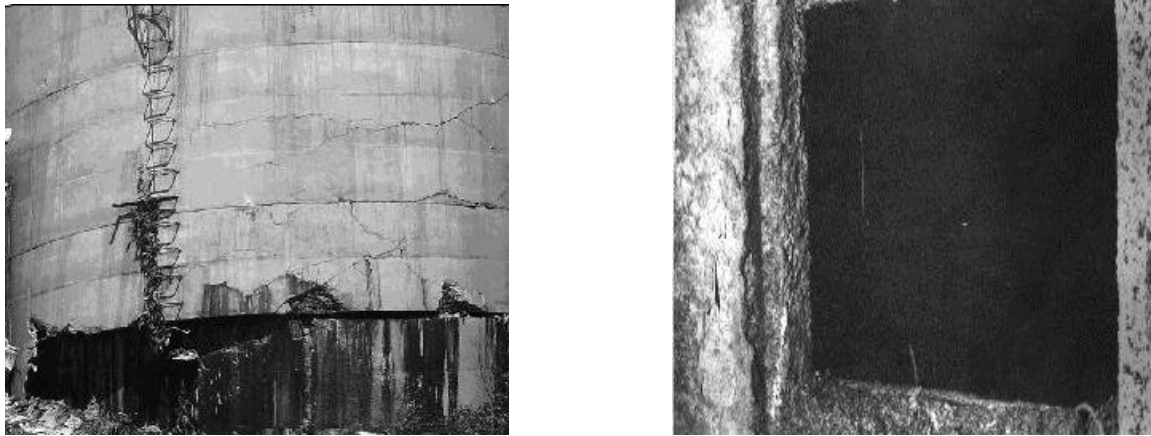


Figure I-2 : Dégradation d'un silo en béton suite à l'action d'ensilage de maïs (Rylett 2008)

Pour les silos tours, l'attaque chimique est couplée aux actions mécaniques liées aux pressions horizontales exercées par l'ensilage sur les parois des ouvrages (figure I-3). Ces actions peuvent conduire à la ruine complète de l'ouvrage.

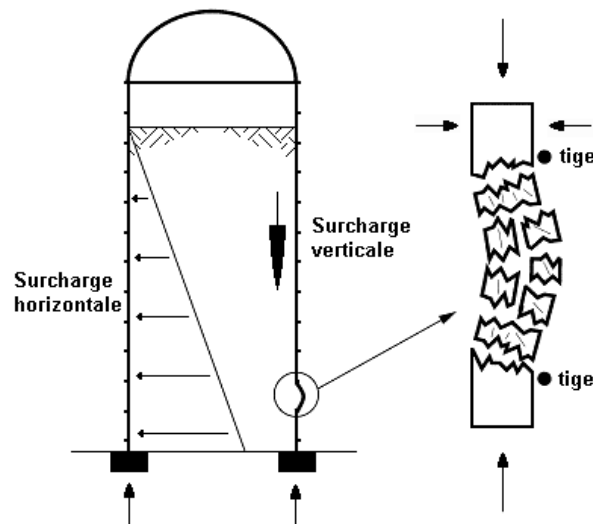


Figure I-3 : Mécanisme de détérioration d'un silo d'ensilage (MAAAROa 2008)

L'effondrement d'un silo peut entraîner des pertes de vie et causer des dommages considérables aux structures touchées. Les silos s'effondrent parfois sur des bâtiments d'élevage adjacents, tuant ou blessant des animaux, causant des dommages aux biens et provoquant le gaspillage des matières ensilées ou des grains entreposés. La figure I-4 illustre l'effondrement d'un silo.



Figure I-4 : Effondrement d'un silo (Rylett 2008)

4.2.2 Fosses à lisier

L'étude de Sanchez et al. (2008, 2009) explore les altérations physico-chimiques du béton de fosses à lisiers (lisier de porc, pH moyen proche de 7).

Dans cette étude les lisiers utilisés étaient dilués par les eaux de pluie. L'auteur mentionne que le lisier de porc, même dilué par les eaux de pluie, est considéré comme un milieu moyennement agressif pour les matériaux cimentaires (Sanchez et al. 2009). Dans le cas de l'étude de Sanchez, les altérations restent modérées.

Mais des dégradations sévères peuvent être constatées sur les fosses à lisier (MAAAROb 2008, figure I-5) du fait de la génération de concentrations d'acides importantes sur la paroi du béton du fait de la formation de biofilms bactériens (Magniont et al. 2011).

Les dégradations constatées sont un accroissement de la porosité du béton et l'érosion superficielle progressive de la pâte, dénudant les granulats (MAAAROb 2008).



Figure I-5 : Fosse à lisier (MAAAROb 2008)

4.2.3 Cuves à vin

En plus des pertes de propriétés mécaniques et physiques des cuves, les attaques par les acides du vin sur les cuves de stockage en béton sont responsables de « désordres » du goût. Le vin conservé dans des cuves fissurées peut développer un goût de moisi, de rance ou de papier mâché (Pelanda 1987). Le tartre restant dans la cuve en béton, du fait de la rugosité ou des fissures, contient des micro-organismes (bactéries, levures...) qui se développent dès que la cuve est à nouveau remplie, et engendrent les défauts de goûts. Par ailleurs, l'attaque des cuves en béton par les acides du vin peut engendrer un enrichissement en fer et en calcium du vin. L'enrichissement en calcium peut produire un goût de chaux.

4.3 Règlementation concernant les ouvrages en béton en milieux agro-industriels.

4.3.1 Recommandations générales d'étanchéité sur les ouvrages

La réglementation concernant l'aménagement des différents ouvrages pour assurer la protection des eaux contre les effluents comprend deux textes législatifs :

- la loi du 19 juillet 1976, décret du 21 septembre 1977 ;
- la loi sur l'eau du 3 janvier 1992, arrêtés du 29 février 1992 et du 22 novembre 1993.

4.3.2.1 Sols

Toutes les aires de circulation des animaux (étables, salles de traite, porcheries, poulaillers...) et toutes les installations d'évacuation doivent être imperméables et maintenues en parfait état d'étanchéité. Pour les élevages porcins et avicoles, à l'intérieur des bâtiments accessibles aux animaux, le bas des murs doit être imperméabilisé sur une hauteur d'un mètre au moins (porcheries) et sur toute la hauteur susceptible d'être souillée (poulaillers).

4.3.2.2 Ouvrages de stockage des effluents

Les ouvrages de stockage des effluents doivent être imperméables et maintenus en parfait état d'étanchéité. La circulaire ministérielle du 19 juin 1995 demande, dans le cadre du PMPOA, que les ouvrages de stockage en matériaux rigides soient construits par une entreprise apportant une garantie décennale.

En outre, le cahier des prescriptions techniques précise que ces ouvrages devront présenter une étanchéité de classe A, que les bétons devront répondre à la classe d'environnement 5b de la norme NF P 18-305 « bétons prêts à l'emploi », et que l'enrobage des armatures disposées près des faces intérieures des parois sera de 4 cm au moins.

4.3.2.4 Silos d'ensilage

Les silos d'ensilage doivent être imperméables et maintenus en parfait état d'étanchéité. Les jus de stockage provenant de la fermentation sont collectés et dirigés vers les ouvrages de stockage des effluents.

4.3.3 Recommandations sur les compositions de bétons

Le document B65, édité par CIMBETON et qui concerne la conception et la réalisation des ouvrages en béton pour les ateliers d'élevage, définit les prescriptions relatives à la fabrication des fosses à lisiers et silos d'ensilage en se référant à la norme XP 18-305 (Béton prêt à l'emploi).

Néanmoins, depuis l'entrée en vigueur de la norme NF EN 206-1 au 1er janvier 2005 (norme européenne qui remplace la norme française XP P18-305), son respect est exigé par les textes relatifs à la réalisation d'ouvrages ou de structures en béton. La norme NF EN 206-1 concerne les bétons destinés aux structures, qu'ils soient réalisés sur chantier ou par une centrale de béton prêt-à-l'emploi (BPE) et marque l'aboutissement d'une vingtaine d'années de normalisation européenne.

Pour les BPE, la norme NF EN 206-1 présente des évolutions par rapport à la norme XP P 18-305 mais n'introduit pas de nouveautés fondamentales sur les ouvrages en milieux agricoles.

La norme NF EN 206-1 fixe une obligation de résultat (résistances garanties) mais surtout une obligation de moyens (dosages minimum 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, ciments pour certaines applications...). Les recommandations pour les ouvrages agricoles soumis aux conditions les plus sévères, tels les fosses à lisier et à fumier, les aires d'ensilage et les parcs de stabulation, dépendent du degré d'agressivité chimique du milieu et tout particulièrement du pH. Pour des ouvrages tels que des silos d'ensilage pouvant être exposés à des jus dont le pH est inférieur à 4, des précautions supplémentaires comme la mise en œuvre d'une protection de type enduit, peinture ou la réalisation d'une dalle flottante d'usure sont nécessaires.

Cette norme définit des classes d'environnements faiblement, modérément, et fortement agressifs chimiquement, notées respectivement XA1, XA2 et XA3. Cependant la norme ne donne pas de prescription ni d'instructions sur la nature du ciment à utiliser en milieu acide. Pour cela, le fascicule de Documentation FD P 18-011 fournit des recommandations complémentaires aux exigences de la norme NF EN 206-1, pour les bétons soumis aux environnements chimiques agressifs.

Les points importants concernant notre problématique issus des deux normes sont donnés dans les tableaux I-9 et I-10.

Les classes s'appliquent lorsque le béton est exposé aux attaques chimiques, se produisant dans les sols naturels, les eaux de surface ou les eaux souterraines :

- XA1 : environnement à faible agressivité chimique,
- XA2 : environnement d'agressivité chimique modérée,
- XA3 : environnement à forte agressivité chimique.

Les vinasses de canne à sucres, les effluents vinicoles, le jus d'ensilage ainsi que les lactosérums peuvent être considérés comme des classes d'exposition XA3 du fait de leur pH pouvant atteindre 4. Les mélasses et les lisiers peuvent être classés comme XA1 et XA2.

Tableau I-9 : Définition des classes d'exposition de la norme NF EN 206 et prescriptions relatives

Classe d'exposition	XA 1	XA 2	XA 3
pH	6,5 > pH > 5,5	5,5 > pH > 4,5	4,5 > pH > 4
E/C maximal	0,55	0,50	0,45
Classe de résistance minimale	C 30/37	C 35/45	C 40/50
Teneur minimale en ciment (kg/m ³)	330	350	385
Additions maximum	0,30	0,15	0,00

Tableau I-10 : Recommandations pour le choix du ciment en milieux acides selon le fascicule de documentation complémentaire FD P 18-011

Classe d'exposition	Choix du ciment
XA 1	<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
XA 2	<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 15-319 (ES) • CEM IV/A et B conformes à la norme NF EN 197-1
XA 3	<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 tableaux montrent que du point de vue de la formulation de béton et pour résister aux ambiances chimiques sévères, il faudra un béton de classe de résistance élevée (C 40/50) avec un dosage en ciment élevé (mini 385 kg/m³) et un dosage en eau faible. De plus, les additions minérales sont interdites lorsqu'elles ne sont pas contenues initialement dans le ciment.

Les ciments CEM III/A et C, CEM V/A et les ciments alumineux sont recommandés pour les environnements de classe d'exposition XA3 (4 < pH < 4,5). Ces ciments seront testés dans le cadre de cette étude.

Conclusion

Un des objectifs de cette partie était de déterminer la composition des effluents issus de certaines activités agricoles et agroindustrielles comme le lisier et le jus d'ensilage pour l'élevage, les mélasses et les vinasses de l'industrie sucrière, les vinasses de l'industrie vinicole et les lactosérums de l'industrie laitière. Tous ces effluents sont constitués d'un mélange de composition variable de matières organiques minérales et de bactéries.

Les facteurs de variabilité sont nombreux :

- pour les lisiers : le sexe, l'alimentation, l'âge de l'animal mais aussi le temps de stockage de l'effluent dans le silo... ;

- pour les jus d'ensilage : la nature et le mode d'ensilage, la température, la teneur en eau... ;
- pour les effluents de l'industrie sucrière : le type de canne ou de betterave, la pluviométrie de l'année faisant varier le taux de sucre...

Les effluents sont le siège de réactions biochimiques mettant en jeu différents types de microorganismes (levures, bactéries, champignons). Ces réactions font varier les proportions et la nature des composés les constituant.

Malgré cette grande variabilité, il a été possible de dégager quelques caractéristiques générales concernant la partie acide des effluents :

- les lisiers dont le pH oscille entre 6 et 8 contiennent des acides gras volatils (acides carboxyliques dont le nombre d'atomes de carbone est inférieur à 5), l'acétique étant l'acide majoritaire, sa concentration étant comprise entre 25 et 213 mmol/L ;
- les acides majoritairement présents dans les jus d'ensilage sont les acides lactique et acétique ; le pH des jus d'ensilage est d'environ 4. Les quantités et les proportions en acides évoluent en fonction du type d'herbe et du temps d'ensilage. Ainsi, avec le temps, une augmentation de la quantité d'acide lactique simultanée à une baisse de la concentration en acide acétique a été observée pour l'ensilage de l'herbe. La concentration maximale en acides peut atteindre 280 mmol/L ;
- dans les effluents de mélasse de canne à sucre, les acides aconitiques (cis et trans) sont majoritaires mais il y a une présence non négligeable des acides citrique, oxalique et malique. La concentration totale en acides dans les mélasses peut atteindre 330 mmol/kg (densité des mélasses comprise entre 1,1 et 1,4). Globalement les mêmes acides sont retrouvés dans les vinasses mais avec une grande proportion d'acide lactique, la concentration maximale en acides étant d'environ 216 mmol/L. Dans le cas de la betterave, les vinasses sont constituées majoritairement des acides glutamique, lactique, malique et citrique, leurs pH variant entre 4 et 7 ;
- dans les effluents de l'industrie vinicole, l'acide tartrique est majoritaire car il est l'acide principal du raisin, des petites quantités d'acides succinique et malique peuvent être retrouvées. La somme des concentrations de ces différents acides peut atteindre environ 20 mmol/L, le pH de ces effluents oscille entre 4 et 6.

Le second objectif de cette revue bibliographique a été de faire le point sur les normes en matière de composition des bétons destinés à la réalisation d'ouvrages en bétons en milieux agricoles et en milieux acides.

La classification des milieux acides se fait sur le pH. A faible pH, des dosages minimum en ciment, maximum en eau ainsi qu'une résistance mécanique minimale sont fixés. Les ciments à utiliser pour l'exposition la plus agressive (XA3, $4 < \text{pH} < 4,5$) sont soit des ciments d'aluminates de calcium, soit des ciments de type III, IV ou V, c'est-à-dire renfermant des additions à caractère pouzzolanique ou hydraulique latente. A noter que le producteur de béton n'a pas le droit d'introduire lui-même ces additions pour cette classe d'exposition.

Partie 2 - Généralités sur les matériaux cimentaires

Dans cette partie seront présentés les constituants anhydres cimentaires (ciments, cendres volantes, métakaolin...) et le ciment alumineux.

Les mécanismes d'hydratation seront ensuite donnés pour le ciment Portland et les différentes additions ainsi que pour le ciment alumineux. Les différentes phases hydratées composant la pâte de ciment seront décrites. Enfin, les phénomènes de transfert de matière dans ces milieux seront présentés.

1 Hydratation d'une pâte de ciment

1.1 Ciment anhydre

Le ciment ordinaire anhydre est un matériau inorganique finement broyé et composé de clinker et de gypse auxquels on ajoute éventuellement des cendres volantes, du laitier ou de la pouzzolane. Le clinker, riche en oxydes de calcium, silicates et aluminates, est obtenu par cuisson d'un mélange d'argile et de calcaire, parfois de marnes. L'ajout d'alumine, de silice, de fer et de magnésium (par l'intermédiaire du laitier ou de la pouzzolane) permet d'augmenter la résistance aux attaques chimiques.

1.1.1 Constituants des ciments ordinaires

1.1.1.1 Clinker portland

Le clinker est composé à 95 % minimum de 4 oxydes : oxydes de calcium (CaO), de silicium (SiO₂), d'aluminium (Al₂O₃) et de fer (Fe₂O₃). Ils sont notés respectivement C, S, A et F selon la nomenclature des cimentiers. Ils proviennent des roches naturelles : le calcaire apporte l'oxyde de calcium, les argiles fournissent la silice, l'alumine et l'oxyde de fer, les marnes, quant à elles, apportent les 4 oxydes.

L'oxyde de fer se combine à l'oxyde d'aluminium et à l'oxyde de calcium pour former l'aluminoferrite tétracalcique (C₄AF). L'alumine restante réagit avec de l'oxyde de calcium pour former l'aluminate tricalcique (C₃A). Les oxydes de silicium et de calcium restant réagissent pour former le silicate bicalcique (C₂S) qui, lui-même, se transforme en silicate tricalcique tant qu'il reste de l'oxyde de calcium non combiné. A la sortie du four, l'oxyde de calcium non combiné est appelé chaux libre (sa teneur doit rester faible pour éviter des problèmes de gonflements). Les composés du clinker sont donc :

- le silicate tricalcique : 3CaO.SiO₂ ou C₃S ;
- le silicate bicalcique : 2CaO.SiO₂ ou C₂S ;
- l'aluminate tricalcique : 3CaO.Al₂O₃ ou C₃A ;
- l'aluminoferrite tétracalcique : 4CaO.Al₂O₃.Fe₂O₃ ou C₄AF.

1.1.1.2 Additions minérales

Ce sont des matériaux minéraux très fins, pouvant être partiellement substitués au ciment pour lui conférer des propriétés particulières. Les additions sont variées, nous ne présenterons que celles qui ont été considérées dans l'étude : le laitier de haut fourneau, les cendres volantes et le métakaolin. Ces additions sont réputées pour conférer une certaine stabilité chimique aux matériaux cimentaires soumis à des attaques acides.

1.1.1.2.1 Laitier granulé de haut fourneau

Ce matériau est généré lors de la fabrication de la fonte dans les hauts fourneaux et se compose de la gangue du minerai, des fondants et des cendres des combustibles. La production de fonte par les hauts fourneaux est accompagnée de l'évacuation sous forme liquide de la quasi-totalité des oxydes non transformés à l'état métallique.

Il est constitué, en masse, d'au moins deux tiers de CaO, MgO et SiO₂, le reste contenant Al₂O₃ et de faibles quantités d'autres oxydes.

La structure des laitiers de haut fourneau est essentiellement amorphe mais des phases cristallisées telles que la merwinite (de formule simplifiée 3CaO.MgO.2SiO₂) ou la melilite (mélange de gehlenite 2CaO.Al₂O₃.SiO₂ et d'akermanite 2CaO.MgO.2SiO₂) peuvent être retrouvées en petite quantité dans le laitier vitrifié.

Les laitiers français contiennent en moyenne entre 38 et 46 % de CaO, 31 à 36 % de SiO₂, 9 à 18% de Al₂O₃, 4 à 10% de MgO et 0,5 à 2% de Na₂O + K₂O. La formule cimentaire moyenne simplifiée de ces laitiers est C₆M_{1,25}AS_{4,5}.

Contrairement au clinker qui est soluble dans l'eau et s'hydrate en présence d'eau, le laitier vitrifié est un matériau hydraulique latent. Il n'est soluble que dans une eau alcalinisée et a donc besoin, pour faire prise, d'un agent d'addition appelé « activant », fourni par l'hydratation du ciment dans le cas des ciments aux laitiers.

1.1.1.2.2 Cendres volantes

Les cendres volantes constituent un produit minéral pulvérulent résultant du dépoussiérage des centrales thermiques à charbon.

Les particules de cendres sont généralement présentées comme étant constituées en majorité de particules sphériques, avec une phase amorphe réactive (verre silico-alumineux) souvent prépondérante et des phases cristallisées inertes (mullite, quartz et magnétite). On peut y trouver de l'oxyde de fer Fe₂O₃ et d'autres oxydes (Adamiec et al. 2005).

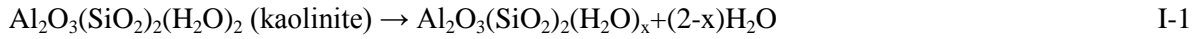
Elles possèdent la propriété d'être pouzzolaniques (cendres volantes silico-alumineuses), c'est-à-dire qu'en présence de chaux (venant de l'hydratation du ciment), des composés aux propriétés liantes comparables à celles issues de l'hydratation d'un liant hydraulique sont formés.

1.1.1.2.3 Métakaolin

Le métakaolin résulte de la calcination d'une argile, la kaolinite, associée à différents minéraux (phyllosilicates, quartz, oxydes de fer) en proportions variables suivant les

gisements. Il est obtenu soit par calcination-broyage soit par broyage-calcination dans des unités de production à fours rotatifs, à plateaux ou par calcination dite "flash", par exemples.

La calcination entraîne la déshydroxylation qui conduit à une destruction de la structure cristalline initiale de la kaolinite selon la réaction suivante (Horvath et al. 1980).



Même si elle est globalement amorphe, la structure métakaolinitique présente un ordre structural présenté ci-dessous dans la figure I-6, il est composé en grande partie de silicium et d'aluminium, éléments qui sont réputés stables en milieux acides.

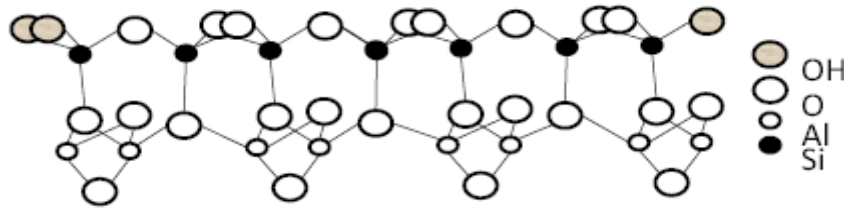


Figure I-6 Structure du métakaolin (Brindley et al. 1959)

La thermo-activation de la kaolinite par calcination conduit à la production de métakaolin qui présente une activité pouzzolanique.

1.1.1.3 Norme européenne sur la désignation des ciments ordinaires.

La norme européenne NF EN 197-1 définit cinq classes de ciments courants qui diffèrent par les proportions des constituants. Les ciments courants sont composés :

- d'un mélange de base (100%) comprenant du clinker et des additions en proportions variables (le tout représentant 95 à 100%) et des constituants secondaires (dont la proportion est comprise entre 0 et 5 %),
- de gypse ajouté en petite quantité (quelques pour-cent du mélange de base) permettant de réguler la prise.

Les constituants secondaires sont, soit des additions, soit des fillers.

Il existe cinq classes de ciments ordinaires :

- le « ciment Portland », noté CEM I, qui ne contient pas d'additions : il est composé seulement de clinker (95 à 100%), de constituants secondaires et de gypse (0 à 5%) ;
- le « ciment Portland composé » CEM II contient entre 65 et 94% de clinker et entre 6 et 35 % d'un mélange d'une ou plusieurs additions minérales (filler calcaire, laitier de haut fourneau...) ;
- le « ciment de haut fourneau », noté CEM III, contient 5 à 64% de clinker et 36 à 95% de laitier : c'est un ciment riche en alumine et silice ;

- le « ciment pouzzolanique » (CEM IV) contient 45 à 90% de clinker et 10 à 55% d'additions pouzzolaniques (fumées de silice, pouzzolanes naturelles, cendres volantes siliceuses) ;
- le « ciment au laitier et aux cendres », noté CEM V, est composé de 20 à 64% de clinker, de 18 à 50% de laitier et de 18 à 50% d'un mélange de pouzzolanes naturelles et de cendres volantes siliceuses : il s'agit aussi d'un ciment riche en silice et alumine ;

1.1.2 Ciments alumineux

Le ciment d'aluminates de calcium, ou ciment alumineux fondu, est un liant hydraulique spécial riche en alumine, fabriqué à partir de bauxite (qui apporte Al_2O_3) et de calcaire (qui apporte CaO). La norme NF EN 14647 (2006) spécifie pour ce ciment le rapport Al_2O_3/CaO et la teneur minimale en alumine.

Les ciments alumineux les plus courants en France contiennent environ 40 % d'oxydes Al_2O_3 , et autant de CaO, les éléments mineurs les plus importants sont les oxydes Fe_2O_3 et SiO_2 . Les intervalles de composition de ces ciments sont fournis au tableau I-11.

Tableau I-11 : Intervalles de composition des ciments alumineux les plus répandus en France

Oxydes	Al_2O_3	CaO	$Fe_2O_3 + FeO$	SiO_2	TiO_2	MgO
Teneurs (%)	36-42	36-42	12-20	3-8	< 2	≈ 1

Les phases réactives les plus représentées sont l'aluminate monocalcique $CaO.Al_2O_3$ (CA en notation cimentière), principalement, et le $C_{12}A_7$. Les autres phases présentes ont une réactivité beaucoup plus faible. Les silicates tels que les C_2S et C_2AS (gehlenite) font également partie des phases anhydres. Le fer est présent principalement sous forme de solution solide de ferrite, basée sur le $C_2(A,F)$, contenant un ou plusieurs types de phase brownmillerite et une solution solide de pérovskite (Touzo et al 2003).

Les ciments d'aluminates de calcium, du fait de l'absence de portlandite dans les produits d'hydratation, offrent a priori de bonnes solutions pour réaliser des bétons résistant à des conditions extrêmes. C'est le cas des abrasions fortes, des corrosions acides, bactériennes ou par l'eau de mer, des températures élevées et des cycles thermiques et hydriques importants, de l'action du gel-dégel, ou encore de combinaisons de ces agressions.

Un mortier ou un béton de ciment alumineux doit être fabriqué avec un rapport E/C maximum de 0,40. En outre, les granulats ne doivent pas contenir d'alcalins libérables pour éviter le phénomène irrémédiable d'hydrolyse alcaline qui se produit préférentiellement dans des bétons poreux sous atmosphère humide. Il s'agit de réactions entre les produits de l'hydratation (aluminates de calcium hydratés) et les alcalins libérés par les granulats aboutissant à la dissolution des hydrates et à la carbonatation de la pâte de ciment.

La figure I-7 ci-après présente la position du ciment Portland, des cendres volantes des laitiers, des ciments alumineux sur le diagramme ternaire $CaO-SiO_2-Al_2O_3$.

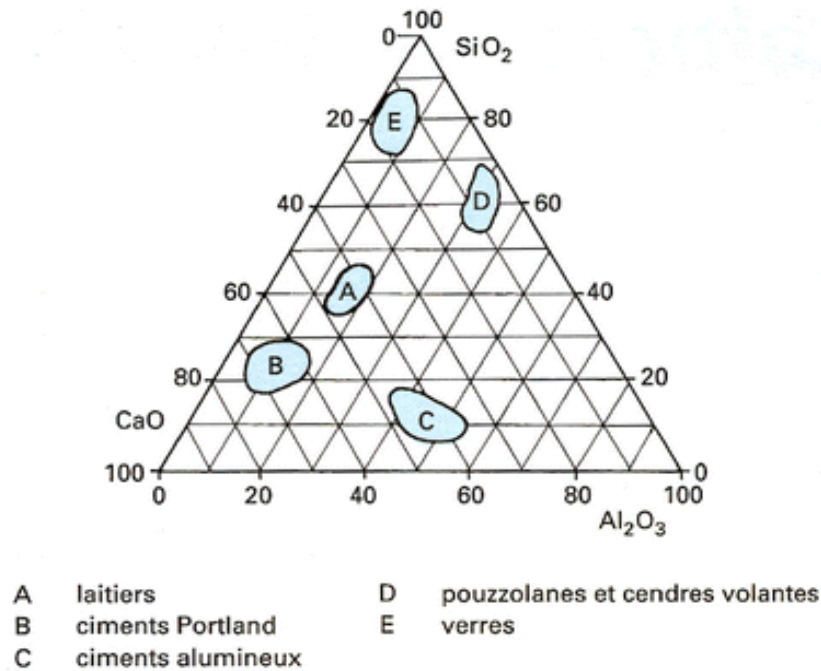


Figure I-7 : Situation des laitiers, des cendres volantes, des ciments alumineux et du ciment Portland dans le système CaO-SiO₂-Al₂O₃ (Javelle et Ponteville 1968)

1.2 Phases hydratées de la pâte de ciment

Dès le mélange du ciment et de l'eau, le processus d'hydratation est initié. L'ensemble des réactions chimiques aboutit à la formation d'une pâte durcie, poreuse, comprenant des phases solides hydratées et une solution interstitielle.

1.2.1 Réaction d'hydratation du clinker

L'hydratation des ciments courants peut être divisée en plusieurs phases :

- la phase de « pré-induction », durant quelques minutes, correspondant au mouillage des grains et à une première formation d'hydrates,
- la phase « d'induction », ou période dormante, pouvant durer quelques heures, et pendant laquelle la solution s'enrichit en ions calcium et hydroxydes,
- la phase d'accélération, coïncidant approximativement avec le début de la prise et la croissance des hydrates,
- la phase de décélération (entre 12 et 24 heures pour les ciments à base de clinker à température ordinaire), correspondant à la formation progressive de la microstructure du liant, ralentissant l'hydratation par un effet de barrière poreuse,
- et enfin, la phase finale, de densification progressive du ciment hydraté, limitée par des phénomènes de diffusion à travers les couches d'hydrates formés.

Les hydrates de la pâte de ciment sont issus de la réaction avec l'eau des différentes phases anhydres de ciment. Ces réactions qui, en général, ne consomment pas la totalité des anhydres, ont des cinétiques différentes en fonction des phases anhydres considérées.

Les principaux hydrates formés sont la portlandite ($\text{Ca(OH)}_2 - \text{CH}$ en notation cimentière), les silicates de calcium hydratés (C-S-H) de formules chimiques variables, l'ettringite ($\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_{32}$ avec $\bar{\text{S}} = \text{SO}_3$) et le monosulfoaluminate de calcium hydraté ($\text{C}_3\text{A} \cdot \text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_{12}$).

Les principales réactions d'hydratation des phases anhydres des ciments courants sont résumées ci-après.

1.2.1.1 Hydratation du C_3S et du C_2S

Elle produit des silicates de calcium hydratés notés C-S-H et de la portlandite, notée CH.

La réaction complète est la suivante :



Elle peut être décomposée en trois étapes :

- 1) Dissolution congruente des grains de C_3S ayant subi une hydroxylation superficielle.



- 2) Précipitation des ions silicates pour former des silicates de calcium hydratés de stœchiométrie variable. La dissolution du C_3S se poursuit simultanément.



- 3) Précipitation des ions calcium sous forme de portlandite lorsque la solution devient saturée en ions calcium et hydroxydes.



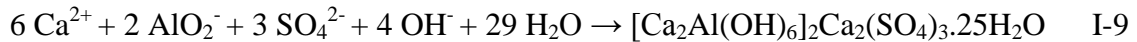
L'hydratation du C_2S aboutit aux mêmes produits mais avec des cinétiques différentes (il existe cinq polymorphes du silicate bicalcique (ou belite à pression ordinaire), mais seul le $\beta\text{-C}_2\text{S}$ possède des propriétés hydrauliques significatives).



1.2.1.2 Hydratation du C_3A

L'hydratation du C_3A , naturellement très réactif, est contrôlée dans le ciment par l'ajout de sulfate de calcium sous forme de gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), d'hémihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) ou d'anhydrite (CaSO_4). Les réactions se déroulent selon la séquence suivante :

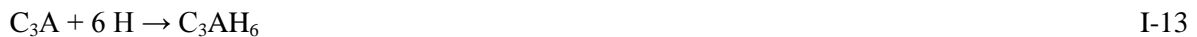
- 1) Période initiale de dissolution rapide du C_3A (I-7) et du gypse (I-8). Les ions se recombinaient instantanément pour former des cristaux d'ettringite (I-9) (ou trisulfoaluminate de calcium hydraté (TSA), de notation cimentière $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_{32}$, composé apparaissant sous forme d'aiguilles très fines).



2) Au bout de 10 à 24 heures, l'épuisement du gypse, généralement en défaut par rapport au C₃A (la formation d'ettringite consomme 3 moles de sulfate de calcium pour une mole de C₃A), fait chuter la concentration en ions sulfate. La solution devient sous-saturée par rapport à l'ettringite qui est dissoute partiellement et qui forme, avec le C₃A excédentaire, du monosulfoaluminate de calcium hydraté, de notation cimentière C₃A.C \bar{S} H₁₂.



A long terme, la composition en aluminates de la pâte de ciment dépend des proportions relatives de gypse et de C₃A. Les ciments Portland contiennent 8 à 12% de C₃A et 5% de gypse, soit un rapport molaire de 0,8 qui correspond théoriquement à un mélange de monosulfoaluminate de calcium hydraté et de C₃AH₆ issu de la réaction d'hydratation du C₃A seul, dont la réaction-bilan s'écrit :



1.2.1.3 Hydratation du C₄AF

L'hydratation du C₄AF est semblable à celle du C₃A mais la vitesse de réaction est plus lente et les hydrates formés contiennent du Fe₂O₃. Les produits de réactions sont les mêmes que ceux issus du C₃A en substituant aux aluminates des alumino-ferrites. En présence de sulfate de calcium, les phases hydratées sont C₃(A,F).3C \bar{S} H₃₂, C₃(A,F).C \bar{S} H₁₂ et C₃(A,F)H₆.

1.2.2 Réactions d'hydratation des additions minérales en milieu cimentaire

1.2.2.1 Hydratation du laitier vitrifié

L'hydratation intervient d'abord par dissolution du laitier dans l'eau de gâchage basique. Cette dissolution aboutit à une solution concentrée et à la précipitation des composés hydratés. Cette précipitation fait à son tour chuter la concentration des éléments de la solution ce qui permet la solubilisation d'une nouvelle quantité de produit jusqu'à une concentration entraînant une nouvelle précipitation de composés hydratés.

L'initiation de la prise du laitier est liée à deux phénomènes successifs ne se produisant qu'en présence d'un activant (agent basique) (Dron 1974, 1984). Ces deux phénomènes sont :

- le passage en solution dans l'eau interstitielle de l'aluminium, du silicium et du calcium sous l'action des ions hydroxyle OH⁻ de la solution, la solubilisation étant accélérée à partir de pH 12 ;
- la cristallisation à partir de la phase aqueuse de composés hydratés dont la composition globale est plus riche en chaux que le laitier. L'apport de calcium est

donc nécessaire à l'hydratation pour prévenir la chute du pH en deçà du seuil d'attaque.

L'activant répond à une double fonction : il permet de maintenir le pH au-dessus de 12,6 par apport de chaux en excès et il participe à la formation des hydrates.

L'activation peut se produire selon différents mécanismes en fonction de la nature chimique de l'agent. Il existe l'activation alcaline (sodique ou calcique), l'activation sulfatique et l'activation sulfo-calcique (Regourd 1980a, 1980b).

L'activation des laitiers dans le ciment est de type calcique (du fait de la portlandite libérée par l'hydratation du ciment) et, dans une moindre mesure, sulfo-calcique. L'activation par la chaux aboutit à des phases hydratées de C-S-H. La gehlenite hydratée C_2ASH_8 , apparaissant par l'activation à la soude, ne se forme pas en présence de $Ca(OH)_2$. L'activation sulfo-calcique, obtenue par le mélange de gypse et de chaux, conduit à la formation de C-S-H et d'ettringite.

1.2.2.2 Réactions pouzzolaniques, hydratation du métakaolin

Les pouzzolanes font prise en présence d'eau et d'hydroxyde de calcium. La partie siliceuse des pouzzolanes participe à la réaction I-14 avec l'hydroxyde de calcium présent dans la matrice cimentaire. Cette réaction s'appelle la réaction pouzzolanique (Takemoto et al. 1980). Elle produit des hydrates responsables de la prise de la matrice (prise pouzzolanique).



Pour le métakaolin, pouzzolane de synthèse qui contient aussi une partie alumineuse (Al_2O_3 ou A), d'autres réactions sont possibles et aboutissent à la formation de phases hydratées alumino-calciques et silico-alumino-calciques selon les réactions I-15 à I-17.



La figure I-8 présente un résumé des diverses réactions possibles décrites dans la bibliographie (Ogawa et al. 1980, Wild et al. 1997, Prince et al. 2001, Cassagnabère et al. 2009) dans une matrice cimentaire avec métakaolin. La réaction du ciment et du métakaolin est décomposée en 5 phases (de 0 à 4) en considérant la phase 0 comme la phase de gâchage. La figure présente également l'évolution du pH et une brève description des réactions. Enfin les flèches pointillées représentent les réactions des différentes espèces ioniques potentiellement présentes.

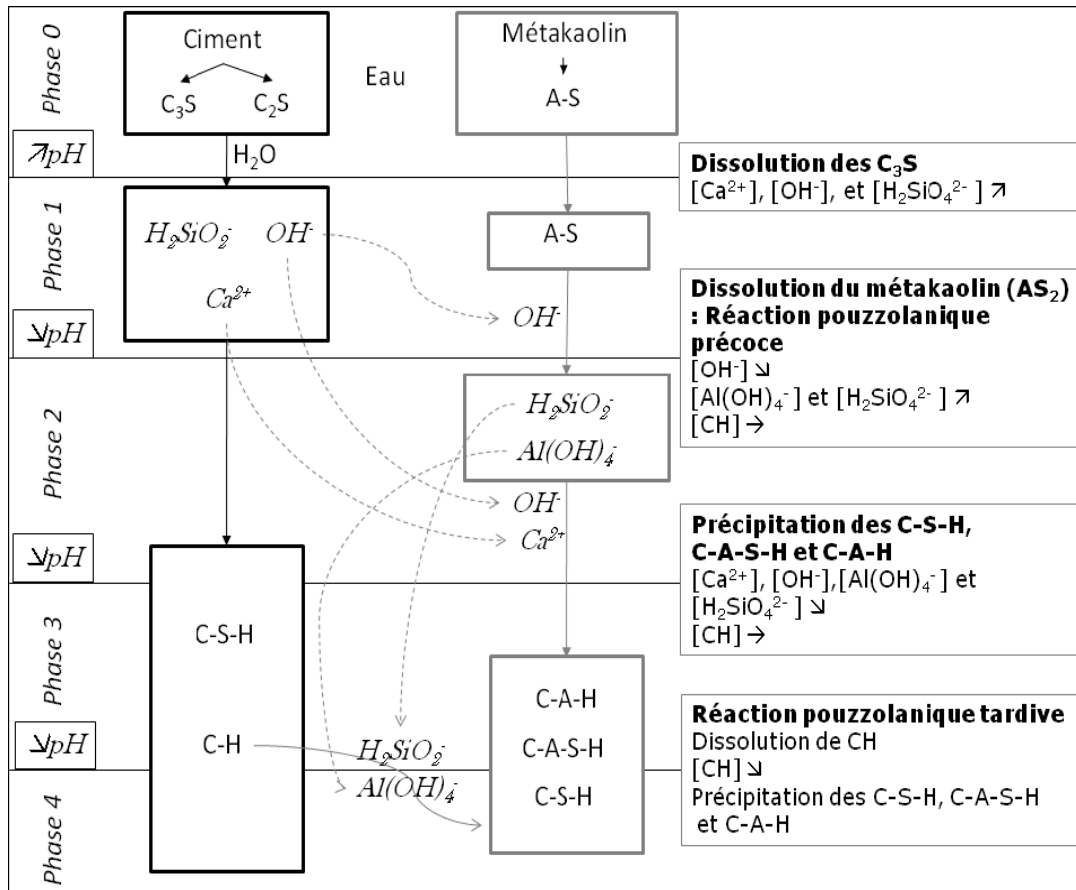


Figure I-8 : Réactions d'hydratation d'un mélange pâte de ciment/métakaolin (San Nicolas 2011)

Les étapes de l'hydratation sont :

- dissolution par réaction hydroxylique de la pouzzolane en milieu basique (phase 0 et phase 1) ;
- sursaturation de la solution en ions aluminates et silicates de calcium (phase 2) ;
- germination et précipitation d'hydrates tels que C-S-H, C-A-H, C-A-S-H (phase 3) ;
- croissance des hydrates (phase 4).

De nombreuses études ont été menées sur le système ciment/métakaolin à 20°C (Frias et al. 2000, Paya et al. 2003). Elles montrent la formation de :

- C_4AH_{13} , aluminate tétracalcique hydraté,
- C_3AH_6 , hydrogrenat
- C_2ASH_8 , strätlingite
- C-S-H, silicates de calcium hydratés.

Les proportions de ces produits dans la matrice dépendent notamment du rapport CH/AS₂ (Mura et al. 1982).

1.2.3 Hydratation des ciments alumineux

Les ciments d'aluminates de calcium (couramment appelé « CAC ») ne sont pas des ciments à prise rapide, mais à durcissement rapide (Fryda et al. 2008).

La première étape de l'hydratation est la dissolution conduisant à l'augmentation des concentrations en chaux et en alumine de la solution. Suit une période d'induction durant laquelle le processus de nucléation se déroule, les concentrations restant stables. Cette période se termine par la précipitation massive des hydrates accompagnée d'une chute des concentrations, qui conduit à la prise puis au développement de la résistance mécanique.

Contrairement au ciment Portland, pour lequel la précipitation des C-S-H se fait préférentiellement autour des particules de ciment, la nucléation des hydrates de CAC se produit uniformément au sein de la solution interstitielle, ce qui conduit à une répartition homogène des hydrates dans l'espace intergranulaire. Les particules de ciment alumineux ne sont donc pas enrobées d'une barrière diffusionnelle qui ralentit l'hydratation : c'est la raison principale de l'hydratation rapide des CAC.

L'hydratation de l'aluminate monocalcique CA, qui est la phase principale des CAC, peut conduire à quatre hydrates différents : CAH_{10} , C_2AH_8 , C_3AH_6 et AH_3 .

D'un point de vue thermodynamique, le seul assemblage stable d'hydrates est composé de $C_3AH_6 + AH_3$. Cependant, les hydrates métastables CAH_{10} et C_2AH_8 se forment précocement car leur nucléation est plus facile, mais ils se transformeront inévitablement pour conduire à l'assemblage stable $C_3AH_6 + AH_3$. Cette transformation est connue sous le nom de « conversion ». Les hydrates métastables sont également souvent nommés « aluminates hexagonaux » et les hydrates stables « aluminates cubiques », en référence à leur réseau cristallin.

La conversion s'accompagne de changements importants :

- la structure cristalline de l'aluminate de calcium hydraté passe du système hexagonal (CAH_{10}) au système cubique centré (C_3AH_6),
- la porosité augmente,
- la résistance mécanique diminue.

La cinétique de la réaction dépend de la température et du mode de conservation. En effet, à des températures élevées (environ 50°C), la conversion se produit en quelques jours et les résistances sont continûment croissantes. Cette température est naturellement atteinte dans le matériau du fait des réactions exothermiques d'hydratation.

Les hydrates stables du ciment alumineux C_3AH_6 et AH_3 ont une densité élevée, ils occupent donc moins de place que les hydrates silico-calciques au même degré d'hydratation. La matrice a donc une porosité plus élevée et une résistance mécanique plus faible que celle du clinker Portland pour le même rapport E/C (Scrivener 2003).

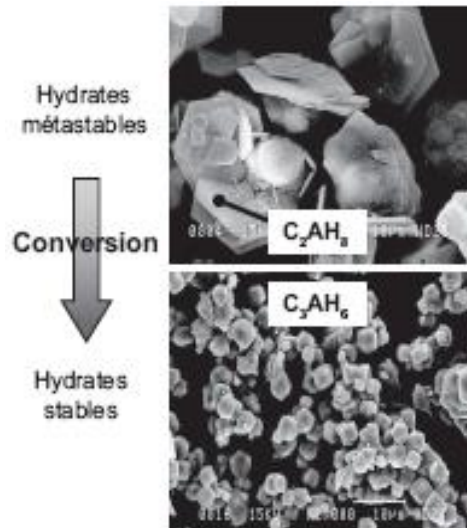


Figure I-9 : Changements de morphologie et de minéralogie au cours de la conversion des ciments alumineux (Fryda et al. 2008)

1.2.4 Structure et composition des hydrates

1.2.4.1 Portlandite

La portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ou CH en notation cimentière) représente, pour un ciment Portland ordinaire, 20 à 25 % du volume de la pâte hydratée.

Dans des conditions idéales, la portlandite cristallise selon un réseau hexagonal de paramètres de maille $a = 0,3593 \text{ nm}$ et $c = 0,4909 \text{ nm}$. Elle se présente en feuillets où les atomes de calcium sont en site octaédrique et les atomes d'oxygène en site tétraédrique. Les atomes d'hydrogène sont liés aux atomes d'oxygène. Les attractions entre les feuillets sont faibles, du fait des seules liaisons hydrogène. Les additions modifient fortement la morphologie de la portlandite et particulièrement le rapport c/a (Berger et al. 1972).

1.2.4.2 Silicates de calcium hydratés

Les C-S-H sont les hydrates majoritaires dans la pâte de ciment hydraté et sont à l'origine d'une grande partie de ses propriétés, notamment mécaniques et de durabilité.

Les divers C-S-H de la pâte de ciment sont obtenus soit par hydratation des C_3S et $\beta\text{-C}_2\text{S}$ à température ordinaire, soit par réaction pouzzolanique. C-S-H est un terme qui désigne un grand nombre de phases solides plus ou moins bien cristallisées, naturelles ou synthétiques.

Les paramètres importants sont les rapports calcium sur silicium (CaO/SiO_2) et silicium sur eau liée ($\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$).

Les C-S-H sont des phases nano cristallines, les analyses DRX révèlent une organisation autour de quelques dizaines d'Angströms, composée de silicates mal cristallisés mais non-amorphes.

1.2.4.2.1 Composition chimique des C-S-H

Les C-S-H issus de l'hydratation des C_3S et $\beta\text{-C}_2\text{S}$ sont des matériaux de composition variable dont le rapport CaO/SiO_2 est compris entre 0,7 et 2,0. De nombreux auteurs ont étudié la

stoechiométrie des C-S-H en fonction de la concentration en CaO dans la solution en équilibre avec les C-S-H. Les différents travaux aboutissent à une courbe $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = f([\text{CaO}])$ comportant plusieurs domaines dont 3 correspondent à des variétés différentes de C-S-H (Damidot et al. 1994a,b, Menetrier 1977) :

- pour $[\text{CaO}] \leq 2 \text{ mmol/L}$, le solide formé est un gel de silice en équilibre avec la solution ;
- lorsque $[\text{CaO}]$ atteint 2 mmol/L , la courbe montre une partie verticale, dont l'ordonnée maximale est $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1$, qui indique un point invariant, traduisant le fait que deux composés sont en équilibre en solution. Il s'agit du changement de phase entre le gel de silice et la première espèce de C-S-H (C-S-H (α)) dont le rapport CaO/SiO_2 est compris entre 0,7 et 1 ;
- le domaine $2 \text{ mmol/L} \leq [\text{CaO}] \leq 22 \text{ mmol/L}$ correspond à la deuxième espèce de C-S-H, les C-S-H (β), dont les rapports CaO/SiO_2 évoluent quasi-linéairement entre 1 et 1,5 ;
- lorsque $[\text{CaO}]$ atteint 22 mmol/L , les C-S-H (γ), troisième espèce de C-S-H dont le rapport CaO/SiO_2 est supérieur à 1,8, apparaissent en parallèle de la précipitation de la portlandite en solution. La partie verticale de la courbe indique encore le changement de phase C-S-H (β) \rightarrow C-S-H (γ).

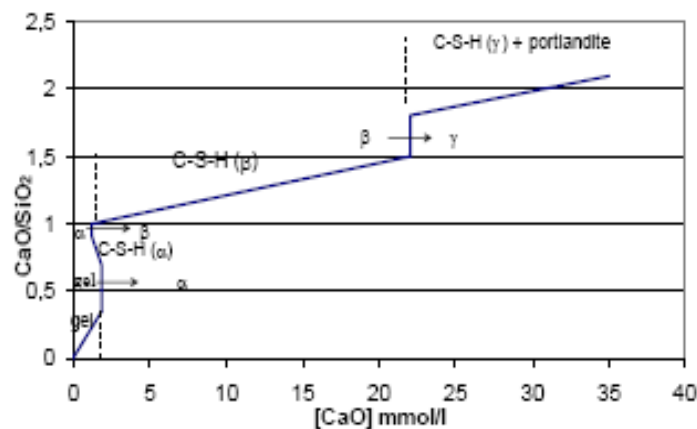


Figure I-10 : Structure des C-S-H en fonction de la quantité d'oxyde de calcium (Damidot et al 1995)

1.2.4.2.2 Influence de l'aluminium et du fer dans la structure des C-S-H

Faucon et al. (1996) ont utilisé la dynamique moléculaire et ont conclu que l'aluminium se substituait au silicium dans les tétraèdres pontants et que cette substitution avait pour effet de stabiliser la structure par un mécanisme de compensation de charges.

Labhasetwar et al. (1991) ont mis en évidence la substitution du calcium par du fer trivalent.

Ce phénomène intervient lors de la lixiviation des C-S-H, les atomes de fer se substituent aux atomes de calcium lors du départ de ceux-ci sous l'effet de la lixiviation.

1.2.4.2.3 *Ettringite*

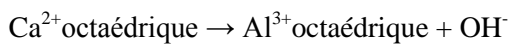
Elle fait partie de la famille des AFt (Alumine Ferrite CaSO₄ tri-molaire). Elle coexiste à l'équilibre thermodynamique avec la portlandite. Sa formule cimentière est C₃A.3C \bar{S} H₃₂.

La structure possède une forme hexagonale avec l'aluminium en position centrale d'un octaèdre avec des OH⁻ ou des SO₄²⁻ aux sommets.

1.2.4.2.4 *Monosulfoaluminate de calcium hydraté*

Cette phase fait partie des AFm (Alumine Ferrite CaSO₄ mono-molaire) sa formule générale est [Ca₂Al(OH)₆].A.xH₂O où A peut être OH⁻, Cl⁻, ½ SO₄²⁻, ½ CO₃²⁻.

Les phases AFm sont de structure hexagonale et sont obtenues par substitution du calcium par l'aluminium dans la structure de Ca(OH)₂ :



I-19

La formation du monosulfoaluminate de calcium est associée à la substitution partielle des hydroxydes par des groupements SO₄²⁻.

1.2.4.2.5 *Aluminates de calcium hydratés C_xAH_y*

Les phases stables du système CaO-Al₂O₃-H₂O sont la portlandite (CH), la gibbsite (AH₃) et l'hexahydrate (C₃AH₆). Mais il peut également se former des phases métastables telles que le C₄AH₁₉, le C₂AH₈ et un gel d'alumine.

Les phases métastables de ce système se forment pour des pH relativement élevés. La précipitation de gibbsite peut se produire pour de faibles concentrations en calcium. Cette phase ne peut coexister avec la portlandite et est donc absente de la pâte de ciment saine.

1.2.4.3 Phases alumino-silicates

Il existe 2 types d'aluminosilicates stables recensés, la gehlenite hydratée C₂ASH₈ et l'hydrogrenat, terme générique pour définir les composés de la phase solide (C₃(A,F)H₆-C₃(A,F)S₃).

La gehlenite hydratée est obtenue par hydratation simultanée du C₃S et du C₃A à température ambiante, ou par réaction d'une solution de chaux avec un gel d'aluminosilicate, des pouzzolanes ou des argiles. En général, elle coexiste avec des C-S-H ou un hydrogrenat. Sa structure est proche de celle du C₄AH₁₃ (Taylor 1986). En présence de portlandite, la gehlenite hydratée est instable et se transforme en hydrogrenat.

2 Porosité et propriétés de transfert de matière dans les pâtes de ciment

Le béton est un matériau poreux. On distingue 3 catégories de pores en fonction de leur participation au transport de matière :

- les pores interconnectés : ils forment un espace continu dans le matériau et peuvent participer au transport de matière,
- les pores isolés dans la matrice : ils n'ont pas de connections avec l'extérieur,
- les pores aveugles : ils ne sont pas « traversants », ils sont interconnectés d'un seul côté et ne participent pas au transport de matière.

La porosité ouverte dans le matériau est constituée des pores interconnectés et des pores aveugles.

2.1 Description de la porosité

On distingue 2 catégories de pores dans la pâte de ciment hydratée (l'entraînement de l'air durant le malaxage et la mise en œuvre génèrent des grands vides de dimensions de 60 μm à 1 mm qui ne sont pas comptabilisés dans cette porosité) :

- les pores de grand diamètre (supérieurs à 30 nm) dont le diamètre moyen augmente avec le rapport E/C. C'est la porosité capillaire. Elle est le vestige de l'espace intergranulaire de la pâte fraîche. La taille des pores varie avec le degré d'hydratation de la pâte. Leur dimension moyenne augmente avec le rapport E/C. La porosité capillaire diminue lorsque l'hydratation se poursuit puisqu'elle est progressivement remplie par les hydrates. La porosité capillaire dépend aussi de la taille des grains anhydres, la réactivité du matériau augmentant avec la diminution de la taille des grains anhydres : pour un même E/C, pour une même échéance, il y a davantage d'hydrates formés ;
- les pores de petit diamètre (inférieurs à 10-20nm), appelés micropores ou pores de gels, dont la taille dépend peu du rapport E/C (Baron et al. 1992),

La distribution de la porosité de pâtes de ciment de différents rapports E/C est représentée dans la figure I-11.

La pâte de ciment s'hydrate aux dépens de l'eau contenue dans la porosité capillaire, l'eau contenue dans la microporosité n'est pas réactive. Le gel de C-S-H est la source principale de cette porosité, et, dans ce cas, on retrouve deux types de pores : les pores inter-cristallites situés entre les particules de gels et les pores intra-cristallites correspondant aux espaces entre les feuillettes des C-S-H (la dimension caractéristique des espaces interfeuillettes est de quelques dizaines d'angströms).

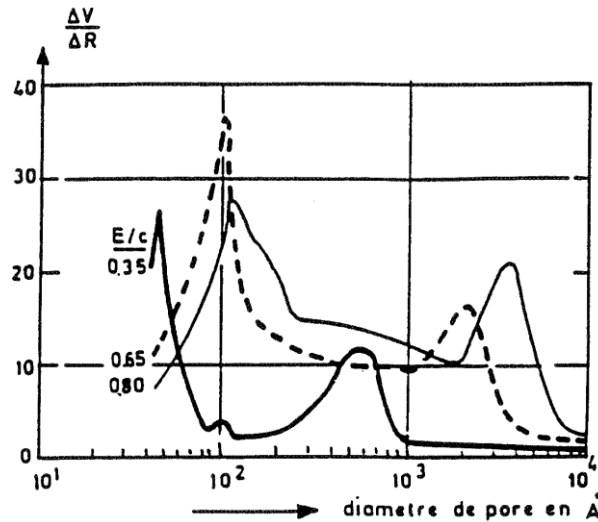


Figure I-11 : Courbe de distribution de la porosité pour des pâtes de différents E/C
(Baron et al 1992)

2.2 Diffusion dans une pâte de ciment

La diffusion et la convection sont les deux moteurs du transport de matière dans un matériau poreux. La convection correspond au transfert de matière sous l'effet d'un gradient de pression. Ce mode de transport n'intervenant pas directement dans notre étude, nous ne le développerons pas.

Pour la diffusion, le transport de matière est induit par un gradient de potentiel chimique dans le matériau saturé ou partiellement saturé.

2.2.1 Première loi de Fick

Dans un milieu poreux saturé, pour lequel la solution est infiniment diluée, si le gradient de concentration est unidirectionnel (selon x , par exemple), le transport de particules non chargées est régi par la première loi de Fick (1855). Le flux de matière est proportionnel au gradient de concentration (Equation II-20).

$$J = D_e \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{II-20}$$

Où :

- J : flux de l'espèce considérée (en $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)
- D_e : coefficient de diffusion effectif (en $\text{dm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
- C : Concentration de la substance diffusante ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)
- x : coordonnée de l'espace mesurée sur la normale de la section (dm).

Le coefficient de diffusion D_e dépend de la tortuosité δ (non rectilignité) et de la constrictivité τ (bifurcations, étranglements) des pores.

La relation liant le coefficient de diffusion dans l'eau pure (D) au coefficient de diffusion dans un milieu poreux D_v ou D_e est donnée par l'équation I-21 (Van Brakel et al.1974) :

$$D = \frac{\delta}{\tau^2} D_v$$

I-21

Où:

$$- D_v = \frac{RT}{6\pi\eta aN}$$

- R : constante des gaz parfaits = 8,314SI
- T : température en Kelvin
- a : diamètre de la particule (m)
- η : viscosité de l'eau = 10^{-3} SI à 20°C
- N : Nombre d'Avogadro = $6,02 \cdot 10^{23}$

2.2.2 Deuxième loi de Fick

Si l'on fait un bilan de matière sur une longueur élémentaire de pore, on obtient la deuxième loi de Fick, qui permet d'obtenir une relation où intervient le temps :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = De \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

I-22

Pour résoudre la deuxième équation de Fick, on peut faire appel à la transformation de Boltzmann pour un milieu semi-infini. Un milieu est dit semi-infini s'il respecte les conditions suivantes :

- condition limite $x = 0$ $C = C_0$ pour $t > 0$
- condition initiale $t = 0$ $C = C_1$ pour tout $x > 0$

Le coefficient de diffusion intervient dans les deux équations, c'est un paramètre important dans la résistance du matériau face aux attaques chimiques (une solution à cette deuxième loi de Fick est une droite en fonction de $t^{0,5}$).

Dans le contexte de notre étude, les attaques de la partie acide des effluents sur les matériaux cimentaires entraînent une modification du réseau poreux, modifiant ainsi les propriétés de diffusion dans le matériau, ces deux lois trouvent alors leur limite.

Conclusion

Dans ce chapitre bibliographique les propriétés minéralogiques et chimiques des différents hydrates constituant la pâte de ciment ont été présentées. La diffusion en milieu poreux a aussi été abordée.

La partie suivante s'appliquera à dresser un bilan des études des attaques acides sur les matériaux cimentaires recensées dans la littérature.

Partie 3 - Attaque des matrices cimentaires par les acides organiques

Comme il a été montré dans la partie I de cette revue bibliographique, les effluents agro-industriels tels que les lisiers, les jus d'ensilage, les lactosérums, les vinasses et les mélasses étaient constitués d'un mélange, de composition variable, de matières organiques et minérales et de bactéries. Ces effluents sont le siège de transformations naturelles associées à l'activité de différentes familles bactériennes faisant évoluer les proportions et la nature des matières les constituant. Ces différents effluents contiennent une large palette d'acides organiques (acides acétique et autres acides gras volatils, acides lactique, tartrique, oxalique, citrique...), les concentrations totales en acides pouvant atteindre environ 300 mmol/L. Les effluents sont des milieux acides à neutre et la valeur minimale de pH généralement constatée est de 4.

Dans le cadre de ce travail, nous allons nous intéresser à l'action de la partie acide des effluents sur les matrices cimentaires. Cette étude aura notamment pour objet d'analyser les mécanismes de dégradation de la matrice cimentaire par les acides organiques des effluents, et d'étudier les relations entre les propriétés chimiques des acides et de leurs sels de calcium et leur agressivité pour la matrice cimentaire. Le comportement de différents liants courants et spéciaux soumis aux acides organiques sera également étudié.

Cette partie de la bibliographie a pour objectif de déterminer l'état des connaissances sur les dégradations des matrices cimentaires induites par les acides organiques et leur comportement.

1 Principe des réactions acido-basiques

La matrice cimentaire est un milieu basique. Son altération en milieu acide est le résultat de réactions acido-basiques entre l'acide et les hydrates ou les anhydres de la pâte de ciment.

Une réaction acido-basique s'écrit (réaction I-23) :



Les acides forts sont totalement dissociés en présence d'eau selon la réaction I-24.



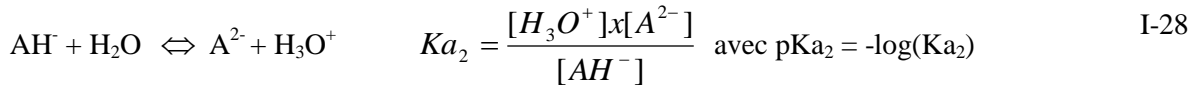
Les acides faibles sont caractérisés par une dissociation partielle et sont hydrolysés selon la réaction I-25.



La constante de dissociation d'un acide faible est donnée par la relation I-26.

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[AH]} \text{ avec } pK_a = -\log(K_a) \quad \text{I-26}$$

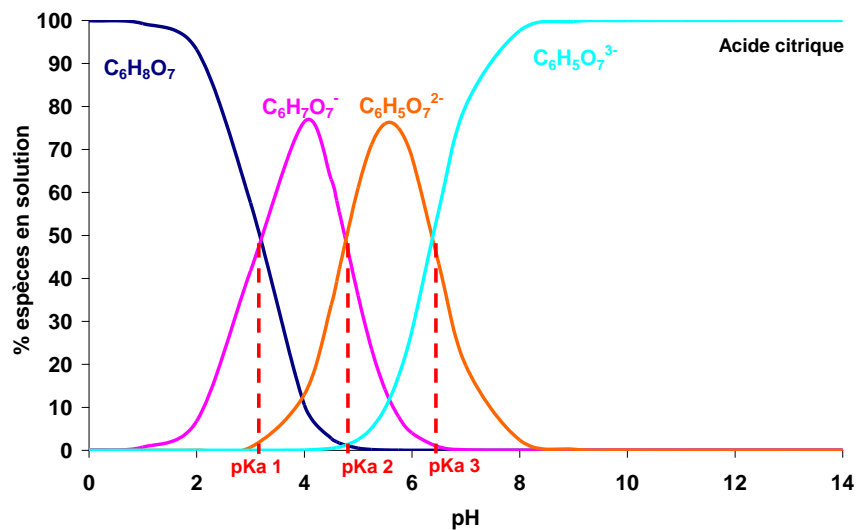
Les biacides, de forme AH_2 , se dissocient suivant les 2 réactions I-27 et I-28 :



Les triacides sont caractérisés par trois réactions de dissociation similaires à celles présentées ci-dessus.

Lors de la réaction avec la matrice cimentaire, les bi et tri-acides sont susceptibles de libérer deux ou trois fois plus d'ions hydronium qu'un mono-acide, pour la même concentration initiale en acide.

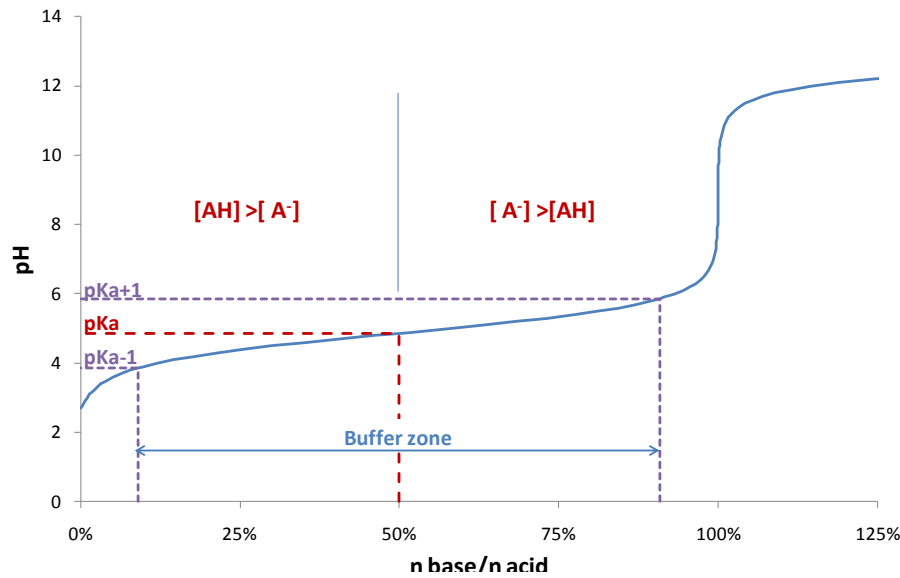
Il convient également de noter que l'espèce prédominante dans la solution dépend des valeurs relatives du pH de la solution et du/des pKa de l'acide. La figure I-12 présente pour l'acide citrique (tri-acide) les domaines de prédominance des espèces chimiques acide citrique/anions citrates en fonction du pH. Les pKa de l'acide citrique sont donnés au tableau I-3.



Figures I-12 : Diagramme de prédominance de l'acide citrique en fonction du pH

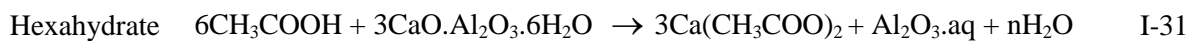
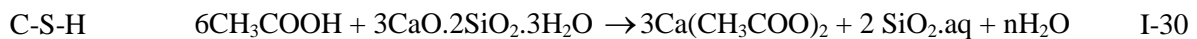
Les acides faibles possèdent aussi une zone tampon. Lorsque le pH avoisine la valeur d'un des pKa de l'acide ($pK_a - 1 < pH < pK_a + 1$), un ajout, même significatif de base, modifie très peu la valeur du pH. La concentration en acide est donc un paramètre plus significatif de l'agressivité d'une solution que le pH lui-même. La figure I-13 illustre la zone tampon de

l'acide acétique (monoacide) mise en évidence sur la courbe de titrage de cet acide par une base forte (soude)



Figures I-13 : Courbe de titrage de l'acide acétique par une base forte (NaOH) (Bertron 2012)

Les acides organiques sont susceptibles de réagir avec les hydrates et anhydres de la pâte de ciment pour former des sels plus ou moins solubles. Ainsi, selon Bensted (1989), l'acide acétique est impliqué dans les réactions I-29 à I-31 au cours de son attaque sur la matrice cimentaire :



2 Données chimiques sur les acides organiques et influence sur l'agressivité

Les études visant à expliciter les mécanismes des altérations des matrices cimentaires par les acides organiques ont concerné les acides gras volatils (acides carboxyliques comptant 5 atomes de carbone ou moins) - les acides acétique, propionique, butyrique, iso-butyrique et valérique) - et l'acide lactique (Pavlik 1995a, Bertron et al. 2005a, 2005b, De Windt et Devillers 2010, Oueslati 2011, Oueslati et Duchesne 2012).

Ces acides sont des mono-acides et leurs sels sont solubles à très solubles dans l'eau.

Dans le cas de ces acides, il a été montré que l'agressivité de l'attaque dépend des propriétés chimiques suivantes :

- les constantes de dissociation de ces acides (Bertron et al. 2010),

- dans une moindre mesure les constantes des complexes organométalliques formés en solution (De Windt et al. 2010).

La présente étude sera réalisée sur une palette de 6 acides : les acides acétique, succinique, malique, oxalique, tartrique, citrique, aux propriétés physico-chimiques très diverses. L'influence de ces propriétés (mono/polyacidité de l'acide, solubilité des sels, propriétés physiques des sels...) sur l'agressivité des acides n'a pas été étudiée dans la littérature à notre connaissance.

Dans la suite sont inventoriées (i) les constantes de dissociation de ces acides et de ceux étudiés dans la littérature (tableau I-12), (ii) les solubilités des sels potentiellement formés lors de la réaction entre les acides et les cations de la matrice cimentaire (tableau I-13), (iii) les constantes de formation des complexes listées dans la littérature (tableau I-14). Puis, les relations mises en lumière dans la littérature entre ces propriétés et les intensités d'altérations observées sur les matrices sont explicitées.

Tableau I-12 : valeurs de pKa de différents acides organiques rencontrés dans les effluents agricoles et agro-industriels

mono-acides	Acétique (C ₂ H ₄ O ₂)	Propionique (C ₂ H ₆ O ₂)	Butyrique (C ₄ H ₈ O ₂)	Iso-butyrique (C ₄ H ₈ O ₂)	Valérique (C ₅ H ₁₀ O ₂)	Lactique (C ₃ H ₅ O ₃)
pKa (25°C)	4,76	4,87	4,81	4,85	4,80	3,86
poly-acides	Malique (C ₄ H ₆ O ₅ /C ₄ H ₅ O ₅)	Tartrique (C ₄ H ₆ O ₆ /C ₄ H ₅ O ₅)	Oxalique (C ₂ H ₂ O ₄ /C ₂ HO ₄)	Succinique (C ₄ H ₆ O ₄ /C ₄ H ₅ O ₄)	Citrique (C ₆ H ₈ O ₇ /C ₆ H ₇ O ₇ /C ₆ H ₆ O ₇ ²⁻)	
pKa (25°C)	3,40 / 5,11	2,98 / 4,34	1,23 / 4,19	4,16 / 5,61	3,14 / 4,77 / 6,39	

Les acides acétique, propionique, butyrique, iso-butyrique et valérique sont des monoacides aux pKa similaires (égaux à 4,81 ± 0,05). Bertron et al. (2005b) ont montré que ces acides ont des agressivités inférieures à celle de l'acide lactique conformément à la valeur du pKa de cet acide (3,86), celui-ci étant, pour un pH donné, plus dissocié. Tous ces acides ont des sels de calcium solubles dans l'eau.

Les acides malique, tartrique, oxalique et succinique sont des bi-acides et l'acide citrique est un tri-acide. L'acide oxalique est celui dont les pKa sont les plus faibles, ce qui signifie qu'il est, pour un pH donné, plus dissocié que les autres acides.

Parmi les sels recensés dans le tableau I-13, les sels de calcium sont les sels à considérer principalement car le calcium est l'élément majoritaire des pâtes de ciments ordinaires et le plus facilement lixiviable.

Les sels de calcium des acides acétique et lactique présents dans un grand nombre d'effluents (jus d'ensilage, lactosérum, vinasses...) sont solubles à très solubles dans l'eau. Aucun sel de calcium n'a par ailleurs été observé sur les matrices cimentaires immergées dans ces acides par divers auteurs (Pavlik 1994b, Bertron et al. 2004b, 2007, Oueslati et Duchesne 2012).

Tableau I-13 : Solubilité des sels de calcium, aluminium, magnésium, fer (ts : très soluble ps : peu soluble i : insoluble) (Lange 1985, Weast 1986, Lide 1991)

	Acides	Acétique	Lactique	Succinique	Citrique	Oxalique	Malique	Tartrique
Sels de Ca	Formule	Ca(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ / Ca(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ .H ₂ O /Ca(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ .2H ₂ O	Ca(C ₃ H ₅ O ₃) ₂ . 5H ₂ O	CaC ₄ H ₆ O ₄ . 3H ₂ O	Ca ₃ (C ₆ H ₅ O ₇) ₂ .4 H ₂ O	CaC ₂ O ₄ /CaC ₂ O ₄ . H ₂ O	CaC ₄ H ₄ O ₅ .3H ₂ O / CaC ₄ H ₄ O ₅ .2H ₂ O	(d)CaC ₄ H ₄ O ₆ 4H ₂ O/(dl) CaC ₄ H ₄ O ₆ . 4H ₂ O /(Meso) CaC ₄ H ₄ O ₆ 3H ₂ O
	Solubilité eau froide (g/100 cm ³)	37.4/43.6 (0°C)/ 34.7 (20°C)	3.1(0°C)	0.193 (0°C)	0.085 (18°C)	0.00067 (18°C) /i	0.321 /0.821 (0°C)	0.0266(0°C)/ 0.0032 (0°C)/ i
	Solubilité eau chaude (g/100 cm ³)	29.7/34.3 (100°C)/ 33.5 (80°C)	7.9 (30°C)	0.89 (30°C)	0.096 (23°C)	0.0014 (95°C)/i	0.451 / 1.224 (37.5°C)	0.0689 (87.5°C)/ 0.00078(87.5°C)/ 0.16 (100°C)
Sels d'Al	Formule	Al(C ₂ H ₃ O ₂) ₃	Al(C ₃ H ₅ O ₃) ₃			Al ₂ (C ₂ O ₄) ₃ . 4H ₂ O		
	Solubilité eau froide (g/100 cm ³)	Ps	Ts			i		
	Solubilité eau chaude (g/100 cm ³)	D				i		
Sels de Mg	Formule	Mg(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ / Mg(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ . 4H ₂ O	Mg(C ₃ H ₅ O ₃) ₂ 3H ₂ O			MgC ₂ O ₄ . 2H ₂ O		
	Solubilité eau froide (g/100 cm ³)	ts / 120 (15°C)	3.3			0.07(16°C)		0.8 (18°C)
	Solubilité eau chaude (g/100 cm ³)	Ts	16.7 (100 °C)			0.08 (100°C)		1.44 (90°C)
Sels de Fe	Formule	FeOH(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	Fe(C ₃ H ₅ O ₃) ₃		FeC ₆ H ₅ O ₇ .5H ₂ O	Fe(C ₂ O ₄) ₃ .5 H ₂ O		
	Solubilité eau froide (g/100 cm ³)	I	S		ps	ts		
	Solubilité eau chaude (g/100 cm ³)		ts			ts		

En revanche, les sels des acides oxalique, tartrique, citrique et malique sont légèrement solubles à insolubles dans l'eau. Ces sels (sels de calcium en particulier) sont susceptibles de se former au cours de l'action de ces acides sur le béton. Les sels de calcium de l'acide succinique ont des valeurs de solubilité intermédiaires.

Le phénomène de la complexation des cations issus de la lixiviation de la pâte de ciment et des anions issus de la dissociation des acides (bases conjuguées) est également susceptible de se produire en solution. Celui-ci est régi par les constantes de complexation (Tableau I-14).

En fonction des valeurs de ces constantes, les formations de complexes pourraient être prépondérantes sur celles des sels et donc avoir un effet spécifique sur les réactions chimiques dans la mesure où elles pourraient déplacer certains équilibres dans le sens de l'accélération des réactions entre les acides et la matrice cimentaire, mais aussi en favorisant la migration de certains éléments de l'intérieur vers l'extérieur de la matrice cimentaire (De Windt et Devillers 2010). Dans la littérature, très peu d'études ont été menées sur l'effet chélateurs des anions de l'acide sur les mécanismes de dégradation.

Tableau I-14 : Constantes de formation de certains complexes d'acides organiques : log (Ki) à 20 °C (Lange, 1985, Allison 1991 cité par De Windt et Devillers 2010).

		Cations		
		Ca Formule / Log (Ki)	Al Formule / Log (Ki)	Mg Formule / Log (Ki)
Anions	Acétate	Ca(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ / 4.0	Al(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ / 4.3	MgC ₂ H ₃ O ₂ / 1.3
	Lactate	Ca(C ₃ H ₅ O ₃) ₂ / 1.42	Al(C ₃ H ₅ O ₃) ₃ -	MgC ₃ H ₅ O ₃ / 1.37
	Oxalate	CaC ₂ O ₄ ⁻ 3.2	Al(C ₂ O ₄) ₂ 13.2	MgC ₂ O ₄ 4.6
	Butyrate	CaC ₄ H ₇ O ₂ 0.9	AlC ₄ H ₇ O ₂ ²⁺ 2.2	MgC ₄ H ₇ O ₂ 1.0

3 Attaque des matrices cimentaires par les acides organiques

Dans la littérature portant sur les mécanismes d'altérations des matrices cimentaires par les acides organiques, seule l'action des acides dont les sels de calcium sont solubles à très solubles dans l'eau a été étudiée expérimentalement (Pavlik 1995, Israël et al. 1997, Bertron et al. 2005, 2007, Oueslati 2011, Oueslati et Duchesne 2012). Les modifications physico-chimiques de la matrice cimentaire induites par ces acides seront dans un premier temps étudiées et les résultats seront comparés à l'action d'acides forts tels que les acides nitrique et chlorhydrique.

L'attaque par les acides dont les sels de calcium sont peu solubles à insolubles a été peu ou pas étudiée. Medgyesi (1969) a quantifié les vitesses des altérations induites par les acides formique, acétique, oxalique, lactique, tartrique et citrique sur différents mortiers. Un certain nombre de travaux explorant les mécanismes d'altération des roches par l'acide oxalique produit par certains champignons sont également trouvés dans la littérature. Ces résultats seront discutés dans un second temps.

3.1 Mécanismes des attaques par les acides organiques dont les sels de calcium sont solubles

La physico-chimie des attaques par des acides organiques dont les sels de calcium sont solubles (acides acétique, propionique, butyrique, iso-butyrique, valérique et lactique) a notamment été étudiée par Pavlik (1994a, b, 1995), Bertron et al. (2005a, b, 2007), Israël et al. (1997) et Oueslati et Duchesne (2009, 2011). Les mécanismes seront comparables à ceux observés avec les acides forts HNO_3 et HCl .

3.1.1 Mécanismes aux environs de pH 4

Trois types de tests visant à exposer des pâtes de ciment à différents acides aux sels de Ca solubles (acétique, propionique, butyrique, lactique...) ont été effectués par différents auteurs à des pH compris entre 2,5 et 6 : des tests d'immersion, de semi-immersion et de lixiviation (Bertron et al. 2004b, 2005b, 2007, Oueslati 2011, Pavlik, 1994a, b, 1997).

En conditions de semi-immersion dans des solutions d'acides acétique, propionique, butyrique et lactique à 0,28 M, Bertron (2004) a observé la précipitation de sels de calcium sur des pâtes de ciment. Ces sels n'avaient ni effet protecteur, ni effets délétère sur la matrice (Bertron 2004). Le même type d'observation a été rapporté par Oueslati lors d'essais avec l'acide acétique (2011).

En condition d'immersion, aucune précipitation de sel d'acide n'est observée dans les échantillons de matrices cimentaires. L'attaque par les acides organiques listés ci-dessus aboutit à une zonation minéralogique et chimique bien marquée de l'échantillon.

La zone altérée, distinguée de la zone saine par le changement de couleur de phénolphtaléine présentait une porosité élevée (Bertron et al. 2005b, 2007, Oueslati et Duchesne 2009, 2012) et une très faible résistance mécanique. Cette zone altérée est facilement éliminée sous action mécanique (De Belie et al. 1996, 1997b, Pavlik 1994a, b).

La zone altérée des pâtes de ciment ordinaire n'a pas été dissoute dans les tests effectués à pH 3, 4 et 6 avec des solutions d'acide acétique (et autres AGV) à 0,05 M ou 0,28 M avec ou sans ajout de NaOH pour amener le pH à la valeur cible (Bertron et al. 2006, Israël et al. 2007).

Néanmoins, pour des concentrations plus élevées en acides (0,5 M d'acide acétique à pH 4), Oueslati (2011) rapporte une dissolution de la partie extérieure des échantillons de pâte de ciment ordinaire préalablement immergés en cure pendant un mois. Cette dissolution n'est plus observée avec des échantillons ayant subi une période de cure de trois mois.

La zone altérée des matrices de ciment Portland présente une coloration brun-orangé près de la zone saine et blanchâtre dans la partie en contact avec la solution (Figure I-13). A l'intérieur de la zone saine, deux zones distinctes ont été observées : le cœur, avec la couleur initiale de la pâte (zone 1), et une zone de transition grise (zone 2).

Les mêmes observations ont été rapportées par Pavlik (1997) sur des échantillons plongés dans l'acide acétique à pH 3,7, mais cet auteur considérait la zone 2 comme faisant partie de la zone altérée.

Les analyses physico-chimiques révèlent des changements chimiques et minéralogiques importants.

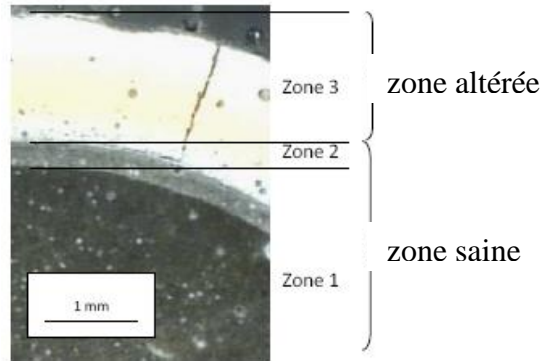


Figure I-14 : Observation d'une tranche de pâte de ciment CEM I plongée dans un mélange d'acides typiques du lisier (acétique, butyrique, propionique, valérique) pendant 4 semaines (Bertron et al. 2005b)

Les détails des modifications minéralogiques et chimiques sont donnés pour exemple dans les figures I-14 et I-15.

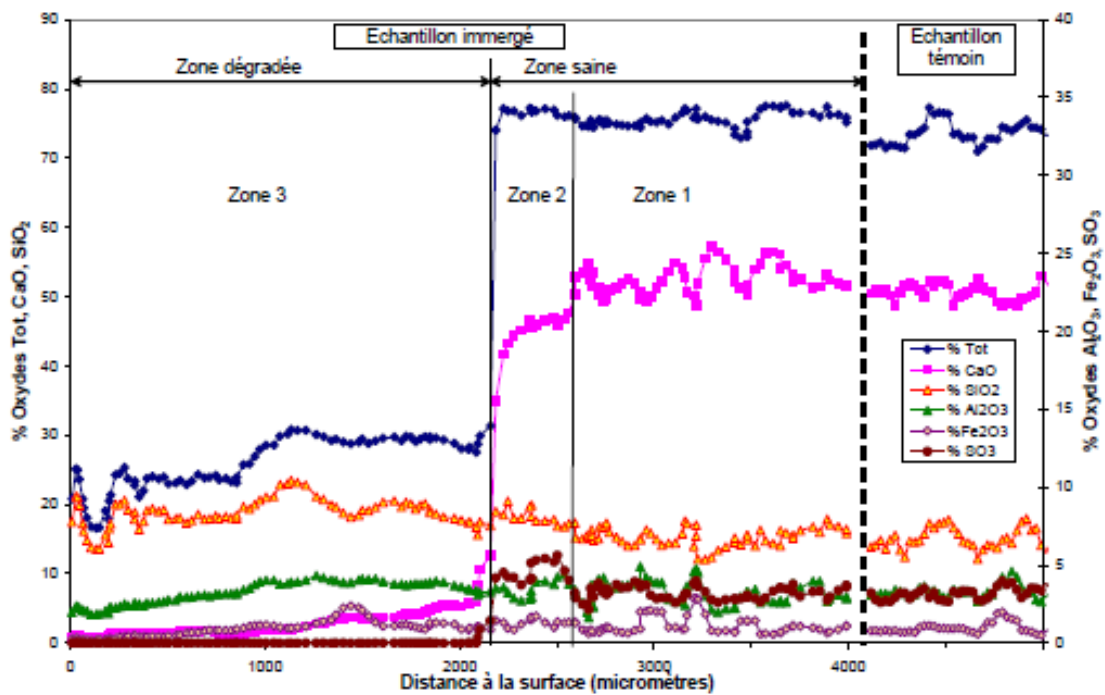


Figure I-15 : Profils de composition chimique d'une pâte de ciment CEM I plongée dans une solution composée d'acides acétique, propionique, butyrique, isobutyrique et valérique (0,28 M) à pH 4 (Bertron 2004, Bertron et al. 2005a)

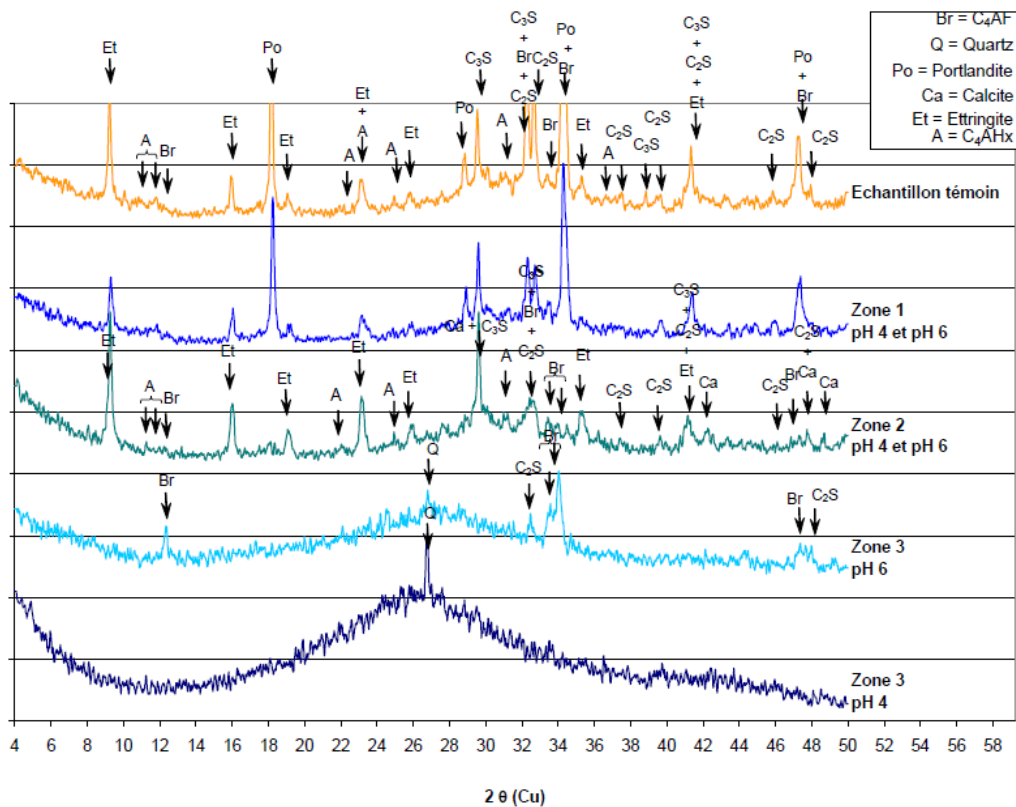


Figure I-16 : Caractérisation minéralogique d'une pâte de ciment CEM I plongée dans une solution agressive composée d'acides acétique, propionique, butyrique, isobutyrique et valérique (0,28 M) à pH 4 et pH 6 (Bertron et al. 2005a)

La zone altérée a été progressivement et presque totalement décalcifiée au cours de l'attaque par le mélange d'acides (Figure I-14). Elle est composée presque exclusivement de silicium, d'aluminium et de fer. Oueslati (2011) et Pavlik (1995a) ont obtenu le même type de résultats pour des concentrations en acides différentes (0,05 à 0,5 M). Compte tenu de la quantité de calcium dans la zone dégradée, Bertron et al. (2005a) supposent que les C-S-H ont été presque totalement dissous dans la zone dégradée. Ces résultats ont été confirmés par des analyses par RMN ^{29}Si de la zone (Bertron 2004).

Le magnésium, présent en plus grandes quantités dans les ciments au laitier, a été totalement dissous dans la partie extérieure de la zone altérée (Bertron et al. 2005b).

Les phases hydratées cristallisées comme l'hydroxyde de calcium et l'ettringite notamment, sont totalement dissoutes dans la zone en contact avec la solution agressive à pH 4. Cette zone notée, zone 3, est amorphe et caractérisée par un très faible taux d'oxyde de calcium – suggérant notamment la dissolution complète des C-S-H – et une teneur nulle en sulfates. La teneur en SiO_2 de cette zone est identique à celle de la zone saine. Les teneurs en Al_2O_3 et Fe_2O_3 , conservées dans la partie interne de la zone 3, tendent progressivement vers zéro à l'approche de la surface. La zone 2 est une zone dite de transition, on y note un enrichissement en oxyde de soufre SO_3 et une légère décalcification. Les zones 1 et 2 sont celles provoquant le virage coloré de la phénolphaléine; la zone 1 ou zone saine, n'a subi aucune dégradation, sa composition est identique à celle de l'échantillon témoin (Figure I-15).

3.1.2 Influence du pH et de la concentration des acides sur les mécanismes de dégradation

Plusieurs auteurs ont étudié l'influence de la concentration en acide et du pH sur les mécanismes de dégradation par l'acide acétique et les autres acides gras volatils. Un des buts de cette partie est de comparer les mécanismes de dégradation à différents pH et différentes concentrations.

Les tests effectués à pH 4, tels que présentés ci-dessus, correspondent à l'agression la plus forte (pH le plus faible) par la partie acide des effluents. Cependant, pour simuler les effluents, des solutions agressives à pH avoisinant 6 ont été réalisées. Des tests ont été effectués à partir de la même concentration d'acides (0,278 mol/l) et en ajoutant différentes concentrations de NaOH (2 g/l ou 0,05 mol/l et 9,6 g/l ou 0,24 mol/l) afin d'amener le pH à 4, 5 et 6. L'intensité de la dégradation, en termes de décalcification et de perte de magnésium, était identique entre un pH de 4 et de 6 (Bertron et al. 2005b). Les différences dans les mécanismes l'altération étaient mineures et concernaient principalement la stabilité des phases anhydres. La phase C_4AF a été conservée dans la périphérie de la pâte de CEM I immergée à pH 6, mais pas à pH 4. Les phases du laitier anhydre sont globalement stables dans les deux solutions, une légère décalcification a été observée pour les pâtes de ciment de CEM III immergées à pH 4.

Il a également été observé que la zone de transition (zone 2), caractérisée par la dissolution de l'hydroxyde de calcium, est deux fois plus épaisse à pH 6 (environ 400 μm) qu'à pH 4 (environ 200 μm). Cette augmentation de l'épaisseur de la zone de transition est liée à un plus faible gradient de concentration en acide ou de pH entre la zone saine et la solution agressive. Ceci a également été observé par Pavlik (1994b) qui a utilisé différentes concentrations d'acide acétique (0,5 et 0,025 mol/l) pour ses solutions agressives avec un pH de 2,5 et 3,7 à la différence de Bertron qui a utilisé la même concentration en acide.

En comparant les résultats des deux auteurs pour un pH très similaire (3,7 et 4), il apparaît que l'épaisseur de la zone de transition pour la concentration d'acide 0,025 mol/l est beaucoup plus élevée que pour celle de 0,287 mol/l avec l'ajout de soude. Ainsi, il semble que la concentration en acide soit un paramètre bien plus significatif que le pH dans l'évaluation de l'agressivité des acides.

Pavlik a également observé que la couleur de la zone dégradée variait avec la concentration de la solution agressive, ceci serait lié à des comportements différents des atomes d'aluminium et de fer. Pour une solution de concentration en acide de 0,025 mol/l, il y a plus d'Al et de Fe par rapport à Si dans la zone dégradée, et notamment dans sa partie extérieure, ce qui indique une meilleure stabilité de Al et Fe lors de l'attaque.

3.1.3 Influence du temps de cure

Oueslati (2011) a montré que le temps de cure avait un effet bénéfique sur la durabilité des pâtes de ciment au laitier, aux cendres volantes ou aux fumées de silice (diminution de la perte de masse et de la profondeur dégradée avec le temps de cure, meilleure stabilité du calcium dans la zone dégradée des échantillons).

Dans le cas d'une pâte de ciment Portland ordinaire, la zone extérieure d'échantillons attaqués par l'acide acétique (0,5 M, pH 4) était partiellement dissoute pour les échantillons ayant subi un mois de cure alors qu'aucune dissolution n'était observée sur les pâtes ayant subi trois mois de cure. Aucune amélioration n'était en revanche constatée concernant la stabilité du calcium dans la zone dégradée.

3.1.4 Comparaison avec les acides forts

Lorsque les sels de calcium sont dissous lors de l'attaque de la matrice cimentaire par les acides, les anions issus des acides n'ont pas d'effet spécifique apparent dans la dégradation. Par ailleurs, comme indiqué par De Windt et al. (2010), la complexation, dans le cas des acides butyrique et acétique, a peu, voire aucune, influence sur la dégradation de la pâte de ciment.

L'attaque par ces acides organiques peut donc être comparée à l'attaque d'acides forts dont les sels sont solubles dans l'eau (acides nitrique et chlorhydrique).

Les travaux de Pavlik (1994b) ont permis de comparer les mécanismes de dégradation pour les pâtes de ciment exposées à l'acide nitrique et à l'acide acétique avec des concentrations en acides identiques (0,025 mol/l et 0,5 mol/l). Les mécanismes de dégradation ont été assez similaires, notamment en termes de décalcification de la matrice et de préservation du silicium.

Cependant, des différences concernant notamment la stabilité d' Al_2O_3 et Fe_2O_3 , ont été constatées entre l'acide acétique et l'acide nitrique. A concentration égale (0,025 M), l'attaque par l'acide nitrique (à pH 1,6) était plus sévère (quantités de fer et d'aluminium inférieures dans la zone dégradées) que par l'acide acétique (pH 3,7), puisque l'acide nitrique est un acide fort et qu'il est donc totalement dissocié. Par ailleurs, la vitesse d'altération était plus faible pour l'acide acétique que pour l'acide nitrique (Pavlik, 1994a, b).

Israël et al. (1997) rapportent en outre que l'effet de l'acide acétique est comparable à celui de l'acide chlorhydrique. Les auteurs notent une zone de dégradation brun-jaune, identifiée comme un gel de silice impur, dépourvue de calcium, mécaniquement stable et poreuse. Toutefois, l'anion de cet acide (Cl^-) interagit avec la matrice : il forme de petites quantités de sel de Friedel (Chandra 1988).

3.2 Mécanismes des attaques par les acides dont les sels de calcium sont peu solubles à insolubles

Medgyesi (1969) a travaillé entre autres sur les acides tartrique, citrique et oxalique, dont les sels de calcium sont peu solubles à insolubles et a étudié les vitesses des attaques engendrées sur différents types de mortiers réalisés à partir de ciments portland et à partir de ciment au laitier.

Il note que l'agressivité des acides tartrique et citrique est inférieure à celle des acides dont les sels de calcium sont solubles, et que l'acide le moins agressif dans ses essais était l'acide oxalique dont le sel, l'oxalate de calcium était le moins soluble.

Peu ou pas de travaux abordent l'attaque des matériaux cimentaires par l'acide oxalique. En revanche, l'action de cet acide, produit par les champignons *fungus fusarium* (Gu et al. 1998) ou *aspergillus niger* et les lichens (Chen et al. 2000) sur les monuments et roches a été étudiée. L'action de l'acide oxalique lorsqu'il est produit par les champignons est combinée à l'action mécanique des hyphes qui sont capable de pénétrer dans la porosité du matériau mais aussi à l'action d'autres acides car la production d'acide oxalique est souvent combinée avec la production d'acide citrique et gluconique.

L'action de l'acide oxalique seul sur les monuments peut être protectrice et est liée à la production d'une couche de weddellite (Ca-oxalate mono-hydrate) et de whewellite (Ca-oxalate di-hydrate) appelée « scialbatura » (Monte et al. 1987) qui protège la structure de la roche (Warscheid et al. 2000, Villar et al. 2004).

Notons qu'un traitement de surface recommandé pour les marbres est l'application d'acide oxalique (Doherty et al. 2006).

Enfin, l'effet protecteur temporaire de l'acide tartrique pour le béton est utilisé comme moyen de prétraitement des cuves à vins, l'affranchissement (voir paragraphe 4.2.3 de la Partie 1 de cette étude bibliographique). Cependant, à notre connaissance, aucun article scientifique ne permet d'étayer cette pratique. Dans ce travail, l'analyse des mécanismes d'altération des matrices cimentaires par l'acide tartrique permettra d'éclairer les phénomènes physico-chimiques mis en jeu.

3.3 Bilan sur les analyses des mécanismes de dégradation par les acides

Les études recensées dans la littérature portant sur l'exploration des mécanismes d'altération par les acides organiques concernent les acides aux sels de calcium solubles (acides acétique, propionique, butyrique, lactique...). L'attaque se traduit par une zonation chimique et minéralogique des matrices cimentaires attaquées, la décalcification quasi-totale de la pâte de ciment et la dissolution des phases hydratées (portlandite et C-S-H en particulier). La zone dégradée est constituée d'un gel de silice, riche en aluminium et en fer. L'attaque est très similaire à celle des acides forts HNO_3 et HCl , les vitesses d'altération étant plus faible à concentration égale en acide.

Les acides organiques présents en quantité notable dans les effluents agricoles et agroindustriels et formant des sels de calcium insolubles à peu solubles sont les acides tartrique, malique, succinique, citrique et oxalique. Les mécanismes des attaques par ces acides ont été peu ou pas étudiés sur les matériaux cimentaires, hormis l'acide oxalique dont l'action a été étudiée sur certaines roches et monuments notamment par les lichens (Ariño et al. 1995) L'étude de ces mécanismes constitue un des objectifs de ce travail.

4 Influence de la nature du liant sur la résistance des matrices cimentaires aux attaques par les acides organiques

4.1 Essais sur pâtes

4.1.1 Comparaison entre ciment au laitier et ciment portland ordinaire

Bajza (1989) a réalisé des essais d'immersion de pâtes de ciment Portland substitué ou non de cendres volantes ou laitier de haut fourneau. Les liants (100 % de ciment portland ordinaire, 60 % ciment portland ordinaire et 40 % ciment au laitier, 70 % ou 60 % ciment portland ordinaire et 30 ou 40 % de cendres volantes) ont été coulés avec des rapports E/C de 0,1 ou 0,4. Après une cure de 28 jours dans l'eau, les échantillons ont été immergés dans la solution agressive (3 et 5 % d'acide acétique) pendant 13 mois. Les conditions de renouvellement de la solution ne sont pas précisées.

Les résultats indiquent qu'à court terme ($t < 3$ ou 4 mois), les pâtes de ciment au laitier présentent les meilleures performances (15 % de perte totale de masse en moins par rapport au CEM I). A long terme, les dégradations du CEM I et du CEM III sont équivalentes (pertes relatives de masse de 35,90 % et 34,56 % respectivement). Le liant avec cendres volantes présente des performances légèrement supérieures (32,86 %).

De la même façon, au cours d'une étude comparative de la durabilité de différents liants ordinaires immergés dans des solutions acides (0,28 M, pH 4) régulièrement renouvelées, Bertron (2004, 2006) a obtenu que les pâtes de ciments CEM III/B (65 % de laitier) présentaient les meilleures performances comparativement aux liants CEM I, CEM V/A et CEM I substitué de 10 % de fumées de silice.

Les essais d'immersion réalisés par Oueslati et Duchesne (2011) ont concerné des pâtes de ciment substituées par différentes additions (fumées de silice, cendre volante, métakaolin, laitier de haut fourneau) à différents taux de substitution. Oueslati a notamment analysé l'influence du temps de cure sur les performances des liants. Elle a constaté que les pâtes de ciment substituées par 80 % de laitier présentaient les meilleures performances en termes de vitesses d'altération pour des durées de cure initiales supérieures à 90 jours.

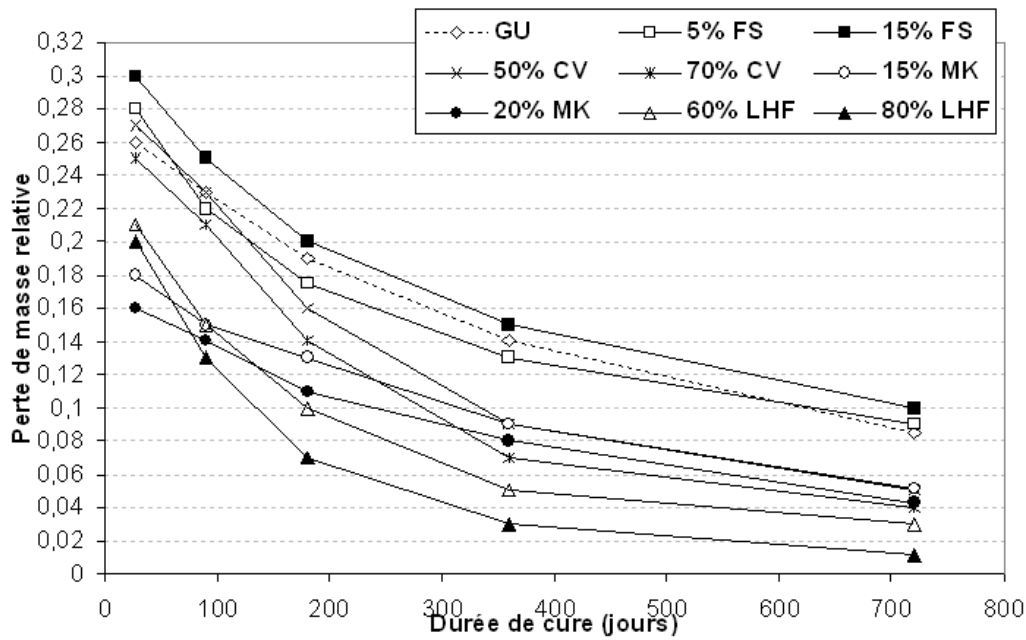


Figure I-17 : Pertes de masse de pâtes de ciment à la fin de 3 mois d'immersion dans une solution d'acide acétique (0,5 M, pH 4) en fonction du temps de cure. Pâte de ciment Portland (GU : 100 %) ou substitué de FS (fumée de silice), CV (cendre volante), MK (métakaolin), LHF laitier de haut fourneau (Oueslati 2011)

4.1.2 Effet de l'addition de fumée de silice.

Pavlik a réalisé des pâtes de ciment Portland seul et avec différents taux de substitution de 5, 10 ou 30 % de fumée de silice (Pavlik 1997). Les rapports E/C étaient de 0,5, 0,4 et 0,3 pour les pâtes sans fumée de silice et 0,5 pour les pâtes avec fumée de silice. Les échantillons sans addition subissaient une cure de 24 h à 20°C et 100 % HR, puis étaient conservés 27 jours en eau de chaux. Après la cure de 24 heures, les échantillons avec fumée de silice étaient conservés 60 j en eau de chaux. Les échantillons étaient ensuite immergés dans une solution d'acide acétique (0,2 M) à pH 2,8. La concentration de chaque solution était maintenue constante ($c = 0,2 \text{ mol/l}$) sans que le mode de maintien soit précisé. La durabilité des formulations a été évaluée par la mesure des profondeurs dégradées et des pertes de masse des échantillons.

Les résultats montrent que l'ajout de fumée de silice améliore légèrement les performances des pâtes de ciments. Le gain est très léger pour les additions de 5 ou 10 %, mais est plus marqué pour 30 % de fumée de silice.

Néanmoins, l'étude de Bertron (2004) montre que l'addition de fumée de silice n'apporte pas d'amélioration notable de la résistance des matrices cimentaires aux attaques acides. De la même façon, Oueslati (2011) a montré que les performances de pâtes de ciments substituées de 5 et 15 % de fumée de silice et immergées dans l'acide acétique (0,5 M, pH 4) étaient équivalentes aux pâtes témoin non substituées (figure I-17) et que ces performances étaient bien inférieures aux pâtes substituées par d'autres additions (cendres volantes, métakaolin, laitier).

A la lumière de ces résultats, l'effet de l'addition de fumée de silice sur les performances des liants soumis aux attaques acides ne sera pas étudié dans le cadre de la présente étude.

4.1.3 Effet de l'addition de métakaolin

San Nicolas (2011) a étudié l'effet de l'addition de métakaolin sur l'agressivité des acides acétique et citrique (0,28M, pH = 4 maintenu par renouvellement de la solution) reproduisant ainsi les conditions de Bertron (2004). Le rapport E/C était de 0,27 et le taux de substitution en métakaolin de 25 %.

Après 3 mois d'attaque par ces acides, les éprouvettes de CEM I et de CEM I + 25% de métakaolin avaient le même aspect. Néanmoins, dans le cas de l'acide acétique, les échantillons substitués au métakaolin présentaient une moins grande perte de masse (13 % contre 19 %).

Dans le cas de l'acide citrique, l'échantillon de pâte de ciment avec métakaolin présentait une dégradation par perte de masse supérieure à celle de l'échantillon de CEM I (80 % contre 60 % après 2 mois).

Les travaux de Oueslati (2011) sur la résistance des liants contenant du métakaolin face à l'acide acétique dans les mêmes conditions que Bertron (2004) (i.e. 0,28 M, sans agitation) a montré une amélioration des propriétés chimiques en milieu acide (figure I-16). Celle-ci est liée, selon cet auteur :

- à la réduction de porosité totale et à l'affinement du réseau poreux de la pâte induits par l'ajout de métakaolin (mesures par porosimétrie mercure réalisées par Oueslati),
- à la composition chimique des grains de métakaolin, essentiellement riches en silicium et en aluminium, et à la forte réactivité du métakaolin à court terme, induisant une meilleure stabilité chimique de la matrice cimentaire en solution acide.

4.1.4 Comportement des ciments alumineux vs ciments ordinaires

Selon les travaux de Bertron (2004), le ciment alumineux est celui qui offre les meilleures performances vis-à-vis des acides organiques aux sels de calcium solubles (acides acétique, propionique, etc.) en termes de profondeurs dégradées comparativement à tous les liants ordinaires testés (CEM I, CEM I PM/ES, CEM III/B, CEM V/A, CEM I + cendres volantes).

4.1.5 Autres résultats

Toujours selon les travaux de Bertron et al. (2004), tous les liants ordinaires testés ont eu des performances insuffisantes dans la solution agressive d'acide acétique 0,28 M à pH 4. En particulier, le ciment CEM I PM/ES à teneur réduite en C₃A, prescrit par le fascicule de documentation complémentaire FD P 18-011 pour les classes d'expositions XA1 et XA2 (voir tableau I-10), présentait des performances les plus faibles de tous les liants.

4.2 Essais sur mortiers et bétons

4.2.1 Tests comparatifs de différents ciments courants

De Belie et al. (1996) ont réalisé une large étude ayant pour objectif d'évaluer la durabilité de différents bétons constitués à partir de 7 ciments ordinaires additionnés ou non de laitiers et/ou de cendres.

Le choix des liants a été fait comme suit :

- CEM I : généralement utilisé pour la préfabrication des éléments de silos d'ensilage,
- CEM I sans C₃A : correspond aux recommandations de la norme belge NBN B 12-108 qui concerne les bétons soumis aux environnements agressifs chimiquement et aux sulfates,
- CEM II : ciment portland composé avec additifs pouzzolaniques (laitiers, cendres volantes) afin de favoriser une teneur en portlandite réduite de la pâte de ciment hydratée,
- CEM III A, B et C : ciments aux laitiers avec des teneurs croissantes en laitier (36-65, 66-80 et 81-95 % respectivement),
- CEM V : ciment aux laitiers et aux cendres.

Les formulations et les résistances mécaniques des bétons étudiés sont recensées dans le tableau I-15.

Après coulage, les éprouvettes ont été conservées deux mois à 20°C à une humidité relative supérieure à 90 %, puis immergées dans des solutions agressives constituées d'un mélange d'acide acétique et d'acide lactique (30 g/l – 30 g/l). Quatre solutions ont été considérées à partir de ce mélange de base en ajoutant de la soude afin d'obtenir quatre pH de consigne : SL1 (0 g/l NaOH) de pH 2,0 ; SL2 (8,22 g/l NaOH) de pH 3,8 ; SL3 (18,6 g/l NaOH) de pH 4,5 ; SL4 (29,97 g/l NaOH) de pH 5,5.

Tableau I-15 : Formulations des bétons utilisés par De Belie et al. (1996)

I	I*		II	II*	III/A	III/B	III/C	V
Type de ciment	CEM I 42,5 R	CEM I 42,5 R 0% C ₃ A	CEM II/B-M 42,5	CEM II/B-M 42,5	CEM III/A 42,5	CEM III/B 42,5	CEM III/C 32,5	CEM V 32,5
Ciment (kg/m ³)	375		420		375			
E/C	0,39		0,37		0,39			
fc ₂₈ (MPa)	63,7	64,0	63,7	57,8	66,5	66,4	45,6	53,7

Les éprouvettes subissent des cycles d'immersion-séchage. Avant chaque cycle et à la fin de l'essai, les prismes sont conservés dans l'eau jusqu'à ce qu'ils atteignent une masse constante. Les échantillons sont séchés à 60 ± 5% d'humidité pendant 1 jour puis plongés dans des containers contenant 0,8 litre de solution agressive. Après 4 jours d'un cycle, les pH sont ramenés à leurs valeurs initiales pour SL2, SL3 et SL4, et à pH 3 pour SL1, grâce à des ajouts de solutions concentrées d'acides acétique et lactique. A la fin d'un cycle, les prismes sont brossés pour détacher les particules instables.

Les essais comparatifs de durabilité sont réalisés par évaluation de la diminution de volume des échantillons (le volume est mesuré par pesée hydrostatique), de la perte de masse des

échantillons saturés, des pertes de masse par attaque chimique seule et par brossage, de la variation de pH des solutions et de la teneur en calcium des solutions agressives.

Tous ces essais apportent le même résultat au bout de 4 cycles.

Pour les solutions SL1, SL2, SL3, l'ordre croissant de durabilité est le suivant :

Ciment Portland
CEM I sans C₃A < CEM I < Ciments avec ajouts
pouzzolaniques CEM II, II* < Ciments aux laitiers
CEM V < CEM III/A, B ou C

Les meilleures résistances sont obtenues pour les ciments aux laitiers (CEM III/A, B et C) indépendamment des résistances initiales des bétons. Les plus mauvaises performances sont associées aux ciments Portland ordinaires CEM I et I*, le pire étant le ciment sans C₃A : les bétons présentent des pertes de masse 3 fois plus fortes en moyenne que les ciments aux laitiers.

Les travaux de (Gruyaert et al., 2012) confirment les bonnes performances des bétons constitués à partir de laitiers exposés aux acides acétique et lactique. Cet auteur attribue ces bonnes performances à la teneur réduite en portlandite de la matrice de laitier.

Les bétons de ciments à ajouts pouzzolaniques CEM II et aux cendres CEM V présentent des comportements intermédiaires. Les autres additions pouzzolaniques (cendres volantes ou laitiers en proportions moins fortes) sont moins performantes que les ciments aux laitiers seuls. Pour la solution SL4 de pH 5,5, au bout de 2 cycles, les ciments aux laitiers présentent les plus mauvais comportements, puis la tendance s'inverse, pour arriver à la fin des 4 cycles à deux groupes de performances : les meilleurs comportements sont encore obtenus avec les ciments aux laitiers, le ciment portland ordinaire non modifié et le CEM II dont le rapport E/C est le plus faible. Les comportements les moins performants sont encore ceux du CEM I sans C₃A.

4.2.2 Effet de la fumée de silice ou des cendres volantes en addition ou substitution de ciment Portland

De Belie a réalisé une série d'essais de durabilité sur des bétons de ciment Portland ordinaire substitués de cendres volantes ou de fumées de silice (De Belie et al. 1997a). Le processus expérimental était le même que celui décrit dans le paragraphe précédent. Les compositions des bétons et leurs résistances mécaniques à 28 jours sont présentées ci-dessous.

Tableau I-16 : Formulations des bétons utilisés par De Belie et al. 1997a

R	FA1	FA2	FA3		SF1	SF2
Type de ciment	CEM I 42,5 R					
Teneur en ciment (kg/m ³)	375	375	338	300	375	340
Addition	-	CV	CV	CV	FdS	FdS
Teneur en addition (kg/m ³)	0	38	75	113	38	35
% de la teneur en ciment	0	10,1	22,2	37,7	10,1	10,3
% de la teneur en ciment de R	0	10,1	20	30,1	10,1	9,3
E/L	0,39	0,37	0,37	0,38	0,40	0,40
fc ₂₈ (MPa)	63,7	66,8	63,1	51,7	68,1	68,3

Tous ces essais apportent le même résultat au bout de 4 cycles.

Pour SL1 et SL2, les performances des bétons peuvent être classées dans l'ordre croissant suivant :

Béton non substitué < Béton de cendres volantes < Béton de fumée de silice

Pour SL2, les deux bétons SF1 et SF2 ont des comportements identiques, alors que pour SL1, le SF2 – béton pour lequel les fumées de silice sont en substitution – présente le meilleur comportement de tous les bétons tout au long de l'essai.

Pour SL3, le classement est le suivant :

Béton non substitué
Béton de cendres FA3 (fort dosage en cendres, faible dosage en ciment) < Bétons de cendres FA1 et FA2 < Bétons de fumée de silice SF1 (non substitué) < Bétons de fumée de silice SF2 (substitué)

Pour SL4, le classement précédent est globalement respecté, à l'exception du béton non substitué qui présente un comportement intermédiaire, mais les différences sont beaucoup moins nettes.

Ces bons résultats obtenus sur les matériaux contenant des fumées de silice sont contradictoires avec ceux obtenus sur pâtes par les différents auteurs. Cette différence pourrait s'expliquer par un meilleur arrangement granulaire et donc une meilleure compacité des bétons de fumées de silice permettant d'obtenir des propriétés physiques de ces matériaux sensiblement supérieures à ceux des autres bétons. Ces très bonnes propriétés physiques permettraient de compenser la stabilité chimique relativement moins bonne de la matrice cimentaire seule.

L'étude de Bertron (2004) sur les mortiers de ciment CEM V avec des rapports E/L de 0,4 et 0,5 a révélé que ces échantillons ont été les moins résistants en termes de perte de masse et de profondeur dégradée avec les mortiers de ciment Portland en solution agressive composée d'un mélange d'acides organiques des lisiers.

4.2.3 Comparaison entre ciment au laitier et ciment Portland ordinaire

Jiang (2002) a réalisé des essais sur deux ciments portland (CEM I 42,5 R et CEM I 52,5) et un ciment au laitier (CEM III/A 52,5 R contenant 63% de laitier). Les bétons ont été confectionnés avec des rapports E/C de 0,45 et 0,37 et un dosage en ciment de 350 kg/m³.

La solution agressive était constituée d'un mélange d'acides acétique et lactique (30 g/l – 30 g/l) de pH initial 2. Le liquide agressif est renouvelé à chaque cycle. Après chaque cycle, les éprouvettes sont brossées afin de simuler l'abrasion liée à l'activité agricole sur les sols (animaux, nettoyage...).

Les essais de compression réalisés à 28 jours montrent que les bétons réalisés avec le ciment CEM III/A offrent des résistances mécaniques supérieures à celles des bétons de CEM I 52,5, pour des mêmes E/C. Cependant, les caractéristiques chimiques et de finesse du ciment ne sont pas fournies. En outre, on peut s'étonner que le CEM I 52,5 témoin produise des résistances inférieures à celles du CEM I 42,5 R.

Au bout de 36 jours d'immersion, avec un pH initial de 2, la profondeur dégradée n'est qu'au maximum de 0,7 mm, ce qui est très peu. Il semble donc que ce mode d'attaque ne présente pas une cinétique très élevée.

Les différents essais réalisés montrent la même tendance. L'ordre croissant des performances des liants dépend du rapport E/C.

Le béton du CEM III/A présente les meilleures performances en termes de profondeur dégradée pour un rapport E/C de 0,45. Les deux bétons de CEM I ont un comportement équivalent.

Pour le rapport E/C de 0,37, les tendances sont modifiées, le CEM I 42,5 R présentant les meilleurs résultats, suivis du CEM III/A puis du CEM I 52,5. Les cinétiques sont modérées et les pentes des cinétiques de dégradation sont quasi identiques pour les 3 bétons, le plus mauvais résultat du CEM I 52,5 étant lié à des dégradations plus importantes aux courtes échéances.

4.3 Synthèse

Les essais réalisés sur pâtes de ciment, mortiers et bétons ont consisté, pour la grande majorité des travaux, à exposer les matériaux à des solutions d'acides acétique et/ou lactique, i.e. des acides dont les sels de calcium sont solubles à très solubles dans l'eau.

Les travaux des différents auteurs font apparaître les mêmes tendances :

- dans toutes les études, les ciments aux laitiers montrent les meilleurs comportements parmi les ciments ou liants courants. Lorsque les essais sont réalisés sur bétons, certains auteurs constatent que la résistance chimique semble indépendante des résistances initiales mais que les performances augmentent avec le taux de substitution,
- l'apport de fumée de silice n'amène peu ou pas d'amélioration des performances des pâtes de ciment, même si les forts dosages sont un peu plus efficaces. Les performances des bétons contenant des fumées de silice permettent d'obtenir de meilleurs résultats probablement grâce à une optimisation du squelette granulaire,
- à teneur équivalente, les additions pouzzolaniques (cendres volantes avec ou sans laitiers en proportions moins fortes) sont moins performantes que les ciments aux laitiers seuls, à part peut-être le métakaolin,
- les plus mauvais comportements sont obtenus pour les ciments Portland à faible teneur en C_3A ,
- les écarts entre les performances des différents liants s'amenuisent avec l'augmentation du pH des solutions agressives,
- les ciments alumineux permettent d'obtenir des performances supérieures à l'ensemble des ciments et liants courants.

Les paramètres d'estimation de la durabilité sont généralement la perte de masse et la profondeur dégradée.

Certains auteurs grattent ou brossent les échantillons afin de mieux évaluer la perte de masse (en effet toute matière qui se détache de l'échantillon peut être considérée comme matière dégradée) ou de reproduire l'action mécanique des animaux ou du nettoyage. Néanmoins, cette étude ayant pour objectif l'analyse des mécanismes de dégradation, il est nécessaire de préserver la zone dégradée qui sera soumise à différentes analyses physico-chimiques.

Notons que les performances des liants vis-à-vis d'acides aux sels de calcium peu solubles à insolubles (oxalique, citrique, malique, tartrique...) n'ont pas été étudiées à notre connaissance dans la littérature. L'évaluation des performances des liants ordinaires et spéciaux dans des solutions constituées de ces acides ou de mélanges de ces acides fera partie des objectifs de ce travail.

Conclusion

L'objectif de cette partie était d'analyser les mécanismes de dégradations des matrices cimentaires par les acides organiques et d'identifier les liants offrant les meilleures performances dans ces environnements.

Seule l'attaque par des mono-acides organiques aux sels de calcium solubles dans l'eau (acides acétique, propionique, butyrique, lactique...) a été étudiée du point de vue des mécanismes physico-chimiques d'altération. L'ensemble des résultats recensés montre que l'attaque se traduit par la zonation minéralogique et chimique de la matrice cimentaire. La zone dégradée, amorphe, subit une décalcification quasi-totale, et est constituée d'un gel de silice contenant de l'alumine et de l'oxyde de fer. La porosité de la zone est très élevée. Les phases hydratées (portlandite, ettringite, C-S-H...) sont progressivement dissoutes.

La constante de dissociation de l'acide, ou pKa, a été identifiée comme paramètre influençant l'agressivité pour les acides aux sels de calcium solubles. Les phénomènes de complexation sont mentionnés comme ayant une influence secondaire sur les mécanismes et l'intensité des altérations.

Les performances des liants courants et spéciaux dans les acides aux sels de calcium solubles ont été évaluées. Les études montrent que (i) les ciments aux laitiers offrent les meilleurs comportements parmi les ciments ou liants courants, (ii) l'apport de fumée de silice n'amène que peu ou pas d'amélioration des performances des pâtes de ciment (iii) les ciments alumineux permettent d'obtenir des performances supérieures à l'ensemble des ciments et liants courants.

Les attaques par les acides aux sels de calcium peu solubles à insolubles et par les polyacides (acides oxalique, citrique, malique, oxalique) ont été peu ou pas étudiées. L'influence de la précipitation des sels, de leurs propriétés physiques, de la polyacidité sur les mécanismes et l'intensité d'altération par les différents acides n'est donc pas appréhendée. De même, aucun mélange d'acides aux propriétés différentes (en termes de solubilités des sels notamment), plus représentatif des effluents réels tels que les mélasses ou les vinasses n'a été étudié

expérimentalement dans la littérature. Par ailleurs, les performances des liants ciments courants n'ont pas été évaluées dans ces acides.

La présente étude vise à explorer tous ces aspects. Les mécanismes des altérations physico-chimiques des matrices cimentaires par une large palette d'acides organiques aux sels de calcium peu solubles à insolubles seront explorés. L'objectif sera notamment d'identifier l'influence des propriétés chimiques des acides et de leurs sels sur l'agressivité des attaques. Ce travail sera complété par un travail de modélisation visant à étudier d'une part les phénomènes de spéciation en solution (domaines de stabilité des sels et des complexes) sur une large gamme de concentrations en acides et de pH, et d'autre part, la phénoménologie de l'attaque de la matrice cimentaire par ces acides. Des mélanges d'acides aux propriétés chimiques diverses seront également considérés.

Nous étudierons également les comportements de différents liants (ciments alumineux, ciment Portland avec métakaolin, ciments aux laitiers et aux cendres, ciment Portland ordinaire...) exposés à différents acides. Cette étude permettra notamment de compléter la compréhension des mécanismes d'altération par les acides considérés.

Chapitre II : Matériaux et méthodes

Introduction

Les effluents agricoles et agroalimentaires, tels que les jus d'ensilage, les lisiers, les mélasses ou les lactosérums, sont des milieux très agressifs pour les structures agricoles et agroalimentaires en béton (silos de stockage, installations de production ou de traitement...) (O'Donnell et al. 1995a,b, De Belie et al. 1997a,b, Bertron et al. 2005c). Ces effluents, aux compositions complexes et variables, sont responsables d'attaques acides sur les matériaux cimentaires. Ils contiennent une grande variété d'acides organiques (acides acétique, lactique, malique, oxalique, tartrique, citrique etc.) dont les concentrations peuvent atteindre plusieurs centaines de millimoles par litre (Larreur-Cayol et al. 2011). Les acides sont contenus dans les fruits ou les plantes ou bien ils peuvent être les produits du métabolisme des bactéries. Le pH des effluents est compris entre 4 et 8.

Les acides organiques sont des acides faibles (ils se dissocient partiellement dans l'eau) et réagissent avec les phases hydratées (notamment C-S-H et CH) et anhydres de la matrice cimentaire. Ces réactions peuvent aboutir à la formation de sels de calcium, principalement.

L'attaque par les acides organiques dont les sels de calcium sont solubles (acides acétique et autres acides gras volatils, acide lactique) est maintenant bien connue. Elle s'apparente aux attaques des acides forts dont les sels de calcium sont aussi solubles (HNO_3 , HCl) et se traduit par une décalcification quasi-totale de la matrice cimentaire et par la formation d'un gel silico-alumineux, les principales phases cimentaires hydratées et anhydres étant dissoutes au cours de l'attaque (Pavlik 1994b, Bertron et al. 2004a, 2005a,b, 2007, Oueslati 2011). Dans ce cas, le pKa de l'acide semble le facteur prédominant de l'agressivité (Bertron 2005b).

L'attaque par les acides dont les sels de calcium sont peu solubles a été peu explorée, les mécanismes sont mal connus. En outre, le problème est complexe car les acides à considérer ont des caractéristiques physico-chimiques très différentes, leur agressivité pouvant par conséquent être très variable. Chaque acide doit donc dans un premier temps être étudié séparément avant que des mélanges, plus représentatifs des effluents réels, ne soient considérés.

Les objectifs de ce travail sont :

- d'analyser les mécanismes de dégradation des matrices cimentaires par les acides organiques et notamment de mettre en évidence les liens existants entre les propriétés physico-chimiques des acides et de leurs sels et leur agressivité vis-à-vis des matériaux cimentaires,
- d'identifier les paramètres de composition chimique et minéralogique des matrices influençant leur durabilité dans ces environnements.

Dans un premier temps, les mécanismes d'altération de la matrice cimentaire par une large palette d'acides organiques (acides acétique, citrique, oxalique, succinique, tartrique, malique) de caractéristiques physico-chimiques différentes ont été analysés. Des essais d'immersion de pâtes de ciment Portland dans des solutions des acides pris séparément ou mélangés ont été

mis en œuvre. Les mécanismes et les vitesses d'altération ont été analysés afin d'identifier les agressivités relatives des différents acides et de mettre en lumière l'influence des propriétés physiques et chimiques des acides et de leur sel sur la sévérité de l'attaque.

Dans un deuxième temps, la phénoménologie des réactions chimiques dans la solution et dans la matrice cimentaire a été investiguée sur la base d'un travail de modélisation utilisant le logiciel HYTEC (Van der Lee et al 2003). L'objectif a été de compléter la compréhension des mécanismes d'altération par les acides et de vérifier leur reproductibilité sur une large gamme de concentrations et de pH.

Dans un troisième temps, les performances de différents liants vis-à-vis de trois acides (acétique, citrique et oxalique) aux agressivités et mécanismes d'altération significativement différents ont été analysées. Les paramètres de compositions chimique et minéralogique influençant la durabilité de la matrice cimentaire ont été dégagés dans les différents cas et la compréhension des mécanismes d'altération a été complétée.

Dans ce chapitre, les différents liants cimentaires utilisés dans cette étude (ciments ordinaires et spéciaux et différentes additions), leur composition chimique et le mode de fabrication des éprouvettes seront présentés.

Puis, les caractéristiques chimiques des acides organiques utilisés dans l'étude (formules, propriétés chimiques, constantes de dissociation, mono/poly-acidité) et de leurs sels (solubilités, volumes molaires) sont détaillées. Les compositions des différentes solutions agressives mises en œuvre et la méthodologie des essais d'immersion (géométrie, mode de maintien du pH, conditions d'agitation) sont exposées et justifiées.

Les procédures des différents essais réalisés dans cette étude pour l'évaluation des mécanismes physico-chimiques (microsonde électronique et diffraction des rayons X) et des vitesses (pertes de masses et profondeurs dégradées) d'altération seront présentées.

La partie modélisation sera détaillée avec un descriptif du logiciel HYTEC et de la base de données qui a été mise en place et utilisée pour simuler l'attaque chimique des acides organiques sur un ciment ordinaire.

1 Matériaux

1.1 Liste des liants utilisés et compositions chimiques

La durabilité des matrices cimentaires vis-à-vis des acides organiques des effluents a été étudiée sur 9 liants ordinaires et spéciaux.

Les ciments ordinaires suivants ont été étudiés :

- un ciment CEM I 52,5 N (Lafarge, usine de Port La Nouvelle). Ce ciment a été considéré comme le liant de référence de l'étude ;
- deux ciments au laitier : le CEM III/A 52,5 L (Lafarge, usine du Havre) et le CEM III/C 32,5 N (Holcim, usine de Lumbres), contenant respectivement 40 % et 82 % de laitier de haut fourneau ;

- un ciment CEM V/A (S-V) 42,5 N CE PM-ES-CP1 (usine Calcia d’Airvault) contenant 22 % de laitier et 22 % de cendres volantes.

Les ciments CEM III et CEM V sont recommandés pour les environnements agressifs XA1, XA2, XA3 de la norme NF EN 206-1 (norme NF P 15-317 et NF P 15-319). Les classes XA1 (faible agressivité chimique) à XA3 (forte agressivité chimique) permettent de classer les environnements agricoles et industriels soumis aux attaques chimiques.

En outre, des liants constitués à partir de ciment CEM I partiellement substitué de métakaolin ont été testés. Trois taux de substitution ont été expérimentés : 10, 20 et 30 %, les dosages usuels étant compris entre 5 et 25 %.

Le métakaolin est une addition pouzzolanique obtenue par calcination d’argile kaolinique. Il est de plus en plus utilisé dans l’industrie du béton afin de réduire les émissions en CO₂. Il permet en outre de diminuer les efflorescences ou d’éclaircir les parements. Récemment normalisé en France, le métakaolin fait l’objet de travaux dans le cadre de son introduction dans l’annexe nationale de la norme béton NF EN 206-1 pour les additions minérales. Sa réaction pouzzolanique rapide et sa concentration élevée en alumine le rend intéressant pour cette étude sur les attaques acides.

Enfin, un ciment spécial, le ciment alumineux fondu CAC (Ciment fondu® de Kerneos), a été testé. Les ciments alumineux sont censés offrir une bonne résistance aux attaques acides à pH > 4. Le CAC est notamment recommandé par son fabricant pour la fabrication des sols d’industries chimiques et agro-alimentaires, le garnissage de cuves et les bassins de décantation. Le taux d’alumine de ce ciment alumineux avoisine les 40 %.

Le tableau II-1 présente la composition chimique en oxydes des différents liants.

Tableau II-1 : Compositions chimiques des ciments et additions utilisés

	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	p.a.f
CEM I 52,5 N	66,8	20,8	4,9	2,9	1,4	2,7	0,3	0,1	0,6	Tr.	2,1
Métakaolin	1,1	67,1	26,8	2,6	0,1	n.d	1,4	Tr.	n.d	Tr.	0,8
CEM I + 10% MK	60,2	25,4	7,1	2,9	1,3	2,4	0,4	0,1	0,5	Tr.	2,0
CEM I + 20% MK	53,7	30,1	9,3	2,8	1,1	2,2	0,5	Tr.	0,5	Tr.	1,8
CEM I + 30% MK	47,0	34,7	11,5	2,8	1,0	1,9	0,6	Tr.	0,4	Tr.	1,4
CEM III/A 32,5 R	56,2	26,2	7,2	1,4	3,6	2,6	0,3	0,2	0,3	0,1	1,3
CEM III/C 32,5 N	46,2	32,2	9,3	0,9	6,0	1,6	n.a.	0,5	0,5	n.d	1,8
CEM V/A 42,5 N	46,4	30,0	11,2	3,6	2,8	2,8	0,6	0,2	1,2	0,1	2,1
CAC	37,3	4,5	39,3	15,3	1,0	0,3	3,0	0,1	0,2	n,d	n.d

p.a.f = perte au feu ; n.d.: non-disponible ; Tr. : traces.

1.2 Formulation et fabrication des pâtes de ciment

Les pâtes de ciment ont été réalisées avec un rapport $E/C = 0,27$ afin de leur conférer une bonne compacité en évitant la ségrégation. De plus, ceci nous permettra de comparer nos résultats avec ceux d'études précédentes menées avec ce même rapport E/C .

Deux géométries d'éprouvettes ont été utilisées :

- éprouvettes cylindriques pour les essais au cours desquels les modifications minéralogiques et chimiques de la matrice cimentaire étaient analysées ;
- éprouvettes cubiques pour les essais au cours desquels la solution était analysée (afin de maîtriser l'aire du front d'altération et d'exprimer rigoureusement les relargages de cations en fonction de la surface de matériau exposé).

Les éprouvettes cylindriques étaient coulées dans des moules cylindriques ($h = 75 \text{ mm}$, $\Phi = 25 \text{ mm}$) en PVC (figure II.1). Les éprouvettes cubiques étaient coulées dans des moules $4*4*16 \text{ cm}^3$.

Le coulage était réalisé en trois couches successives, chaque couche étant mise en place à la table vibrante pour favoriser l'évacuation des bulles d'air, puis piquée pour favoriser l'adhérence avec la couche supérieure.



Figure II-1 : Moule en PVC

Les éprouvettes ont été démoulées vingt-quatre heures après le coulage. Durant cet intervalle, les moules ont été maintenus en chambre de conservation (température : 20°C , humidité relative : 95 %). Les éprouvettes ont ensuite été conservées 27 jours dans l'eau à une température de 20°C .

Au terme de ces 28 jours de mûrissement, les éprouvettes $4*4*16$ étaient sciées afin d'obtenir des cubes de dimension $4*4*4 \text{ cm}^3$. Puis, les éprouvettes étaient soumises aux différents essais.

1.2 Caractéristiques chimiques des acides considérés et de leurs sels

Six acides ont été considérés dans cette étude : les acides acétique, citrique, oxalique, succinique, tartrique et malique. L'acide acétique, dont l'action sur la matrice cimentaire est maintenant bien connue, sera considéré comme l'acide de référence.

Dans ce qui suit, les formules chimiques et semi-développées et les constantes de dissociation des acides sont fournies ainsi que les diagrammes de prédominance des différentes formes acides en fonction du pH.

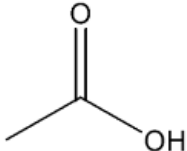
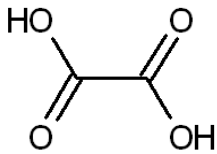
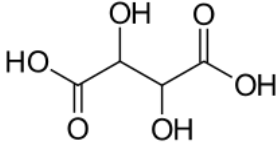
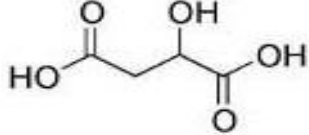
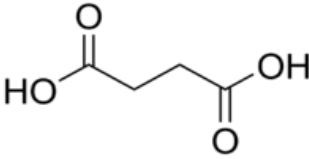
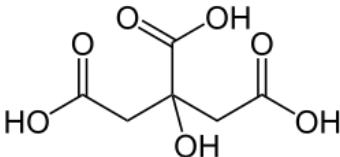
Les données de solubilité, de densité et de volume molaire des sels de calcium des différents acides sont également listées.

1.2.1 Formules chimiques et semi-développées et constantes de dissociation

Le tableau II-2 donne les formules chimiques et semi-développées (faisant apparaître les groupements –COOH) des différents acides et précise leur caractère mono ou polyacide.

L'acide acétique est un monoacide. Les acides oxalique, tartrique, malique et succinique sont des biacides. L'acide citrique est un triacide.

Tableau II-2 : Formules chimiques des acides organiques utilisés

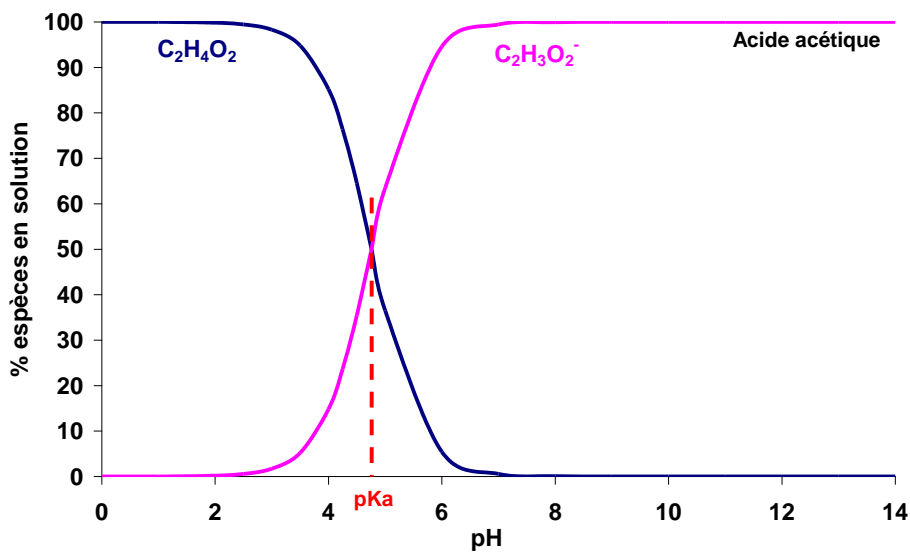
Acide	Formule chimique	Polyacidité	Formule semi-développée
Acétique	CH ₃ -COOH	Monoacide	
Oxalique	HOOC-COOH	Biacide	
Tartrique	HOOC-CHOH-CHOH-COOH	Biacide	
Malique	HOOC-CH ₂ -CHOH-COOH	Biacide	
Succinique	HOOC-CH ₂ -CH ₂ -COOH	Biacide	
Citrique	HOOC-CH ₂ -C(OH)(COOH)-CH ₂ -COOH	Triacide	

Le tableau II-3 donne les valeurs des constantes de dissociation ou pKa des différents acides et les formules chimiques des différentes formes acides.

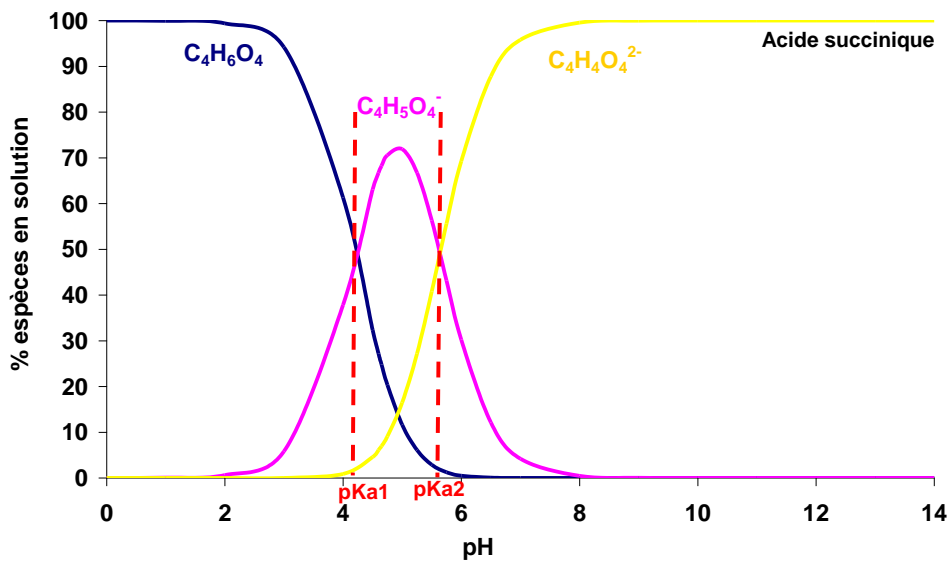
Tableau II-3 : Constantes de dissociation des différents acides

Acides	Acétique	Succinique	Malique	Tartrique	Oxalique	Citrique
Formule	$C_2H_4O_2$	$C_4H_6O_4 / C_4H_5O_4^-$	$C_4H_6O_5 / C_4H_5O_5^-$	$C_4H_6O_6 / C_4H_5O_6^-$	$C_2H_2O_4 / C_2HO_4^-$	$C_6H_8O_7 / C_6H_7O_7^- / C_6H_6O_7^{2-}$
pKa (25 °C)	4,76	4,16 / 5,61	3,46/5,10	3,04/4,37	1,23 / 4,19	3,14 / 4,77 / 6,39

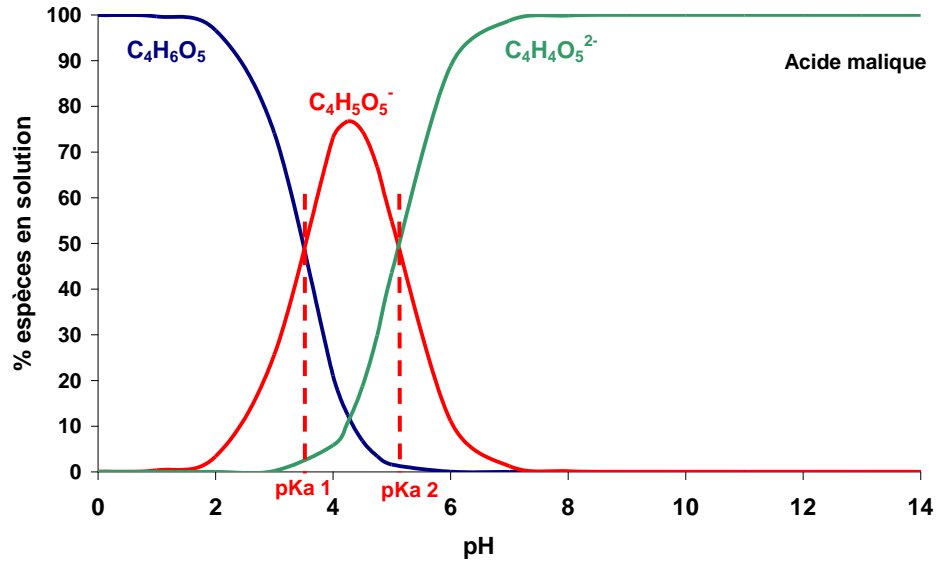
Les espèces prédominantes en solution dépendent de la valeur relative du pH et des pKa comme représenté dans les figures II-2 a) à f) pour les différents acides étudiés.



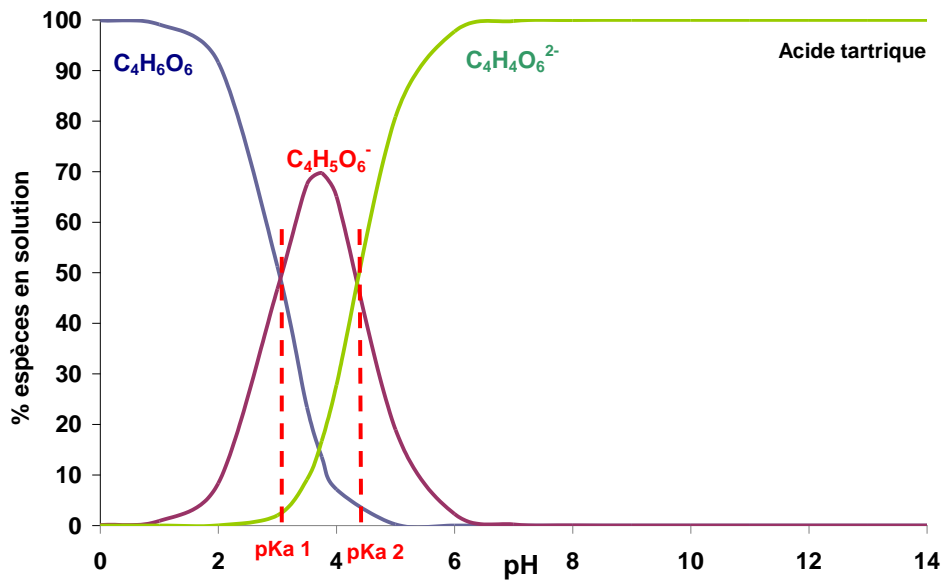
a)



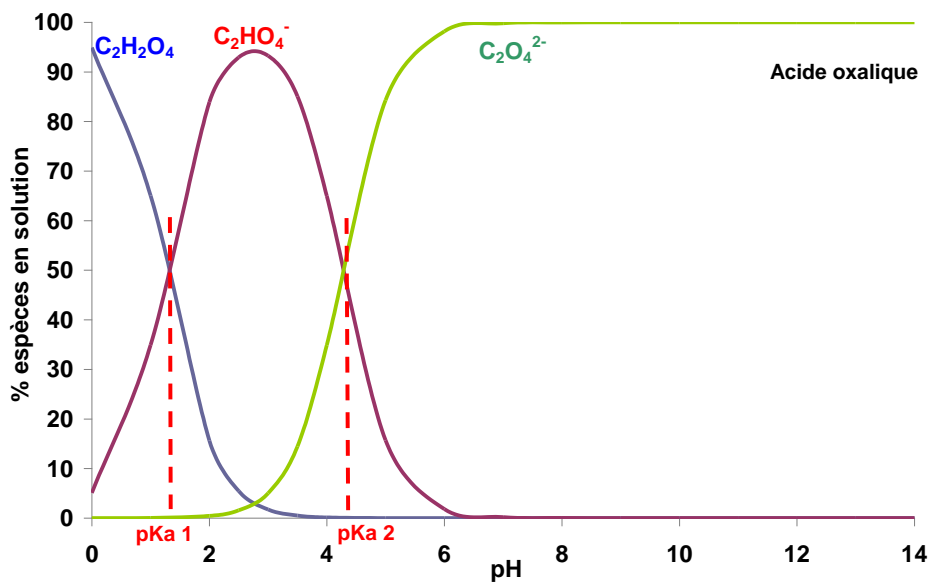
b)



c)



d)



e)

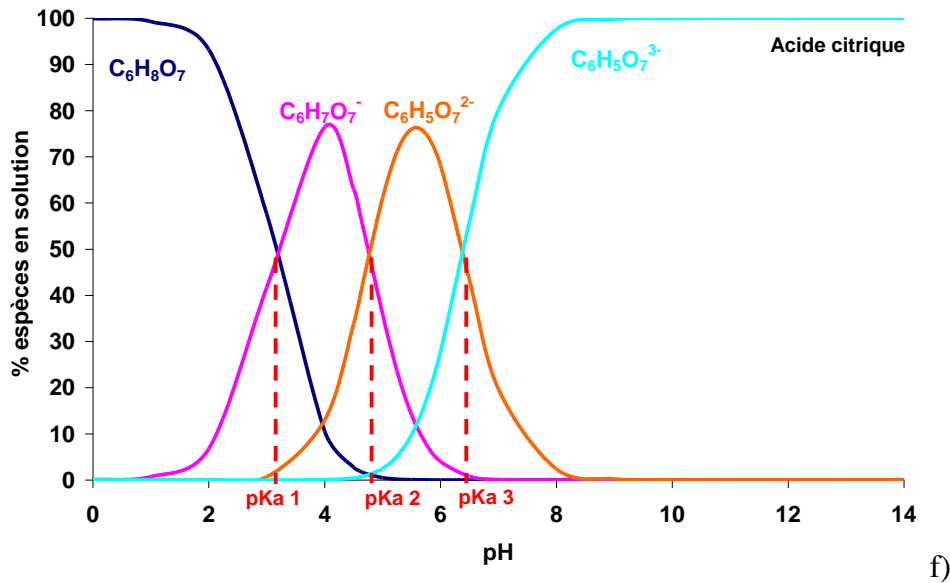


Figure II-2 : Répartition des espèces prédominantes en fonction du pH, cas des acides a) acétique, b) succinique, c) malique, d) tartrique, e) oxalique et f) citrique

Le pH initial des solutions des acides acétique, succinique, tartrique, malique et citrique est de 4 alors que les solutions d'acide oxalique ont un pH initial de 0,85 (voir paragraphe 1.2 de ce chapitre). Les graphes de prédominance montrent que :

- le monoacide acétique à pH 4 n'est dissocié qu'à 20 %, le pKa de cet acide (4,76) étant sensiblement inférieur au pH de consigne de la solution. La forme majoritaire est la forme non dissociée $C_2H_4O_2$;
- la solution d'acide succinique (biacide) a un pH légèrement inférieur au premier pKa (4,16) de l'acide, la forme non dissociée $C_4H_6O_4$ et la première base conjuguée $C_4H_5O_4^-$ sont donc présentes à 60 et 40 % respectivement ;
- les solutions des biacides tartrique et malique ont des pH compris entre les deux pKa de ces acides. Les formes prédominantes en solutions sont donc les premières bases conjuguées (issues de la première dissociation de chacun de ces acides) ;
- la solution d'acide oxalique à pH 0,85 (sans ajout de soude pour éviter la précipitation d'oxalate de sodium) présente une faible dissociation de l'acide ;
- la solution d'acide citrique à pH 4 est constituée majoritairement de la première base conjuguée.

La libération d'ions hydroxyle par la matrice cimentaire au cours de l'attaque provoquera la dissociation des acides et le déplacement vers la droite de ces diagrammes.

1.2.2 Caractéristiques chimiques et physiques des sels de calcium

Les sels de calcium susceptibles de se former lors de l'attaque des matrices cimentaires par les acides organiques sont issus des réactions entre les cations Ca^{2+} libérés par la dissolution des hydrates et des anhydres de la matrice cimentaire, et les anions (bases conjuguées) des acides organiques. Le tableau II-4 présente les solubilités de différents sels de calcium formés à partir des acides étudiés.

Tableau II-4 : Solubilités des sels de calcium des acides organiques de l'étude (Seidell 1919, Weast et al. 1986, Lide 1991, Streit et al. 1998)

Acides	Formule du sel de calcium	Solubilité eau froide (g/100cm ³)	Solubilité eau chaude (g/100cm ³)
Acétique	Ca(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ /	37,4/	29,7/
	Ca(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ .H ₂ O/	43,6 (0°C)/	34,3(100°C)/
	Ca(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ .2H ₂ O	34,7 (20°C)	33,5 (80°C)
Malique	CaC ₄ H ₄ O ₅ .3H ₂ O/	0,321 /	0,451 /
	CaC ₄ H ₄ O ₅ .2H ₂ O	0,821 (0°C)	1,224 (37,5°C)
Succinique	CaC ₄ H ₆ O ₄ .3H ₂ O	0,193 (0°C)	0,89 (30°C)
Citrique	Ca ₃ (C ₆ H ₅ O ₇) ₂ .4H ₂ O	0,085 (18°C)	0,096 (23°C)
Tartrique	(d) CaC ₄ H ₄ O ₆ .4H ₂ O/	0,0266(0°C)/	0,0689 (87,5°C)/
	(dl) CaC ₄ H ₄ O ₆ .4H ₂ O/	0,0032 (0°C)/	0,00078(87,5°C)/
	(Meso) CaC ₄ H ₄ O ₆ .3H ₂ O	I	0,16 (100°C)
Oxalique	CaC ₂ O ₄ /	0,00067(18°C)/	0,0014 (95°C)/
	CaC ₂ O ₄ .H ₂ O/	0,00066*	0,00072*/
	CaC ₂ O ₄ .2H ₂ O/	0,0011*	0,0014*/
	CaC ₂ O ₄ .3H ₂ O	0,0013* (25°C)	0,0018* (40°C)

i : insoluble ; nd : donnée non disponible ; * : données calculées à partir de Streit et al. (1998)

Les sels se forment à partir des formes anioniques les plus dissociées (sans fonction acide résiduelle).

Les sels de calcium de l'acide acétique ont des solubilités élevées. Il est très peu probable que ces sels se forment en solution. Les citrate, oxalate et tartrate de calcium sont très faiblement solubles à insolubles, ces sels se formeront donc probablement au cours de l'attaque des matrices cimentaires par ces acides. La formation des sels de succinate et de malate de calcium est moins facilement prévisible, leur solubilité étant intermédiaire.

Il existe plusieurs formes de sels de calcium pour un même acide. C'est la forme thermodynamiquement la plus stable qui sera formée en cas d'interaction acide-matrice cimentaire. Pour l'acide oxalique en particulier, quatre formes sont recensées dans la littérature : les oxalates de calcium anhydre, mono-, bi- et tri-hydratés. La forme anhydre CaC₂O₄, bien que mentionnée dans certains ouvrages (Seidell 1919, Shippey 1980) n'a pas été observée dans les études expérimentales à température ambiante, à notre connaissance. La formation d'oxalate de calcium anhydre ne se fait que pour des températures supérieures à 161°C (Frost et al. 2004). Il est probable que cette désignation corresponde en fait à un abus de langage et qu'elle soit utilisée pour désigner indistinctement les différentes formes hydratées du sel (mono-hydrate le plus souvent). La forme thermodynamiquement la plus stable est la forme mono-hydratée CaC₂O₄.H₂O (whewellite). La forme di-hydratée CaC₂O₄.2H₂O (weddelite) est moins stable mais elle peut être observée dans certains cas (Del Monte et Sabbioni 1983), elle a notamment été détectée dans cette étude, lors de l'attaque par les mélanges d'acides oxalique et acétique (voir Chapitre III, paragraphe 2.4.8). Elle se transforme facilement en la forme mono-hydratée (Hernanz et al. 2007). La forme tri-hydratée CaC₂O₄.3H₂O (caoxite), mentionnée dans l'étude de Streit et al. (1998), est très peu stable et se transforme très facilement en di- ou mono-hydrate (Echigo et al. 2005, Tomazic et Nancollas. 1979).

Le tableau II-5 présente les données de masse volumique et volume molaire de certains sels de calcium des acides considérés dans cette étude.

Tableau II-5 : Masse volumique et volume molaire des sels de calcium
(Karipides et Reed 1980, Lange 1985, Walsdorf et al. 1989, Kok et Khan 1994, Matthew et al. 1994, Zabozlaev et al. 2007)

Sel de calcium	Masse volumique [kg/m ³]	Volume molaire [cm ³ /mol]
Ca-(Acétate) ₂	1500	105,4
Ca ₃ -(Citrate) ₂ ·4H ₂ O	1100	518,4
Ca-(Oxalate):H ₂ O	2260	66,4
Ca-(Succinate):H ₂ O	1818	95,8
Ca-(Succinate):3H ₂ O	1817	116,7
Ca-(Malate):3H ₂ O	1767	128
Ca-(Tartrate):4H ₂ O	1817	143,1

Le citrate de calcium a un volume molaire beaucoup plus élevé que les autres sels de calcium alors que l'oxalate de calcium monohydraté est celui qui possède le volume molaire le plus faible.

1.2.3 Solutions acides agressives et conditions opératoires d'immersion

1.2.3.1 Concentration, composition et pH des solutions acides

Les solutions agressives ont été constituées à partir de chacun des acides pris séparément ou mélangés. Les tableaux II-6 et II-7 donnent les compositions et pH des solutions agressives de l'étude, pour les acides pris séparément et pour les mélanges d'acides, respectivement. Deux solutions constituées du mélange des acides acétique et oxalique d'une part, et acétique, oxalique et citrique d'autre part, ont été considérées.

Tableau II-6 : Composition et pH des solutions agressives constituées à partir des acides seuls

Acides		Acétique	Succinique	Malique	Tartrique	Citrique	Oxalique
Conc. (mol/L)	acide	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28
	NaOH	0,060	0,145	0,275	0,415	0,330	0,000
pH		4	4	4	4	4	0,85

Tableau II-7 : Composition et pH des solutions agressives constituées à partir des mélanges d'acides

Acides	Acétique/Oxalique (Mélange AO)	Acétique/Citrique/Oxalique (Mélange ACO)
Proportions	2/3-1/3	1/3-1/3-1/3
Conc. en acides (mol/L)	0,28 (0,186/0,093)	0,28 (0,093/0,093/0,093)
Conc. en NaOH (mol/L)	0	0
pH	1,2	1,3

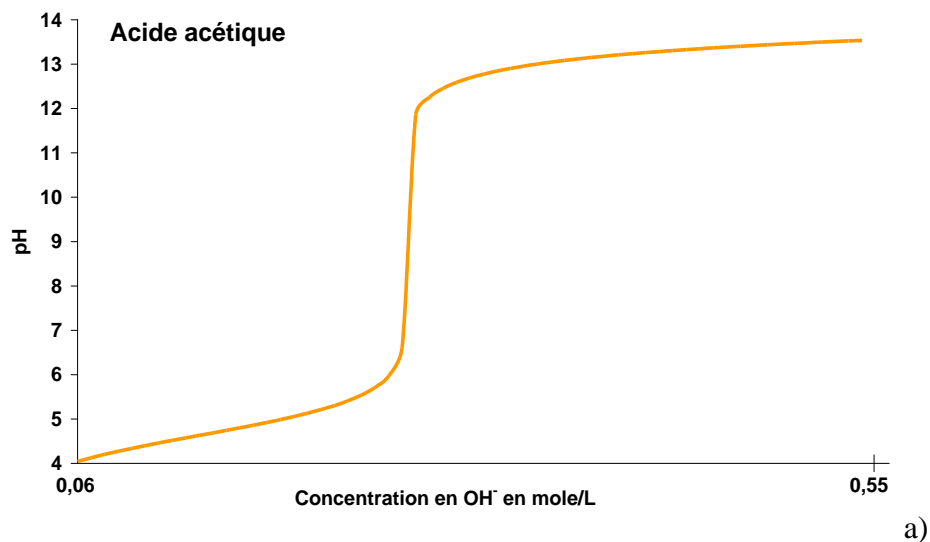
La concentration totale en acide pour chaque solution a été prise égale à 0,28 M car, d'une part, il s'agit de la plus forte concentration en acides recensée dans les effluents (voir Chapitre I, paragraphe 3.3) et, d'autre part, des études précédentes ayant été réalisées avec cette concentration (Bertron 2004, Bertron et al. 2005a, b, c, 2007), ce choix facilitera la comparaison des résultats.

Dans ces conditions de concentration, le pH initial des solutions était compris entre 0,9 et 2,66 pour les différents acides et mélanges (tableau II-6).

Le pH des solutions a été ajusté à 4 car il s'agit du pH le plus bas rencontré dans les effluents (voir Chapitre I, paragraphe 3.3). Pour cela, de l'hydroxyde de sodium NaOH a été ajouté aux solutions pour ramener le pH à la valeur consigne.

Pour les solutions constituées à partir d'acide oxalique, l'ajout de base forte n'a pu être réalisé car l'anion oxalate est très réactif et réagit avec l'ensemble des cations des bases fortes commercialisées et précipite sous forme de sels. Ces réactions peuvent perturber l'analyse des mécanismes de dégradation. Les solutions ont donc été maintenues à leur pH initial.

La figure II-3 montre quelques courbes de titrages des solutions acides utilisées dans l'étude. Dans tous les cas, au pH initial de la solution (pH de 4 pour tous les acides sauf l'acide oxalique où le pH était de 0,85), celle-ci se trouve dans la zone tampon de l'acide, zone sur laquelle le pH varie peu avec l'ajout de soude. Ceci explique les concentrations relativement élevées en hydroxyde de sodium pour les différentes solutions (tableau II-6).



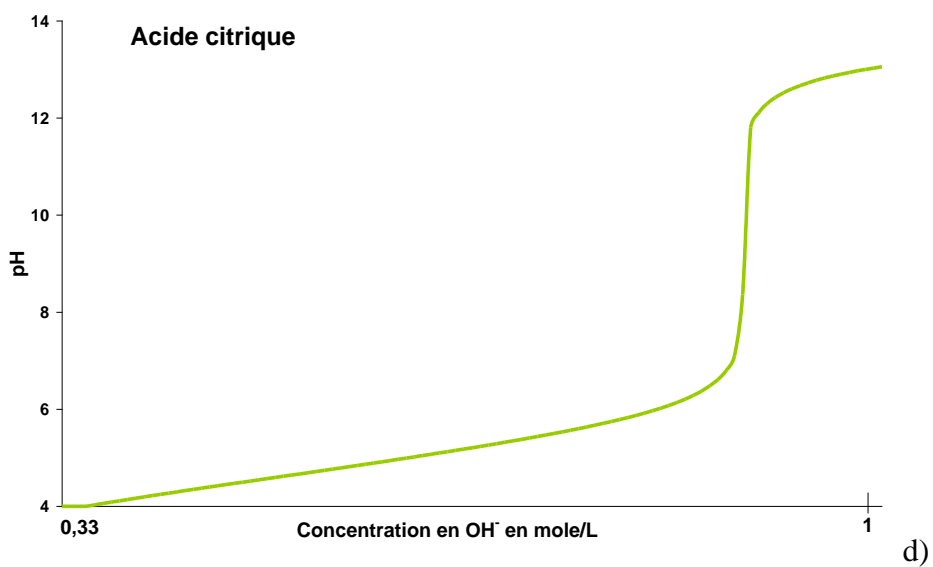
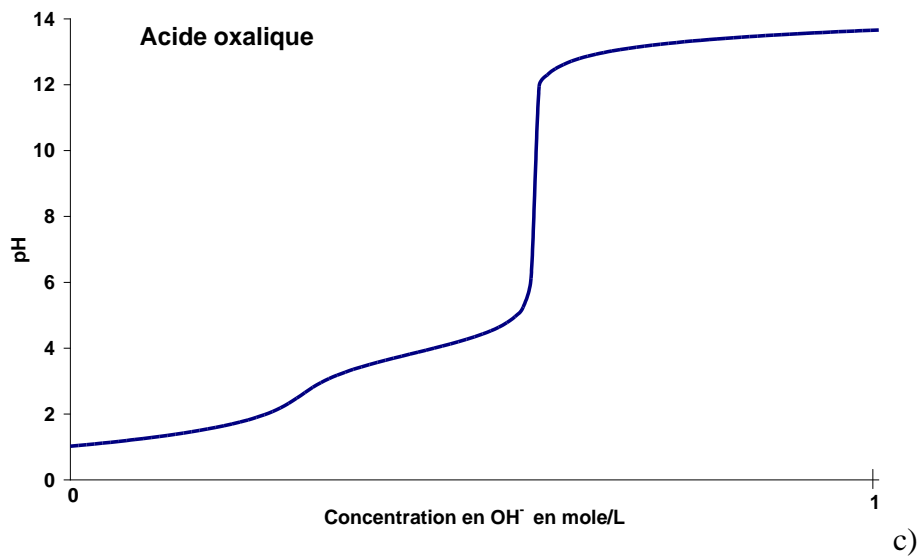
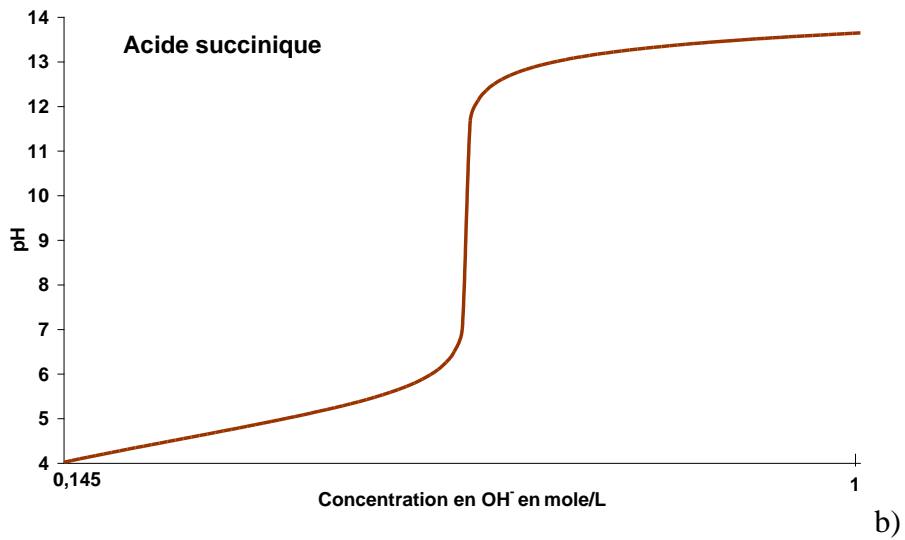


Figure II-3: Courbe de titrage des solutions des acides a) acétique b) succinique c) oxalique d) citrique à 0,28 M

1.2.3.2 Conditions d'exposition

1.2.3.2. Essais de caractérisation des modifications minéralogiques et chimiques de la matrice

Les échantillons cylindriques de pâte de ciment, destinés à la caractérisation des modifications minéralogiques et chimiques de la matrice cimentaire, ont été immergés dans les solutions acides (pris séparément ou mélangés – voir tableau II-6 et II-7) avec un rapport volumique solide/liquide de 1/17 (8 échantillons cylindriques de dimensions $h = 75$ mm, $\Phi = 25$ mm plongés dans 5 L de solution agressive) et un rapport surface des échantillons/volume de liquide de $102 \text{ cm}^2/\text{L}$.

Les essais ont été réalisés sans agitation car il s'agit des conditions hydrauliques les plus représentatives des silos de stockage des effluents.

Le pH a été maintenu par renouvellement total des solutions dès que le pH de l'une d'entre elles atteignait la valeur de 4,5. Au moment du renouvellement des solutions les éprouvettes de pâte de ciment étaient retirées des bacs.

L'impact de ces choix expérimentaux (pas d'agitation, maintien du pH par renouvellement des solutions) sur les vitesses d'altération et sur les mécanismes est investigué au paragraphe 4 de ce chapitre.

1.2.3.2. Essais de caractérisation des relargages en solution

Les échantillons cubiques de dimensions $4*4*4 \text{ cm}^3$, destinés à la quantification des relargages de cations cimentaires en solution, ont été immergés sans agitation dans des solutions des acides acétique, citrique et oxalique (0,28 M) pris séparément.

Les échantillons étaient enduits de résine (résine époxy Resoltech 3030, stable en milieu acide) sur 4 faces, laissant 2 faces opposées libres pour l'attaque acide. Cette opération avait pour but de garder constante l'aire des fronts d'altération (contrairement au cas d'un cylindre). Chaque échantillon de pâte, de surface d'échange 32 cm^2 , était immergé dans 314 ml de solution acide. Le rapport surface de l'échantillon/volume de solution était ainsi de $102 \text{ cm}^2/\text{L}$ (identique à celui des essais réalisés avec les échantillons cylindriques).

Quand le pH de la solution atteignait la valeur de 4,5, dans l'une des trois solutions acide, les trois solutions étaient renouvelées.

A chaque changement de solution, les échantillons de pâtes étaient retirés des solutions et celles-ci étaient homogénéisées par agitation au moyen d'un barreau magnétique puis un échantillon de la solution acide était récupéré puis filtré à $0,45 \mu\text{m}$ et les cations majeurs de la pâte de ciment étaient dosés (voir paragraphe 2.1.4).

2 Essais réalisés

Deux grandes familles d'essais ont été réalisées au cours de cette étude :

- des essais de caractérisation physico-chimique des matériaux et des solutions agressives pour l'analyse des mécanismes d'altération par les acides (porosimétrie, microanalyse par sonde de Castaing, diffractométrie de rayons X, analyse de cations en solutions par ICP-AES) ;
- des essais de quantification des vitesses d'altération des matrices cimentaires (pertes de masses et profondeurs altérées).

Les protocoles des essais sont explicités ci-après.

2.1 Caractérisation physico-chimique des matériaux et solutions agressives

2.1.1 Porosimétrie

Les essais de porosimétrie mercure sur les échantillons de pâtes des différents liants ont été réalisés selon la méthodologie décrite dans le document AFPC AFREM « Méthodes recommandées pour la mesure des grandeurs associées à la durabilité » de 1997.

Tous les échantillons ont été séchés à l'étuve à 105°C pendant 24 heures. L'analyse a été réalisée sur des pâtes de ciment saines au terme des 28 jours de mûrissement.

2.1.2 Analyses chimiques par microsonde électronique

2.1.2.1 Matériel et précision analytique

L'appareil utilisé est un CAMECA SX 50 (Service d'Analyse par Microsonde Electronique, Laboratoire Matériaux et Transferts en Géologie, Observatoire Midi-Pyrénées à Toulouse). La tension d'accélération était de 15 kV et le courant de 10 nA.

La focalisation du faisceau d'électron a été choisie de manière à ce que le volume sondé au cours de chaque analyse soit d'environ $2 \times 2 \times 2 \mu\text{m}^3$.

Les éléments suivants ont été analysés : Ca, Si, Al, Fe, Mg, S, K et Na, Ti, et Mn avec une sensibilité de l'ordre de 100 ppm.

La calibration des mesures a été réalisée sur des matériaux étalons naturels et synthétiques avant chaque série d'analyses. Ces étalons sont listés au tableau II-8 avec les intervalles de confiance sur le pourcentage massique de chaque élément analysé et les limites de détection correspondantes. Ces intervalles de confiance et ces limites ont été calculés à partir des résultats d'analyses de 200 points d'un échantillon témoin de pâte de ciment Portland hydraté. Les données fournies sont donc relatives aux proportions usuelles des différents minéraux considérés dans les ciments.

Tableau II-8 : Témoins d'étalonnage, intervalles de confiance et limites de détection pour chacun des éléments analysés à la microsonde électronique pour une pâte de ciment hydratée

Eléments	Témoins	Intervalles de confiance	Limites de détection
Ca	Wollastonite	± 0,40 %	0,07 %
Si	Wollastonite	± 0,16 %	0,04 %
Al	Corindon	± 0,08 %	0,05 %
Fe	Hématite	± 0,15 %	0,18 %
Mg	Périclase	± 0,07 %	0,05 %
S	Stronstianite	± 0,11 %	0,05 %
Na	Albite	± 0,06 %	0,06 %
K	Sanidine	± 0,05 %	0,04 %
Ti	Perovskite	± 0,06 %	0,07 %

2.1.2.2 Préparation des échantillons et réalisation des analyses

Les échantillons de pâtes de ciment sont retirés de la solution agressive et leur surface nettoyée délicatement à l'eau pour en éliminer d'éventuelles particules instables (sels ou morceaux de matrice cimentaire altérés). Des tranches d'épaisseur 1 cm environ sont prélevées par sciage perpendiculaire à l'axe du cylindre. La tranche (ou une portion de cette tranche) est déposée dans un moule, face plane en fond de moule, puis maintenue en position dans de la résine (résine époxy Mecapex MA2 de Presi). La résine utilisée, très visqueuse, ne pénètre pas dans la porosité de l'échantillon de pâte. Après le durcissement de la résine, l'échantillon est poli à sec sous air comprimé à l'aide de disques d'abrasion et de polissage enduits de carbure de silicium dont le grain est progressivement réduit (ESCIL, références P800-22µm, P1200-15µm et P4000-5µm). Le temps de polissage est d'environ 2 minutes par disque. Les sections polies sont ensuite recouvertes d'un film de carbone par métallisation permettant la conduction des électrons.

2.1.2.2 Réalisation des analyses et expression des résultats

Les analyses ont été réalisées de manière à obtenir des profils de composition chimique des échantillons en fonction de la distance par rapport à la surface en contact avec la solution agressive. Les points d'analyses étaient choisis avec précaution afin d'éviter les anhydres résiduels et de n'explorer que la pâte hydratée.

Les analyses chimiques à la microsonde fournissent les concentrations de chaque élément sous la forme d'un pourcentage massique. Dans le cas des matériaux cimentaires, ils sont exprimés conventionnellement sous la forme de pourcentages massiques des oxydes associés.

Les résultats d'analyse à la microsonde sont obtenus en pourcentages relatifs d'oxydes. La somme des pourcentages d'oxydes est de l'ordre de 70 à 75 % pour la pâte hydratée (donc inférieure à 100 %) du fait des éléments non comptabilisés lors de l'analyse (Bertron et al. 2009) :

- hydrogène sous forme d'eau liée dans les hydrates Ca(OH)_2 , C-S-H, etc. : environ 20 à 25 % du total d'oxyde,

- carbone sous forme de CO_2 , métaux lourds, phosphore de P_2O_5 , etc. : quelques pourcents.

2.1.3 Analyses par diffraction des rayons X

Les analyses ont été menées sur un appareil SIEMENS D5000 équipé d'une anticathode au cobalt. La tension était de 40 kV et le courant de 30 mA.

Les analyses minéralogiques ont été réalisées sur des poudres broyées jusqu'à 80 μm ou sur les échantillons cylindriques.

Dans le cas des monolithes cylindriques de pâtes de ciment, les analyses ont été menées sur les faces planes des cylindres à différentes profondeurs par rapport à la surface extérieure, les surfaces d'analyses étant obtenues par abrasions successives. Le profil de composition minéralogique de l'échantillon était ainsi obtenu.

Pour chaque échantillon, la partie altérée selon la direction radiale des échantillons était retirée, pour ne garder que la partie altérée selon la direction axiale. La première analyse était menée sur la face externe, qui était ensuite abrasée sur une épaisseur de quelques dizaines de micromètres. 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 poudres issues du prélèvement des sels en surface des échantillons dégradés ont été séchées 48 heures à des températures d'environ 50°C pour éviter de les déshydrater, puis broyées jusqu'à 80 micromètres avant d'être analysées.

La figure II-4 montre la préparation des échantillons monolithiques de pâtes pour l'analyse par DRX.

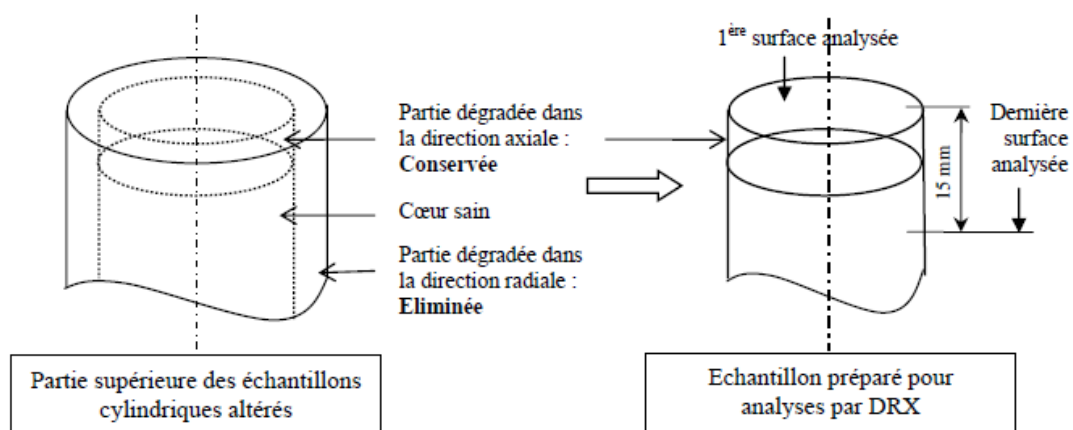


Figure II-4: Préparation des échantillons monolithiques pour l'analyse par DRX (Bertron 2004)

2.1.4 Analyse chimique des solutions agressives

Les concentrations en cations des solutions agressives ont été déterminées par spectrométrie d'émission atomique dont la source est constituée par un plasma d'argon produit par couplage inductif (ICP-AES). L'appareil est un Perkin Elmer Optima 7000.

Les éléments dosés en solution étaient le calcium, l'aluminium, le fer et le potassium.

Toutes les valeurs de concentrations sont données avec un écart type relatif de 2%.

2.1.5 Mesure des performances des liants

Les vitesses d'altération des liants ont été évaluées par mesure des profondeurs dégradées et des variations de masse des échantillons.

2.1.5.1 Mesure des profondeurs dégradées

Pour quantifier les profondeurs dégradées des pâtes de ciment Portland, les échantillons ont été sciés perpendiculairement à leur axe et de la phénolphtaléine a été pulvérisée sur les sections planes des échantillons. La limite où se produit le virage coloré de la phénolphtaléine est considérée comme indiquant la profondeur dégradée. Les échantillons ont été scannés 24 heures après la pulvérisation de phénolphtaléine et les images recueillies ont été traitées à l'aide du logiciel GIMP. Les profondeurs dégradées ont été obtenues par différence entre le rayon initial de l'éprouvette (12,5 mm) et le rayon de la zone saine. Les résultats fournis dans cette étude sont les moyennes de mesures réalisées, pour chaque échéance et chaque expérience, sur deux échantillons scannés.

La couleur violette de la phénolphtaléine est caractéristique d'un pH supérieur à 9,5. Néanmoins la zone violette n'est pas exempte de modifications chimiques (Pavlik 1994b, Bertron et al. 2007). Une légère baisse de la quantité de calcium liée à la dissolution de la portlandite ainsi qu'un enrichissement en sulfate ont été observés dans la partie périphérique de la zone violette. Néanmoins, dans le cas des attaques acides, ces modifications restent mineures comparées à celles observées dans la zone dite dégradée. En outre, dans le cas des attaques acides à pH 4 et inférieur, l'épaisseur de cette zone est très faible comparativement à l'épaisseur de la zone dégradée (Bertron et al. 2005a).

2.1.5.2 Mesure des variations de masse

Pour chaque expérience, la mesure des variations de masses a été réalisée sur deux échantillons identifiés à cet effet. Ces échantillons sont préalablement essuyés avec un chiffon humide puis laissés 5 minutes à l'air libre. La balance utilisée était de précision 0,001 g.

2.2 Influence des conditions expérimentales (agitation et mode de maintien du pH)

Dans ce travail, il a été choisi de ne pas agiter les solutions agressives afin de simuler les conditions hydrauliques des ouvrages de stockage des effluents. Par ailleurs, le pH des solutions agressives a été maintenu par renouvellement régulier des solutions. Afin d'évaluer l'impact des conditions expérimentales sur les vitesses et mécanismes d'altération, une étude comparative a été réalisée.

2.2.1 Matériaux et méthodes

Des échantillons cylindriques de pâtes de CEM I ont été immergés dans des solutions d'acide acétique (0,28 M, pH = 4) pendant 2 mois. L'acide acétique est un acide dont les mécanismes

de dégradation sur les matrices cimentaires sont déjà bien connus (Pavlik 1994b, Bertron 2005b, Oueslati et Duchesne 2012).



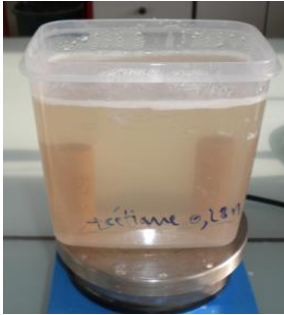
Les conditions opératoires suivantes ont été explorées :

- 1) Pas d'agitation et maintien du pH par renouvellement total de la solution dès que le pH atteignait 4,5 ;
- 2) Pas d'agitation et maintien du pH par ajout d'acide acétique concentré dès que le pH atteignait 4,5. Les échantillons étaient ôtés de la solution pendant l'ajout d'acide ;
- 3) Agitation de la solution et maintien du pH par renouvellement total de la solution dès que le pH atteignait 4,5. L'agitation était réalisée grâce à un barreau aimanté (700 tr/min).

Nota : Dans le cas de l'expérience 2), les cations libérés par la pâte de ciment s'accumulaient en solution.

Le tableau II-9 résume les conditions opératoires pour les trois expériences et montre l'aspect des solutions au cours de chacune des trois expériences. La solution dont le pH a été maintenu par ajout d'acide acétique concentré a pris une coloration rouge foncée provenant certainement du relargage de fer (III) en solution.

Tableau II-9 : Composition, pH et aspect des solutions d'acide acétique pour les trois conditions opératoires explorées

Conditions opératoires	Solution non agitée Renouvelée entièrement (1)	Solution non agitée Ajout d'acide concentré (2)	Solution agitée Renouvelée entièrement (3)
Conc. en acide acétique (mol/L)	0,28	0,28 (puis augmente)	0,28
Conc. en NaOH (mol/L)	0,06	0,06 (puis diminue)	0,06
pH de consigne	4	4	4
Aspect des solutions			

Le pH des solutions a été mesuré régulièrement.

Les mécanismes d'altération ont été investigués par des analyses à la microsonde électronique des pâtes de ciment. Les vitesses d'altération ont été évaluées par les mesures de pertes de masse et de profondeurs dégradées.

2.2.2 Résultats et discussion

2.2.2.1 Quantités d'acide utilisées et évolution des pH des solutions

La figure II-5 présente l'évolution du pH en fonction du temps d'immersion pour les trois solutions.

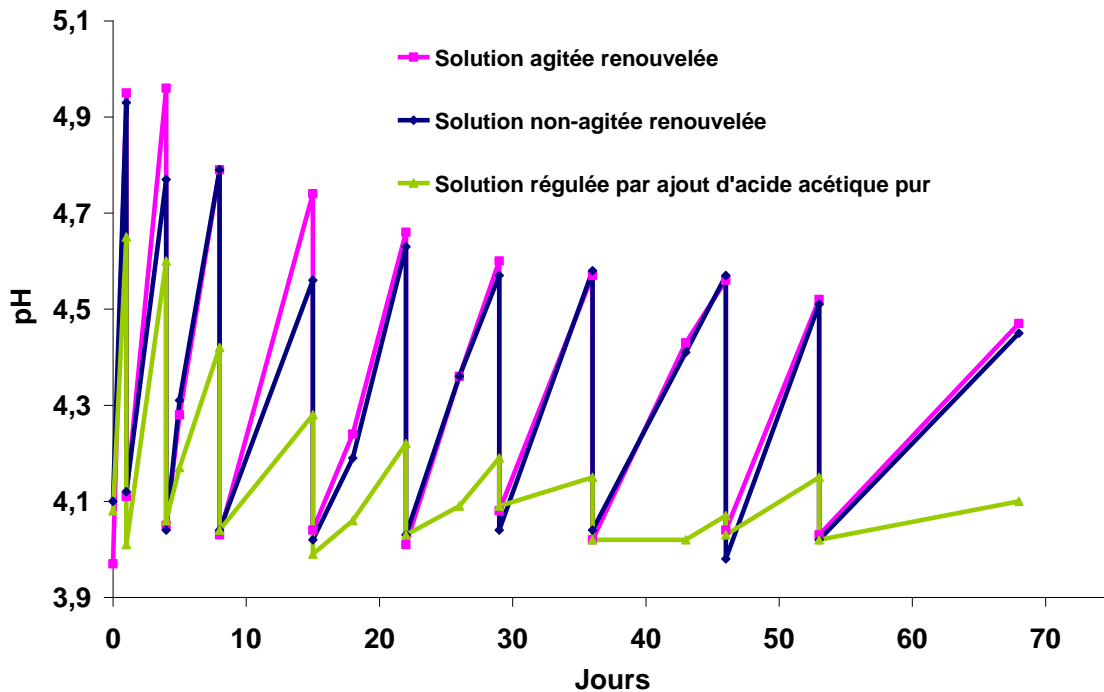


Figure II-5 : Evolution du pH des solutions en fonction du temps

Il y a peu ou pas de différences de pH entre les solutions renouvelées non agitées et agitées (solutions 1 et 3 du tableau II-9). Pour deux échéances seulement, le pH de la solution non-agitée était inférieur à celui de la solution agitée et cette différence était inférieure à 0,1 unité de pH.

En revanche, à partir du 3^{ème} ajustement de pH de la solution non renouvelée (solution 2), le pH de cette solution reste assez nettement inférieur au pH des solutions renouvelées. Cela est lié vraisemblablement aux quantités d'acides qui ont dû être ajoutées à la solution 2 pour ramener le pH à 4.

Le tableau II-10 présente les nombres totaux de moles d'acide acétique utilisées lors du changement des solutions ou lors de l'ajout d'acide pour ramener le pH à 4 pour les 3 conditions opératoires explorées au cours des 2 mois d'expérience.

Tableau II-10 : Nombre total de moles d'acide acétique utilisées pour ramener le pH à 4 au cours des 2 mois d'essais

Conditions opératoires	Solution agitée Renouvelée entièrement (1)	Solution non agitée Renouvelée entièrement (2)	Solution non agitée Ajout d'acide concentré (3)
Nombre de moles d'acide	3,5	3,5	7,1

La quantité d'acide utilisée pour les solutions renouvelées régulièrement (3,5 moles) correspond au produit de la concentration de consigne (0,28 M), du volume de la solution (1,25 L) et du nombre de renouvellements (10).

La solution maintenue à un pH de 4 par ajout d'acide concentré a mobilisé plus de deux fois plus d'acide que les solutions renouvelées régulièrement, malgré un pH assez peu supérieur à 4 (figure II-5).

Cela est vraisemblablement lié :

- à la zone tampon de l'acide acétique, d'une part. Comme il a été vu au paragraphe 1.2.3.1, une grande quantité de base doit être ajoutée à la solution d'acide acétique à pH 4 pour atteindre un pH de 4,5. A contrario, une grande quantité d'acide doit être ajoutée à la solution à pH 4,5 pour ramener le pH à 4 ;
- à la loi d'Ostwald sur les réactions acido-basiques, d'autre part. Cette loi dit que plus un acide faible est concentré, moins il est dissocié. Dans les cas de nos solutions fortement concentrées en acides, la diminution de pH (liée à la présence d'ions hydronium en solution) est donc moins marquée puisque l'acide est moins dissocié.

2.2.2.2 Aspect des échantillons

Les échantillons des trois expériences ont le même faciès à savoir une coloration orange avec des fissures à la surface. Cette observation a déjà été effectuée lors d'études précédentes (Pavlik 1995, Bertron et al. 2005b, Oueslati et al. 2012). Cette couche périphérique n'est pas dissoute au cours de l'attaque.

Néanmoins, après plusieurs semaines, l'échantillon plongé dans la solution au pH régulé par ajout d'acide concentré (solution 2) a présenté plus de fissuration que les deux autres, indiquant vraisemblablement une attaque plus sévère que les solutions (1) et (3), probablement liée aux fortes concentrations en acides de la solution 2.

2.2.2.3 Pertes de masse et profondeurs dégradées

Les résultats des mesures des pertes de masse au cours du temps des échantillons de pâte de ciment immergés dans les trois solutions sont présentés dans la figure II-6.

Le tableau II-11 présente les profondeurs dégradées des échantillons exposés aux trois conditions opératoires après 2 mois d'immersion.

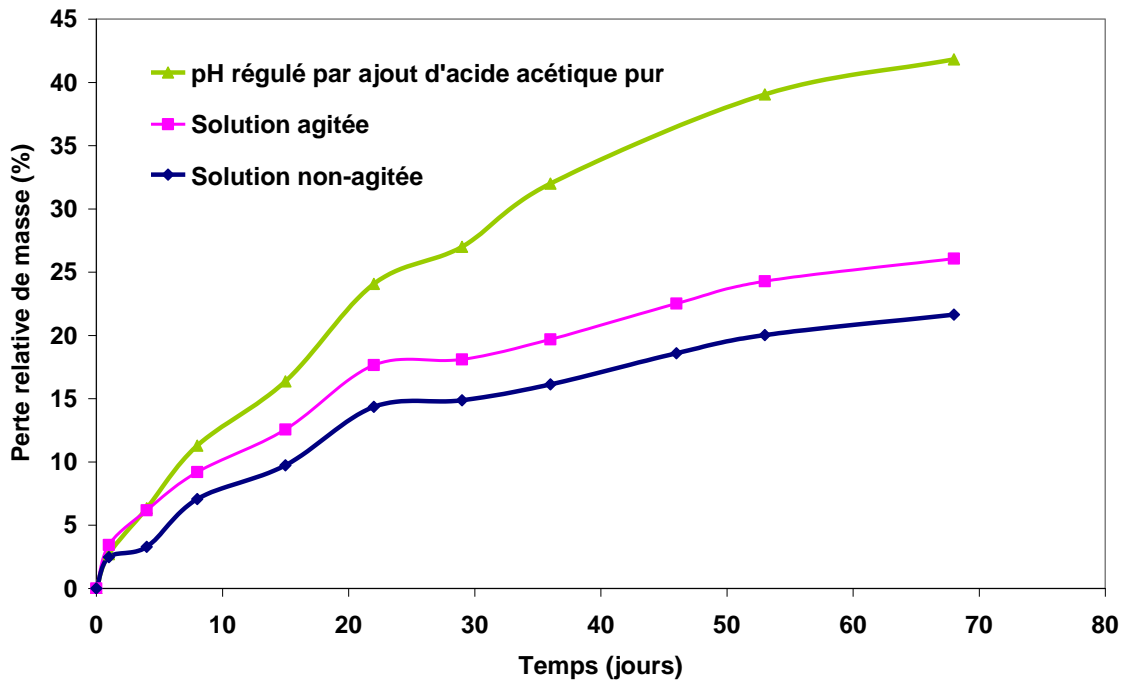


Figure II-6 : Perte de masse en fonction du temps d'immersion des pâtes de ciment immergées pour les trois conditions d'essai

Tableau II-11. Profondeurs dégradées des pâtes de ciment immergées dans les trois solutions après 2 mois d'immersion

Conditions opératoires	Solution non agitée Renouvelée entièrement (1)	Solution non agitée Ajout d'acide concentré (2)	Solution agitée Renouvelée entièrement (3)
Profondeurs dégradées (mm)	4,2	8,7	6,1

Les échantillons plongés dans la solution dont le pH a été maintenu par ajout d'acide concentré (solution 2), ont présenté sensiblement plus de dégradation en termes de perte de masse (figure II-6) et de profondeur dégradée (tableau II-11) que ceux plongés dans les solutions renouvelées (1) et (3) (pertes de masse environ deux fois supérieures au bout de 2 mois et profondeurs dégradées supérieures de 43% et 112% respectivement à la solution agitée et à la solution non agitée).

L'agitation a eu également pour effet d'augmenter les vitesses d'altération, mais de manière réduite : pertes de masse supérieures de 25 % et profondeurs dégradées supérieures de 45 % au cas de la solution non agitée au bout de deux mois.

Les grandes quantités d'acide concentré ajoutées pour ramener le pH à 4 ont donc générées une attaque bien plus sévère en termes de vitesse d'altération que celle générée par le renouvellement des solutions. Ce résultat souligne bien que la concentration en acide est plus significative de l'agressivité d'une solution que son pH.

L'augmentation des vitesses d'altération du fait de l'agitation pourrait avoir deux origines :

- l'agitation peut favoriser le décrochage d'éléments dégradés de la matrice cimentaire, ce qui pourrait éventuellement expliquer une perte de masse supérieure ;
- l'agitation peut aussi favoriser la pénétration d'agents agressifs dans les éprouvettes. En effet, sans agitation, un gradient de concentration et de pH en solution se crée pouvant amener à s'approcher d'un équilibre local aux abords de la matrice cimentaire et ainsi limiter les vitesses de pénétration des agents agressifs dans la matrice d'une part et de départ des cations cimentaires vers la solution d'autre part. A contrario, l'agitation favorise ainsi les dégradations.

2.2.2.4 Analyses chimiques de la matrice cimentaire

L'échantillon plongé dans la solution agitée a été analysé par microsonde électronique après deux mois d'immersion (figure II-7). Les résultats ont été comparés à ceux obtenus sur des études menées sur l'attaque par acide acétique en milieu non-agité (Chapitre III, figure III-4a).

L'échantillon plongé dans la solution additionnée d'acide acétique concentré n'a pu être analysé en microsonde car la zone dégradée manquait de cohésion et ne pouvait pas être préparée pour une analyse à la microsonde.

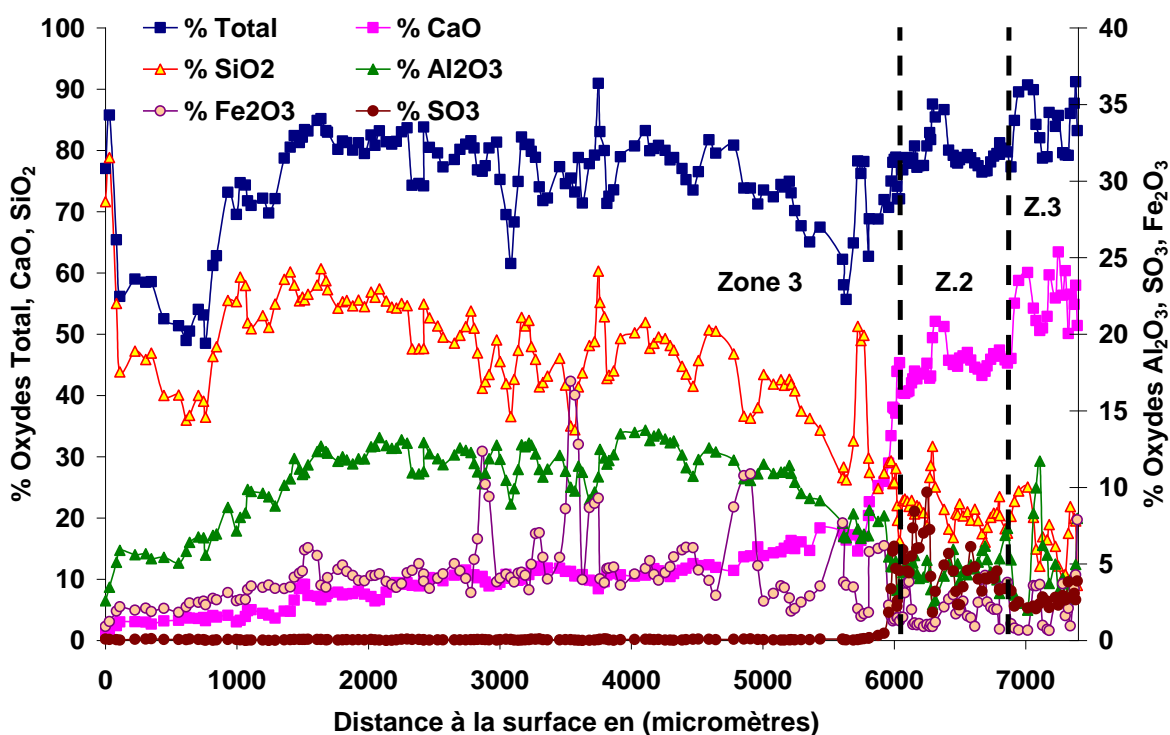


Figure II-7: Profil de composition chimique d'un échantillon de pâte de ciment CEM I immergé dans une solution d'acide acétique agitée pendant 2 mois (analyse par microsonde électronique)

Le profil de composition chimique (figure II-7) comporte trois zones, depuis l'intérieur de l'échantillon vers la surface en contact avec la solution agressive :

- la zone 1 ou zone saine, de composition chimique identique à celle d'un échantillon témoin ;
- la zone 2, ou zone de transition, légèrement décalcifiée et enrichie en sulfates ;
- la zone 3, largement décalcifiée et ne contenant pas de sulfates, constituée essentiellement de silicium, d'aluminium et de fer.

La profondeur dégradée, correspondant à l'épaisseur de la zone 3 (la zone 2 provoque le virage de la phénolphthaléine), est de 6,1 mm, tel qu'indiqué dans le tableau II-11.

Le profil de composition chimique est similaire à celui observé sans agitation indiquant que les mécanismes de dégradation chimique de l'acide acétique sur la matrice cimentaire de CEM I sont les mêmes avec et sans agitation.

2.2.3 Conclusion

L'impact des conditions opératoires (maintien du pH et agitation) de l'attaque de l'acide acétique a été investigué dans cette étude.

2.2.3.1 Effets de l'agitation

Les échantillons placés en solution acide agitée présentaient des vitesses d'altération supérieures à celles des échantillons plongés en solution non agitée tout au long du temps d'immersion. En fin d'expérience, les pertes de masses étaient plus élevées de 25 % et les profondeurs dégradées de 45 %. Néanmoins, les analyses à la microsonde électronique ont montré que les mécanismes d'altération chimique étaient identiques avec et sans agitation.

Dans cette étude, les essais d'immersion ont été réalisés sans agitation afin de simuler les conditions hydrauliques se produisant dans les silos de stockage des effluents. Cette étude permet de généraliser les résultats et de quantifier l'accélération des cinétiques qui est obtenue en cas d'agitation.

2.2.3.2 Effet du mode de maintien du pH

En comparaison du maintien du pH par renouvellement des solutions, le maintien du pH par ajout d'acide concentré a généré une attaque bien plus sévère (vitesses d'altérations plus de 2 fois supérieures), du fait des quantités d'acides très élevées qui ont dû être mises en œuvre (plus de 2 fois plus d'acide dans le cas de l'ajout d'acide concentré). Ces quantités élevées d'acide sont probablement liées à la zone tampon de l'acide faible d'une part, mais surtout à la loi d'Ostwald sur les réactions acido-basiques. La loi d'Ostwald indique que plus un acide est concentré moins il est dissocié. L'ajout d'acide acétique concentré diminuerait ainsi la dissociation de l'acide acétique minimisant les variations de pH et obligeant à ajouter de grandes quantités d'acide pour atteindre le pH de consigne.

Ces résultats nous font donc écarter ce mode de maintien du pH pour notre étude, notamment parce que, comme il a été mentionné au paragraphe 2.2.2.3, l'ajout d'acide concentré a eu pour conséquence de rendre inexploitable les pâtes de ciment pour les analyses à la microsonde électronique.

3 Travaux de modélisation

Des travaux de modélisation ont été réalisés dans le cadre de cette étude afin de modéliser les dégradations subies par une matrice cimentaire attaquée par certains des acides organiques considérés.

Les paragraphes ci-après donnent une description succincte du logiciel, des lois sous-tendant les calculs et présentent les conditions opératoires modélisées. Les bases de données établies dans le cadre de ce travail – en particulier celles relatives aux espèces acides (complexes et sels) – sont détaillées dans le Chapitre IV.

3.2 Descriptif du logiciel HYTEC

Le logiciel utilisé est HYTEC, un modèle de transport réactionnel (couplage de la chimie et des processus hydrodynamiques de migration) développé par l'Ecole des Mines de Paris, qui prend en compte, pour le cas particulier de notre étude :

- les propriétés et concentrations des différents acides,
- les mécanismes chimiques se déroulant dans l'eau interstitielle de la matrice cimentaire et en solution,
- l'évolution de la minéralogie de la pâte de ciment au cours de l'attaque,
- l'évolution couplée de la porosité et de la diffusivité de la matrice.

HYTEC permet de décrire l'évolution des phases minérales, et donc la composition minéralogique et chimique de la matrice, en fonction du temps et de l'espace.

Le logiciel considère un volume fini et des volumes élémentaires représentatifs (VER) pour le transport de masses et met en œuvre une méthode séquentielle de répartition pour le couplage chimie-transport.

La diffusion est le mécanisme de transport principal considéré dans la présente étude. Ce processus de transport de masse est couplé à la chimie, selon l'équation (II-7).

$$\frac{\partial \omega c_i}{\partial t} = \nabla \cdot (De \nabla c_i) - \frac{\partial \omega \bar{c}_i}{\partial t} \quad (\text{II-7})$$

Où :

- De est le coefficient de diffusion effectif en unité de surface par unité de temps,
- ω est la porosité,
- C_i et \bar{C}_i sont respectivement les concentrations mobiles et immobiles d'un élément par unité de volume de solution.

La porosité est soumise à des changements dans le temps et l'espace en fonction de la précipitation ou la dissolution des minéraux dans la porosité locale. HYTEC prend en compte le colmatage (par précipitation de sels par exemple), ou au contraire l'augmentation de la porosité lors de la lixiviation des hydrates.

Le changement de volume spécifique des phases de la pâte de ciment peut être calculé à partir de l'évolution des concentrations en espèces minérales dans le système, la densité de ces espèces étant connue.

Plusieurs relations liant la porosité à la diffusion sont trouvées dans la littérature, certaines étant spécifiques aux ciments et bétons. Les lois empiriques d'Archie sont faciles à mettre en œuvre dans les modèles de transport réactif et elles sont applicables à un large éventail de matériaux. Une version modifiée de la loi d'Archie (relation II-8) a donc été utilisée dans une première tentative de modélisation de la rétroaction de la chimie sur le transport de masse :

$$De(\omega) = De(\omega_0) \left(\frac{\omega - \omega_c}{\omega_0 - \omega_c} \right)^m \quad (\text{II-8})$$

Où :

- ω_0 est la porosité initiale,
- ω_c est un seuil critique de porosité en dessous duquel la diffusion s'arrête,
- m est le coefficient empirique d'Archie.

3.3 Configuration et conditions hydrodynamiques

3.3.1 Diffusion et porosité

Les échantillons de pâte de ciment ont été modélisés en utilisant une géométrie cylindrique bidimensionnelle.

Dans le réacteur, le rapport aire de surface des échantillons/volume de solution était de 102 cm²/L. L'étude a été réalisée en conditions hydrauliques statiques. Ces conditions opératoires sont identiques à celles de la campagne expérimentale.

Le coefficient de diffusion effectif D_e a été pris égal à $2,5 \cdot 10^{-12}$ m²/s en accord avec une étude de Bejaoui et al. (2007) réalisée sur des pâtes de ciment Portland ordinaire de rapport E/C = 0,27.

La porosité a été prise égale à 10% en s'appuyant sur l'étude de Trotignon et al. (2006) mentionnant une porosité capillaire d'environ 10% pour un coefficient de diffusion effectif de $2,5 \cdot 10^{-12}$ m²/s.

3.3.2 Minéralogie

La composition de la pâte de ciment hydratée a été obtenue en approximant les teneurs des différents oxydes du ciment anhydre et les quantités d'eau de malaxage (rapport E/C pris égal à 0,27 conformément aux matériaux utilisés dans la campagne expérimentale).

Le tableau II-12 donne la répartition des phases hydratées de la pâte de ciment choisie pour l'étude de modélisation. La teneur en portlandite est prise égale à 18%. A titre de comparaison, le pourcentage massique de portlandite était de 16,5% pour des pâtes de CEM I de rapport E/C 0,25 dans les travaux de Moranville et al. (2004).

Tableau II-12 : Composition en phases hydratées de la pâte de ciment CEM I utilisée pour la modélisation

Phases	C-S-H	CH	ettringite	C ₃ FH ₆	Hydrogrenat	monocarbo-aluminate	hydrotalcite
Teneurs (% massique)	51	18	13	6	5	5	2

A partir du rapport E/C (0,27), des teneurs massiques en phases hydratées (tableau II-12), de la quantité d'eau présente dans ces phases, des coefficients stœchiométriques des oxydes dans les phases hydratées, il a été possible de calculer la composition en oxydes de la pâte de ciment.

Celle-ci a été comparée à la composition chimique en oxydes d'une pâte de ciment Portland ordinaire obtenue expérimentalement. Les résultats sont présentés au tableau II-13. La composition expérimentale a été obtenue par une analyse à la microsonde électronique. Les valeurs apparaissant dans le tableau sont la moyenne de 50 analyses ponctuelles réalisées sur un échantillon de pâte de ciment hydraté âgé de 60 jours.

Les résultats obtenus par la modélisation sont très proches des résultats expérimentaux, ce qui nous permet de valider cette composition utilisée dans le calcul HYTEC.

Tableau II-13 : Compositions en oxydes, expérimentale et calculée, d'une pâte de ciment CEM I hydratée

Oxydes de la pâte hydratée	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	CO ₂	H ₂ O
Teneurs expérimentales (% massique)	50,87	15,98	3,86	2,20	1,10	2,46	0,36	21,26
Teneurs calculées (% massique)	50,86	15,98	3,90	2,20	1,10	2,46	0,36	21,92

La masse volumique calculée résultant de cette répartition dite modélisée est de 2245 kg/m³, ce qui est légèrement supérieur à la valeur expérimentale de 2159 kg/m³ obtenue après séchage à 80°C.

3.3.3 Base de données des espèces cimentaires et acides

La base de données MINTEQ 2.20 a été utilisée pour la plupart des constantes de formation des espèces rencontrées dans ce modèle. Néanmoins, nous avons ajouté des espèces provenant de la base HATCHES (1991) mais aussi de la base NEA (2009). Les données des différentes bases ont été croisées et comparées.

Les constantes de formation des phases de la pâte de ciment, les constantes de formations et les propriétés physico-chimiques des sels de calcium ont été collectées dans la littérature. La base de données ainsi constituée sera détaillée dans le chapitre IV.

Conclusion

Ce travail a pour objectifs d'analyser les mécanismes d'altérations des matrices cimentaires par les acides organiques des effluents agricoles et agro-alimentaires et de mettre en lumière les paramètres de composition chimique et minéralogique des matrices influençant leur durabilité dans ces environnements.

L'étude sera menée sur des pâtes constituées d'une large palette de liants cimentaires ordinaires et spéciaux (CEM I, CEM I substitué de métakaolin, CEM III/A et C, CEM V/A et CAC) dont les propriétés en milieux acides sont intéressantes.

Six acides aux propriétés physico-chimiques différentes (acides acétique, succinique, citrique malique, tartrique, oxalique) seront considérés. Les caractéristiques physico-chimiques des acides (pKa, polyacidité) et de leurs sels (solubilité, densité, volume molaire) ont été présentées. Les solutions agressives seront constituées de ces acides pris seuls ou mélangés (0,28 M, pH 4 pour toutes sauf celles contenant de l'acide oxalique).

Des essais d'immersions seront réalisés sans agitation. Le pH sera maintenu par renouvellement total de la solution. Ces choix ont été justifiés par une étude expérimentale. Les mécanismes d'altération physico-chimique seront investigués par DRX, EPMA, ICP-AES, et les vitesses d'attaques quantifiées par mesure des pertes de masses et des profondeurs dégradées.

L'étude sera complétée par un travail de modélisation des attaques des pâtes de ciment Portland par les acides organiques utilisant le logiciel HYTEC. Pour cela, une base de données thermodynamiques des phases d'intérêt de l'étude, acides notamment, a été constituée. Le travail visera à investiguer la spéciation des espèces en solution et la phénoménologie de l'attaque au sein de la matrice.

Chapitre III : Analyse des mécanismes de dégradation des pâtes de ciment par les acides organiques

Introduction

Les effluents issus des différentes industries agroalimentaires contiennent une large palette d'acides organiques (acides acétique, lactique, succinique, citrique, malique...) en quantités variables (concentration totale en acides pouvant atteindre environ 300 mmol/L). Ils sont responsables d'une attaque chimique sévère sur les bétons des ouvrages agricoles et agroalimentaires, le pH de ces effluents étant compris entre 4 et 8.

Les objectifs de cette partie sont :

- d'analyser des mécanismes de dégradation des pâtes de ciment Portland par les acides organiques présents dans divers effluents et dont les sels de calcium sont peu solubles à insolubles ;
- de déterminer l'influence des différents paramètres physico-chimiques des acides et de leur sel de calcium sur les mécanismes d'altération des matrices cimentaires et donc sur l'agressivité des acides.

L'étude a été menée sur 6 acides – les acides acétique, succinique, malique, tartrique, oxalique et citrique – aux caractéristiques physico-chimiques différentes en terme de pKa, de mono/poly-acidité et de propriétés physico-chimiques des sels de calcium (solubilité, densité, volume molaire). L'acide acétique, dont les mécanismes d'altération sur la matrice cimentaire sont bien connus, a été considéré comme l'acide de référence.

Des pâtes de ciment Portland ordinaire ont été soumises à des essais d'immersion dans chacun des acides pris séparément. Des mélanges d'acides, plus représentatifs de la partie acide des effluents réels, ont également été étudiés. Des solutions constituées d'une sélection d'acides aux propriétés très différentes (les acides acétique, citrique et oxalique) ont été réalisées.

L'agressivité relative des différentes solutions a été évaluée par les vitesses d'altération des matrices, mesurées par des pertes de masses et des profondeurs dégradées. Les mécanismes des altérations chimiques et minéralogiques des pâtes de ciment par les différentes solutions acides ont été analysés par microsonde électronique et diffraction des rayons X. Le relargage des cations majeurs de la matrice cimentaire a également été quantifié. Ces résultats ont été confrontés et analysés pour établir les liens entre agressivité des acides et propriétés physico-chimiques des acides et de leurs sels. Dans le cas des mélanges, les mécanismes d'altérations ont été comparés à ceux des acides constitutifs pris séparément afin d'identifier l'éventuel effet prépondérant de certain(s) acide(s).

1 Matériaux et méthodes

1.1 Matériaux

Les éprouvettes sont des pâtes de ciment Portland ordinaire, CEM I 52,5 N noté CEM I par la suite. Le rapport E/C est de 0,27.

Deux géométries d'éprouvettes ont été utilisées :

- des éprouvettes cylindriques ($h = 75 \text{ mm}$, $\Phi = 25 \text{ mm}$) pour les essais au cours desquels les modifications minéralogiques et chimiques de la matrice cimentaire était analysées ;
- des éprouvettes cubiques ($4*4*4 \text{ cm}^3$) pour les essais au cours desquels la solution était analysée (afin de maîtriser l'aire du front d'altération et d'exprimer rigoureusement les relargages de cations en fonction de la surface de matériau exposé).

1.2 Composition et pH des solutions agressives

L'étude a été menée sur 6 acides – les acides acétique, succinique, malique, tartrique, oxalique et citrique.

Les propriétés physico-chimiques des acides et de leurs sels de calcium ont été présentées au paragraphe 1.2 du chapitre II.

Les tableaux III-1 et III-2 présentent les compositions des solutions agressives confectionnées à partir des acides pris séparément, d'une part, et des mélanges d'acides, d'autre part.

La concentration en acide des solutions était de 0,28 mol/L. Différentes quantités d'hydroxyde de sodium ont été ajoutées afin d'atteindre la valeur de $\text{pH} = 4$, sauf pour l'acide oxalique. En effet, la réaction entre l'hydroxyde de sodium et les anions oxalate présents en solution aboutit à la formation d'un sel d'oxalate de sodium insoluble. Ce sel qui se forme n'est pas un produit de l'interaction entre la matrice cimentaire et l'acide. Il perturberait donc la compréhension des mécanismes de dégradation.

Les mécanismes de dégradations par l'acide acétique étant aujourd'hui bien connus, il est pris comme acide de référence dans cette étude.

Deux types de mélanges d'acides ont été considérés : un mélange binaire d'acides acétique et oxalique (noté AO) et un mélange ternaire d'acides acétique, citrique et oxalique (noté ACO). En effet, comme il sera vu au paragraphe 2.2 de ce chapitre, les acides acétique, oxalique et citrique ont des agressivités significativement différentes vis-à-vis du CEM I : l'acide citrique est très agressif, l'acide oxalique est protecteur, l'acide acétique a un comportement intermédiaire. Les proportions choisies pour le mélange binaire (2/3 acétique, 1/3 oxalique) sont liées au fait que l'acide acétique est souvent majoritaire dans les effluents agricoles et agro-industriels. Les proportions 1/3-1/3-1/3 du mélange ternaire avaient pour objectif de vérifier si l'un des trois acides avait une action prédominante dans les phénomènes de dégradations.

Tableau III-1 : Composition et pH des solutions agressives d'acides seuls

Acides	Acétique	Succinique	Malique	Tartrique	Oxalique	Citrique
Concentration en acides (mol/L)	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28
Concentration en NaOH (mol/L)	0,060	0,145	0,275	0,415	0,000	0,330
pH	4	4	4	4	0,85	4

Tableau III-2 : Composition et pH des solutions agressives constituées à partir des mélanges d'acides

Acides	Acétique/Oxalique (Mélange AO)	Acétique/Citrique/Oxalique (Mélange ACO)
Proportions	2/3-1/3	1/3-1/3-1/3
Conc. en acides (mol/L)	0,28 (0,093/0,186)	0,28 (0,093/0,093/0,093)
Conc. en NaOH (mol/L)	0	0
pH	1,2	1,3

1.2 Conditions opératoires des essais d'immersion

1.2.1 Essais sur échantillons cylindriques

Les échantillons cylindriques de pâte de ciment, destinés à la caractérisation des modifications minéralogiques et chimiques de la matrice cimentaire, ont été immergés dans les solutions acides (acides seuls ou mélanges d'acides – voir tableau III-1 et III-2) avec un rapport volumique solide/liquide de 1/17 (8 échantillons cylindriques de dimensions $h = 75$ mm, $\Phi = 25$ mm plongés dans 5 L de solution agressive). Le rapport surface des échantillons/volume de liquide était de 102 cm²/L.

Les essais ont été réalisés sans agitation car il s'agit des conditions hydrauliques les plus représentatives des silos de stockage des effluents. Le pH a été maintenu par renouvellement total des solutions dès que le pH de l'une d'entre elles atteignait la valeur de 4,5. Au moment du renouvellement des solutions les éprouvettes de pâte de ciment étaient retirées des bacs. L'influence de ces conditions expérimentales sur les vitesses et mécanismes d'altération a été quantifiée au chapitre II, paragraphe 2.2.

1.2.2 Essais sur échantillons cubiques

Les échantillons cubiques de dimensions 4 x 4 x 4 cm³, destinés à la quantification des relargages de cations cimentaires en solution, ont été immergés sans agitation dans des solutions des acides acétique, citrique et oxalique (0,28 M) pris séparément.

Les échantillons étaient enduits de résine (résine époxy Resoltech 3030, stable en milieu acide) sur 4 faces, laissant 2 faces opposées libres pour l'attaque acide. Cette opération avait pour but de garder constante l'aire des fronts d'altération. Chaque échantillon de pâte, de surface d'échange 32 cm², était immergé dans 314 ml de solution acide. Le rapport surface de

l'échantillon/volume de solution était ainsi de 102 cm²/L (identique à celui des essais réalisés avec les échantillons cylindriques).

Quand le pH de la solution atteignait la valeur de 4,5, dans l'une des trois solutions acide, les trois solutions étaient renouvelées.

A chaque changement de solution, les échantillons de pâtes étaient retirés des solutions et celles-ci étaient homogénéisées par agitation au moyen d'un barreau magnétique puis un échantillon de la solution acide était récupéré puis filtré à 0,45 µm et les cations majeurs de la pâte de ciment étaient dosés par ICP-AES (voir paragraphe 1.3.4).

1.3 Essais réalisés

1.3.1 Observation des faciès de dégradation.

Afin d'établir une corrélation entre observations visuelles et analyses physico-chimiques (microsonde électronique et DRX) réalisées en fonction de la distance par rapport à la surface en contact avec la solution agressive, les échantillons dégradés ont été coupés perpendiculairement à leur axe, la section droite a été scannée et les différentes zones observables à l'œil nu ont été mesurées à l'aide du logiciel GIMP.

La distinction entre zones dégradées et saines a été réalisée grâce au test de la phénolphthaléine : les sections droites ont été aspergées de phénolphthaléine et le virage coloré a été considéré comme le critère distinguant ces deux zones.

1.3.2 Mesure des vitesses d'altération

Les vitesses d'altération des pâtes exposées aux différentes solutions agressives ont été quantifiées par la mesure des profondeurs dégradées et des pertes de masse selon les procédures décrites au paragraphe 2.1.5 du chapitre II.

1.3.3 Caractérisation minéralogique et chimique de la dégradation des matrices cimentaires

Les échantillons ont été analysés à la microsonde électronique en de nombreux points dans la zone saine et dans la zone dégradée de façon à réaliser des profils de composition chimique en fonction de la distance par rapport à la surface de chaque échantillon. Un soin particulier a été accordé au choix des points de façon à analyser seulement la pâte hydratée et d'éviter les grains anhydres résiduels.

Les analyses chimiques ont été réalisées après 4 semaines d'immersion sur deux échantillons pour l'ensemble des solutions agressives, excepté pour l'acide tartrique pour lesquels un comportement évolutif a été observé. Pour cet acide, une analyse supplémentaire a été réalisée au bout de dix mois d'immersion.

Deux échantillons témoins ont également été analysés, à raison de 50 points au moins par échantillon, cinq semaines après le coulage.

Les analyses minéralogiques ont été menées sur les faces planes des cylindres à différentes profondeurs par rapport à la surface extérieure selon la procédure explicitée au chapitre II

paragraphe 2.1.4. Deux échantillons témoins ont également été analysés, cinq semaines après le coulage.

Les poudres issues de la récolte des sels en surface des échantillons dégradés ont été séchées 48 heures à 50°C puis broyées jusqu'à 80 micromètres avant d'être analysées par DRX.

1.3.4 Analyse chimique des solutions agressives

Les concentrations en calcium, aluminium, fer et potassium des solutions d'acides acétique, citrique et oxalique ont été déterminées par ICP-AES (spectrométrie d'émission atomique dont la source est constituée par un plasma d'argon produit par couplage inductif) à chaque renouvellement de solution.




2 Résultats

2.1 Observations macroscopiques

Le tableau III-3 montre les échantillons de pâte de CEM I après 1 mois d'immersion dans les différentes solutions agressives. La figure III-1 présente les échantillons dans leurs bacs d'immersion pour les acides succinique, citrique, tartrique et oxalique.

- **Acide acétique** : les échantillons présentent à leur surface une couche orange fissurée qui adhère néanmoins à la matrice cimentaire. Cette couche périphérique n'est pas dissoute au cours de l'attaque. Aucun sel ne précipitant dans le cas de l'attaque par l'acide acétique, la fissuration est vraisemblablement liée au retrait de la zone dégradée résultant du départ du calcium au cours de l'attaque par cet acide.
- **Acide succinique** : la zone externe des échantillons est de couleur orangée. Elle est progressivement dissoute, fissurée et présente des signes de gonflement qui peuvent être révélateurs d'une précipitation de sels en profondeur dans l'échantillon. Des résidus de pâte se déposent en fond de bac (figure III-1a).
- **Acide malique** : la surface des échantillons est rugueuse. Une poudre blanche s'est accumulée progressivement au fond du bac.
- **Acide tartrique** : les échantillons n'ont présenté aucun signe visible d'altération au cours du premier mois. Ensuite, une couche de sels jaunâtres s'est formée en surface des échantillons. Ces sels adhèrent relativement faiblement à la surface, se détachent et s'accumulent dans le fond du bac. A partir de deux mois d'immersion, la zone dégradée périphérique de l'échantillon était progressivement dissoute.
- **Acide oxalique** : les pâtes de ciment n'ont subi aucune modification d'aspect et ont conservé leur couleur grise (tableau III-3 et figure III-1d). Au bout d'un an d'immersion, les inscriptions notées sur les échantillons au début du test pour faciliter leur identification sont restées clairement visibles. La surface de l'échantillon présente une certaine rugosité détectable au toucher.
- **Acide citrique** : de grandes quantités de sels blancs ont précipité à la surface des échantillons plongés, ils se détachent très facilement de la matrice cimentaire et se déposent en fond de bac (tableau III-3 et figure III-1b). Les échantillons présentent une érosion notable qui progresse très rapidement.
- **Mélanges d'acides AO (acétique-oxalique) et ACO (acétique-citrique-oxalique)** : les échantillons ont conservé leur couleur grise. Une fine couche de sels blancs s'est formée à la surface des éprouvettes de CEM I à l'instar de celle qui a été observée à la surface des échantillons de CEM I dans l'acide oxalique seul, mais la couche de sels est, dans le cas du mélange, moins dure et semble moins cohésive.

Tableau III-3 : Echantillons de pâte de ciment CEM I plongés dans les différentes solutions acides après 4 semaines d'immersion (AO : Acétique-Oxalique ; ACO : Acétique-Citrique-Oxalique)

Acétique	Succinique	Malique
		
Tartrique	Oxalique	Citrique
		
Mélange AO	Mélange ACO	Témoin
		

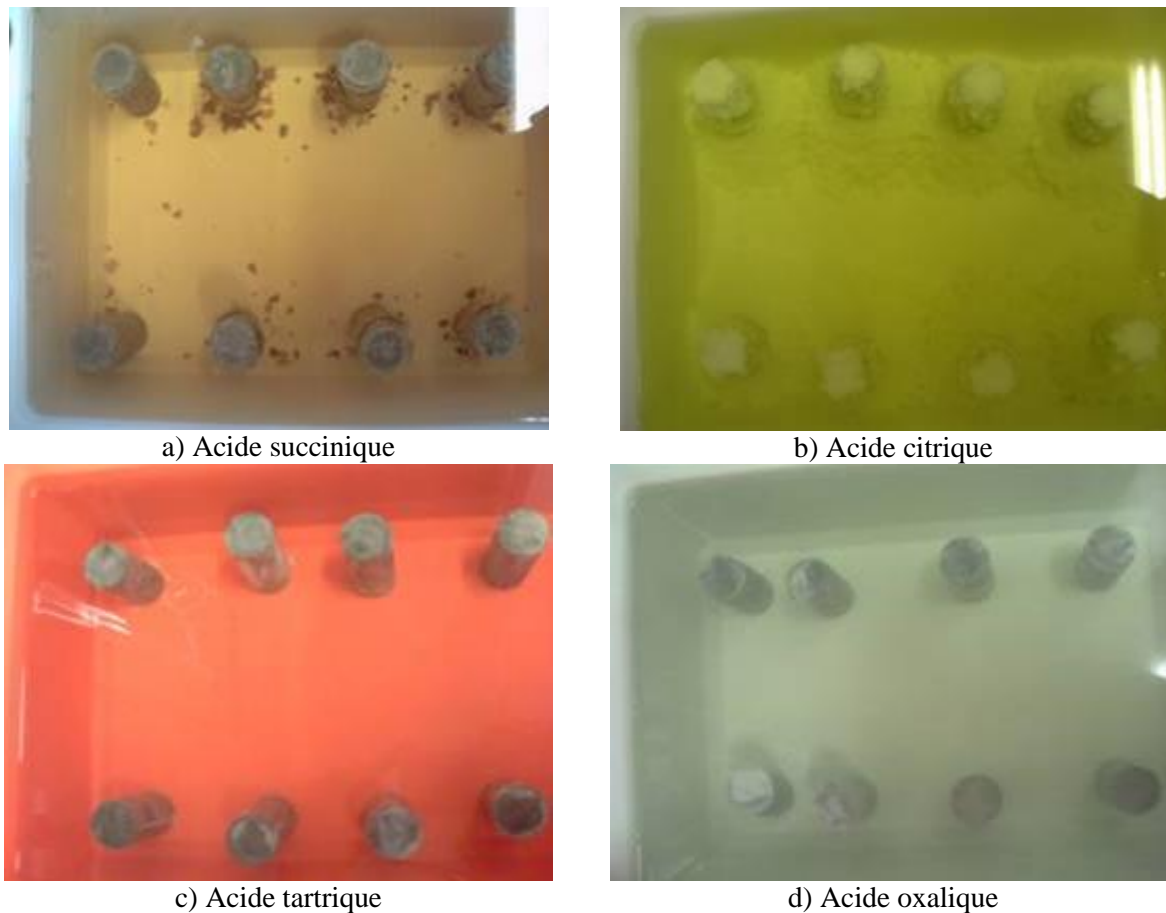


Figure III-1 : Echantillons immergés après une semaine dans différentes solutions agressives (le bac contenant l'acide tartrique est orange, les autres bacs sont blancs)

Les échantillons de pâtes immergés dans les différentes solutions agressives ont été sciés perpendiculairement à leur axe et de la phénophtaléine a été pulvérisée sur la section droite. Les faciès de dégradation sont présentés dans le tableau III-4.

La zone altérée se distingue de la zone saine par le changement de couleur de phénophtaléine. Le pH provoquant le virage coloré de cet indicateur étant de 9,5, il a été montré dans des études antérieures sur les attaques acides que cette zone n'était pas forcément exempte de modifications chimiques mais que celles-ci restaient mineures au regard des altérations observées dans la zone dégradée (Pavlik 1994a, Bertron et al. 2005b).

Trois types de faciès sont observés :

- Acides acétique et succinique : les faciès font apparaître :
 - la zone saine, comportant deux zones distinctes : le cœur, noté zone 1, présentant la même couleur que l'échantillon témoin, et, jouxtant la zone altérée, une couche de couleur plus claire, de quelques centaines de micromètres d'épaisseur (zone 2). Cette seconde zone est plus ou moins visible en fonction des échantillons et de l'état de surface de la tranche de pâte ;

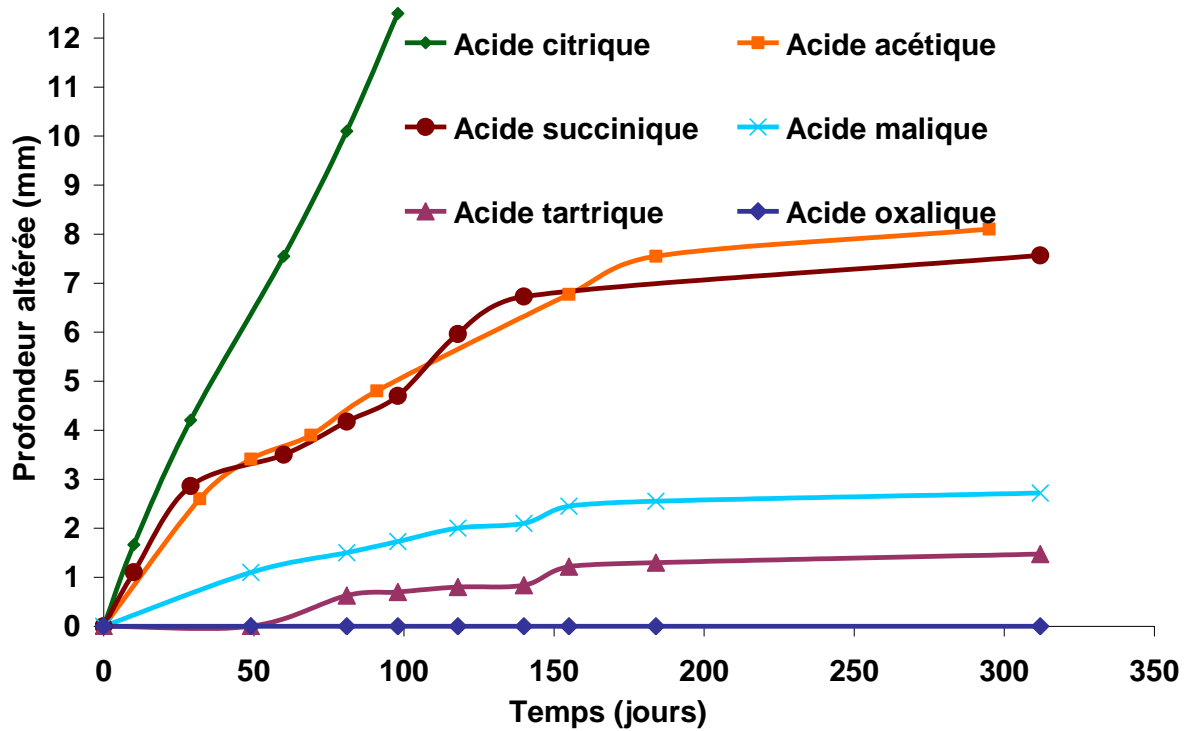
- la zone dégradée de couleur jaunâtre à brunâtre. Cette zone est visiblement très poreuse et présente de très faibles caractéristiques mécaniques conformément aux observations réalisées par d'autres auteurs lors d'études sur les acides acétique et lactique (Pavlik 1994b, De Belie et al. 1996, 1997a, Bertron et al. 2005b, 2007, Oueslati 2011, Oueslati et al. 2012).
- **Acides citrique et malique** : l'ensemble de la section droite provoque le virage coloré de la phénophtaléine alors que le diamètre de l'échantillon est sensiblement réduit. La zone dégradée a donc été totalement dissoute. La zone 2 n'est pas détectable à l'œil nu.
- **Acides tartrique et oxalique et mélanges AO et ACO** : l'ensemble de la section droite provoque le virage coloré de la phénophtaléine alors que le diamètre de l'échantillon n'a pas évolué sur le premier mois d'immersion.

Tableau III-4 : Faciès des sections droites de pâtes de CEM I plongées dans différents acides après 4 semaines d'immersion

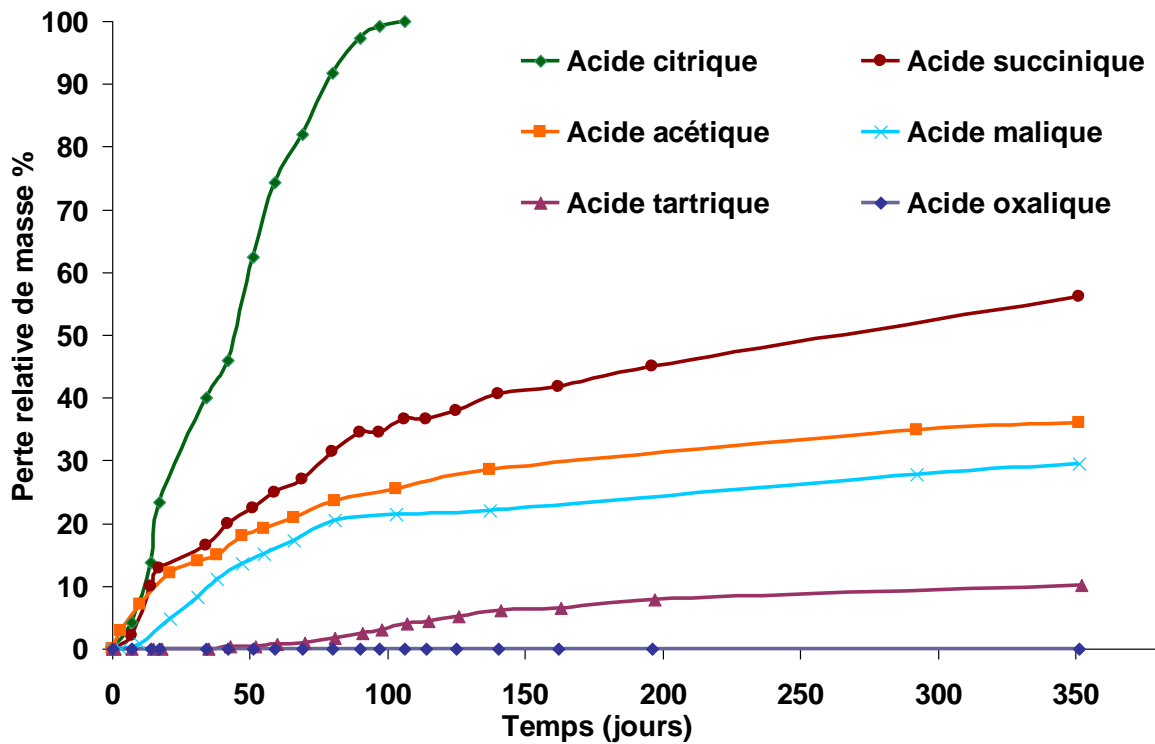
Acide acétique	Acide succinique
Acides tartrique, malique et oxalique et mélanges AO et ACO	Acides citrique et malique (malique : diamètre après 4 semaines = 23,5 mm)

2.2 Agressivités relatives des différents acides

Les vitesses d'altération des pâtes de ciment immergées dans les différents acides et déterminées par les mesures de variations de masses et de profondeurs dégradées sont présentées à la figure III-2.



a)



b)

Figure III-2 : Vitesses d'altération des pâtes de CEM I immergées dans des acides organiques en fonction du temps : a) profondeurs d'altération, b) perte relative de masse

Le premier paramètre à considérer est celui des variations des profondeurs dégradées en fonction du temps puisque ce critère traduit, pour un ouvrage, la vitesse de progression du

front d'altération vers les armatures, qui, lorsqu'elles sont corrodées, conduisent à la ruine de la structure. Les pertes de masse doivent être considérées dans un second temps et en tenant compte de la profondeur dégradée, ce paramètre traduisant alors l'intensité d'altération de la zone dégradée.

La figure III-2a montre qu'en termes de profondeurs altérées :

- tout au long de l'expérience, les échantillons plongés dans l'acide oxalique ont présenté une profondeur dégradée nulle. La solution d'acide oxalique n'était donc pas agressive pour les échantillons de pâte de CEM I alors que la solution d'acide oxalique était celle dont le pH (0,85) était le plus bas de toutes les solutions testées ;
- l'acide tartrique a une cinétique de dégradation très faible à nulle sur les 50 premiers jours, puis elle augmente lentement. Au bout d'un an d'immersion, la profondeur dégradée était inférieure à 1,5 mm ;
- l'acide malique a une agressivité légèrement supérieure à celle de l'acide tartrique, les vitesses d'altération restant limitées (profondeur dégradée égale à 2,5 mm au bout d'un an) ;
- l'acide acétique, acide de référence de l'étude, et l'acide succinique ont une agressivité voisine et ont généré des vitesses d'altération élevées (8 mm de profondeurs dégradées à la fin de l'expérience) ;
- l'acide citrique est le plus agressif. Au bout de 3 mois d'expérience, les cylindres de pâtes de diamètre 25 mm étaient complètement dissous.

En termes de pertes relatives de masses (figure III-2b), le classement des agressivités est le même que pour les résultats présentés en profondeurs dégradées, mais l'acide succinique apparaît plus agressif que l'acide acétique et l'acide malique est relativement plus agressif en comparaison de l'acide tartrique. Ces résultats sont vraisemblablement liés au fait que, dans le cas des acides succinique et tartrique, la zone périphérique des échantillons est progressivement dissoute, ce qui induit des pertes de masses relativement plus élevées.

Les échantillons plongés dans les mélanges d'acides AO et ACO ont présenté des pertes de masse et des profondeurs dégradées nulles bien que le pH de la solution soit très faible.

Bilan :

Sur la base de ces résultats, le classement d'agressivité des acides suivant a pu être établi :

$$\text{Oxalique} \approx \text{Mélange AO} \approx \text{Mélange ACO} < \text{tartrique} < \\ < \text{malique} < \text{acétique} \approx \text{succinique} < \text{citrique}$$

On peut également noter que le pH n'est pas un critère d'agressivité puisqu'avec l'acide oxalique, ou avec les mélanges contenant cet acide, on n'observe pas de dégradation des pâtes de ciment CEM I alors que les pH sont bien inférieurs à 4.

2.3 Modifications minéralogiques et chimiques des matrices cimentaires

Dans cette partie, les résultats des analyses chimiques et minéralogiques seront présentés acide par acide pour les 6 acides étudiés. Les résultats pour l'acide acétique, pris comme acide de référence, sont présentés en premier, puis les attaques par chacun des acides sont présentées successivement du plus agressif, l'acide citrique, au moins agressif, l'acide oxalique. Ensuite, les mécanismes d'altération par les mélanges d'acides (acétique-oxalique et acétique-citrique-oxalique) sont présentés.

2.3.1 Acide acétique

2.3.1.1 Modifications chimiques

La figure III-3 montre la composition en oxydes d'un échantillon immergé dans la solution d'acide acétique pendant 4 semaines en fonction de la distance à la surface en contact avec la solution agressive. La zone périphérique dégradée reste adhérente à la surface de l'échantillon.

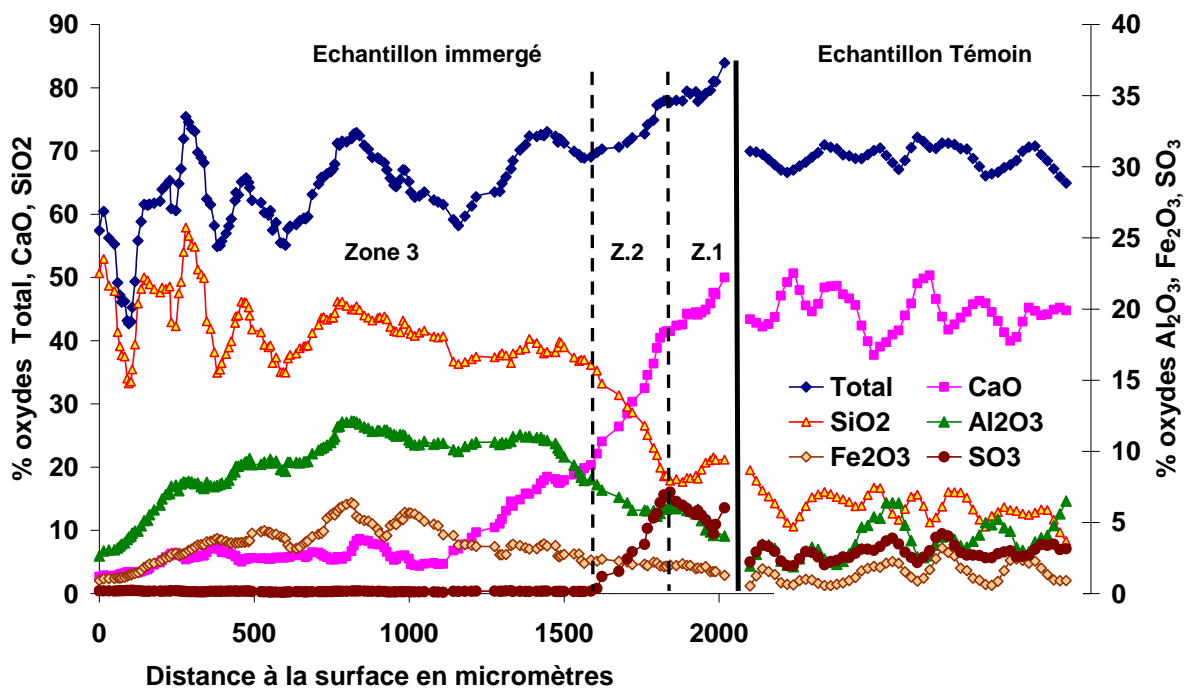


Figure III-3 : Profil de composition chimique d'un échantillon de pâte de ciment CEM I immergé dans l'acide acétique pendant 4 semaines

La figure III-3 fait apparaître trois zones de compositions chimiques différentes :

- la zone 1 ou zone saine, n'a subi aucune dégradation, sa composition est identique à celle de l'échantillon témoin ;
- la zone 2 est une zone dite de transition, on y note un enrichissement en oxyde de soufre SO₃ et une légère décalcification. Les zones 1 et 2 sont celles provoquant le virage coloré de la phénolphtaléine ;

- la zone 3 est caractérisée par un très faible taux d'oxyde de calcium – suggérant notamment la dissolution complète des C-S-H – et une teneur nulle en sulfates. La teneur en SiO₂ de cette zone est identique à celle de la zone saine. Les teneurs en Al₂O₃ et Fe₂O₃, conservées dans la partie interne de la zone 3, tendent progressivement vers zéro à l'approche de la surface.

2.3.1.2 Modifications minéralogiques

La figure III-4 présente la caractérisation minéralogique par DRX des pâtes de CEM I pour les différentes zones identifiées à la figure III-3.

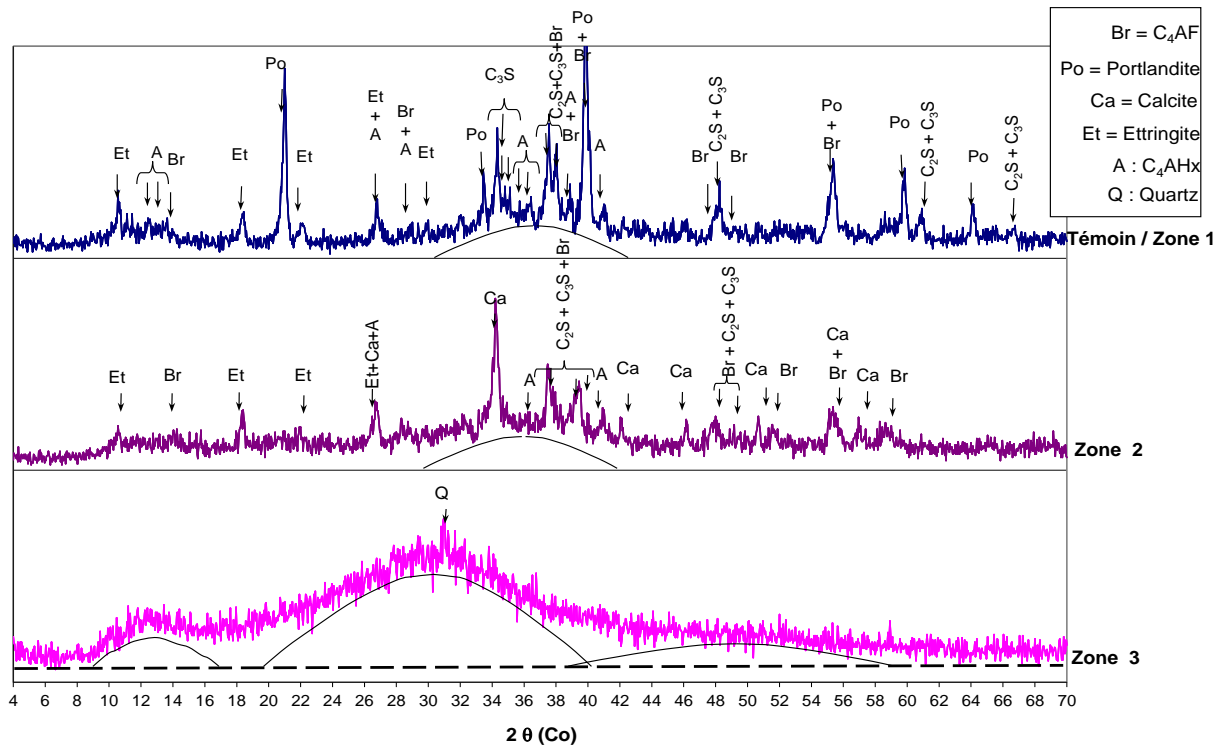


Figure III-4 : Analyses minéralogiques par DRX d'un échantillon de pâte de ciment CEM I immergé dans l'acide acétique pendant 4 semaines

La figure III-4 montre que :

- la zone 1, de caractéristiques minéralogiques identiques au témoin, présente des pics des phases cimentaires hydratées et anhydres cristallines : portlandite, ettringite, C₄AH_x, C₃S, C₂S et brownmillerite (C₄AF). Le halo de C-S-H, centré sur la distance réticulaire de 3,04 Å (2θ_{C0}=34,2°), est également observé ;
- dans la zone 2, les pics de portlandite ont disparu alors que ceux des C₃S, C₂S, C₄AF et de l'ettringite sont toujours visibles. Les intensités des pics de C₃S et C₂S ont néanmoins légèrement diminué. Le halo des C-S-H est préservé. De la calcite s'est également formée dans cette zone. Cette précipitation pourrait être consécutive à la décomposition de la phase carbonatée AFm (mono-ou héli-carboaluminate, Matshei et al. 2007) qui est connue pour être la deuxième phase à se dissoudre, juste après la portlandite Ca(OH)₂, durant la lixiviation d'une pâte de CEM I (Moranville et al.

2004). La dissolution de cette phase libère des anions carbonates qui peuvent se recombinaison avec des cations de calcium libérés par la dissolution des phases calciques de la pâte de ciment. Une autre hypothèse est envisageable, à savoir celle de la réaction des Ca^{2+} de la solution interstitielle (libérés par la dissolution de la portlandite) avec le CO_2 de l'air lors des analyses par DRX ;

- la zone 3 a une structure amorphe. Il n'y a pas de précipitation de sel d'acétate de calcium. Le halo de C-S-H semble avoir disparu. Un autre halo s'est formé, centré sur le pic principal du quartz à $3,35 \text{ \AA}$ ($2\theta_{\text{Co}}=31^\circ$). Deux autres, de plus faible intensité, sont visibles autour des distances de $8,1 \text{ \AA}$ et $2,5 \text{ \AA}$. Bertron et al. (2004) avaient également identifié ces halos sur les diffractogrammes de pâtes de CEM I attaqués par des solutions d'acide acétique (0,28 M, pH4). De fortes similitudes avaient été mises en évidence avec les diffractogrammes de gels silico-alcalins synthétiques (Na/Si compris entre 0,30 et 0,74) analysés par Hou et Struble (2004). Des analyses par résonance magnétique nucléaire ^{29}Si et ^{27}Al avaient en outre permis de montrer que la structure de la zone dégradée s'apparentait à celle d'un gel silico-alumineux.

2.3.2 Acide citrique

2.3.2.1 Modifications chimiques

La figure III-5 montre la composition en oxydes d'un échantillon immergé dans la solution d'acide citrique pendant 4 semaines en fonction de la distance à la surface en contact avec la solution agressive, ainsi que la composition d'un échantillon témoin. Les profils de composition chimique ont été traités et corrigés selon la méthode de (Bertron et al 2009). Notamment, afin de faire apparaître l'évolution absolue et non relative des différents éléments chimiques en fonction de la profondeur, et ainsi mieux appréhender les mécanismes de dégradation, la composition en oxydes dans la zone dégradée a été corrigée en utilisant la teneur en titane, cet élément étant bien conservé au cours de l'attaque acide. Les zones dégradées et saines différenciées par le changement de couleur de la phénolphthaléine sont également reportées sur le graphique.

La figure III-5 fait apparaître un profil en trois zones :

- la zone 1, ou zone saine, a une composition chimique similaire au témoin ;
- la zone 2, ou zone de transition, caractérisée par un enrichissement en SO_3 , ne présente pas, contrairement à l'attaque par l'acide acétique, de réduction visible de la teneur en CaO ;
- la zone 3, ou zone dégradée), a une épaisseur de $500 \mu\text{m}$, très inférieure à la valeur de la profondeur dégradée apparaissant sur la figure III-2 au bout de 4 semaines d'immersion ($4,2 \text{ mm}$) car une grande partie de la zone dégradée a été dissoute au cours de l'attaque. La portion restante présente une quasi-totale décalcification mais une teneur en silicium identique au cœur. L'aluminium, le fer et le soufre ont disparu.

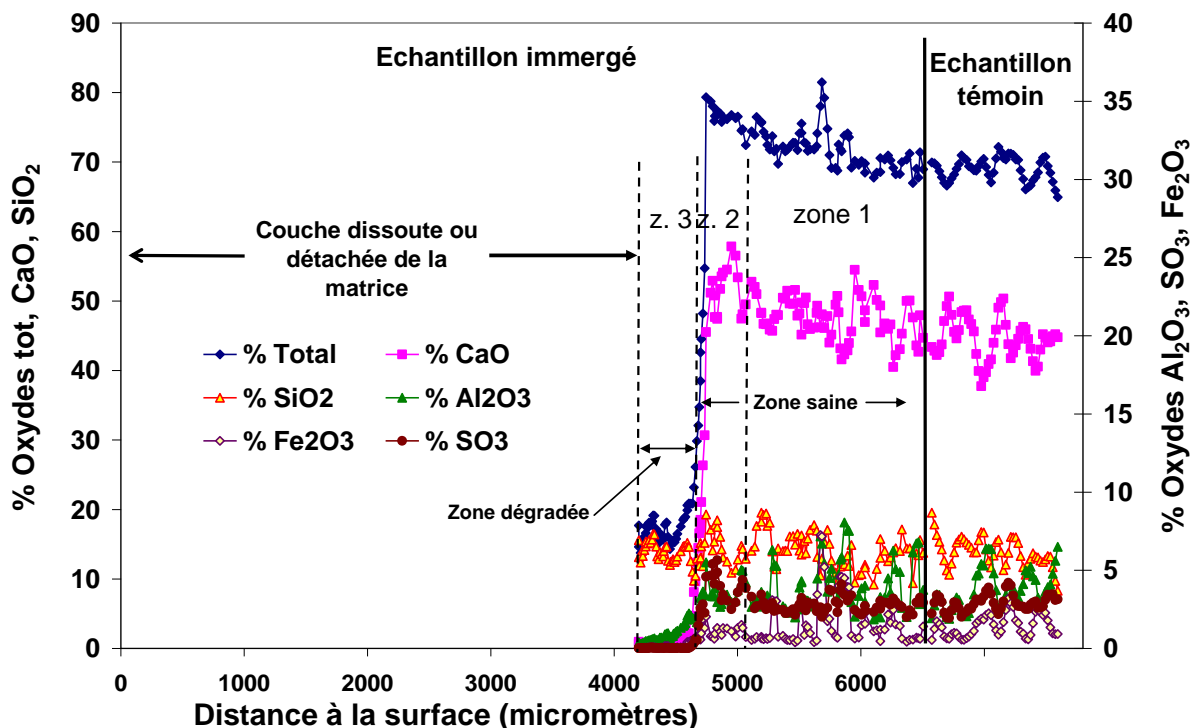


Figure III-5 : Profil de composition chimique d'un échantillon de pâte de ciment CEM I immergé dans l'acide citrique pendant 4 semaines - quantité absolue d'oxydes dans la zone saine et dans la zone altérée

2.3.2.2 Modifications minéralogiques

La figure III-6 présente les données minéralogiques recueillies par DRX dans les 3 zones distinguées sur les profils chimiques obtenus par EPMA (Electron Probe Micro-Analysis).

La figure III-6 montre que :

- la zone 1 et l'échantillon témoin ont des caractéristiques minéralogiques identiques ;
- la zone 2 est caractérisée par la disparition des pics de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et par des pics d'ettringite d'intensité plus élevée que dans la zone 1. De la calcite a également précipité dans cette zone ;
- la zone 3 présente des signes d'amorphisation, l'ensemble des phases cristallisées (anhydres et hydratées) ayant disparu de la zone dégradée hormis le C_4AF . Au moins deux halos centrés sur 3,35 Å et 8,1 Å sont observables. La zone dégradée ne présente aucune trace de citrate de calcium (ni d'aucun autre sel d'acide citrique), sel qui pourtant se forme en surface sous la forme $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (figure III-7). Cette absence suggère que ce sel se forme seulement à l'extérieur de l'échantillon ce qui est corrélé aux observations macroscopiques : le sel n'adhère pas à la matrice cimentaire.

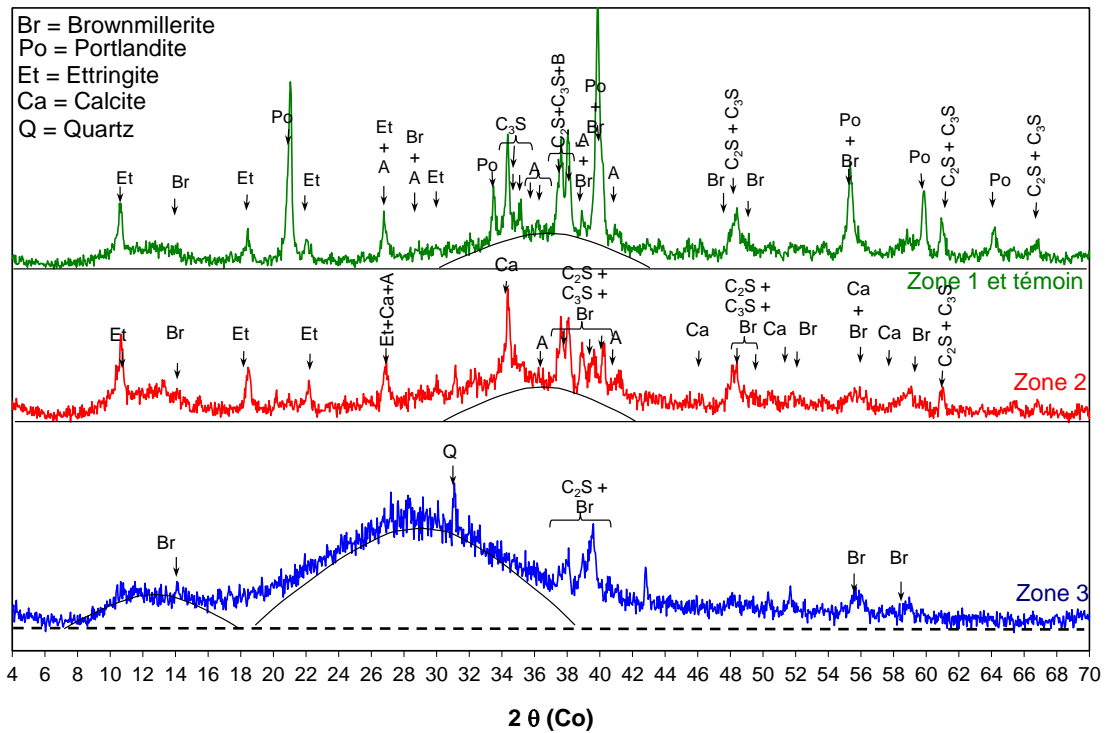


Figure III-6: Analyses minéralogiques par DRX d'un échantillon de pâte de ciment CEM I immergé dans l'acide citrique pendant 4 semaines

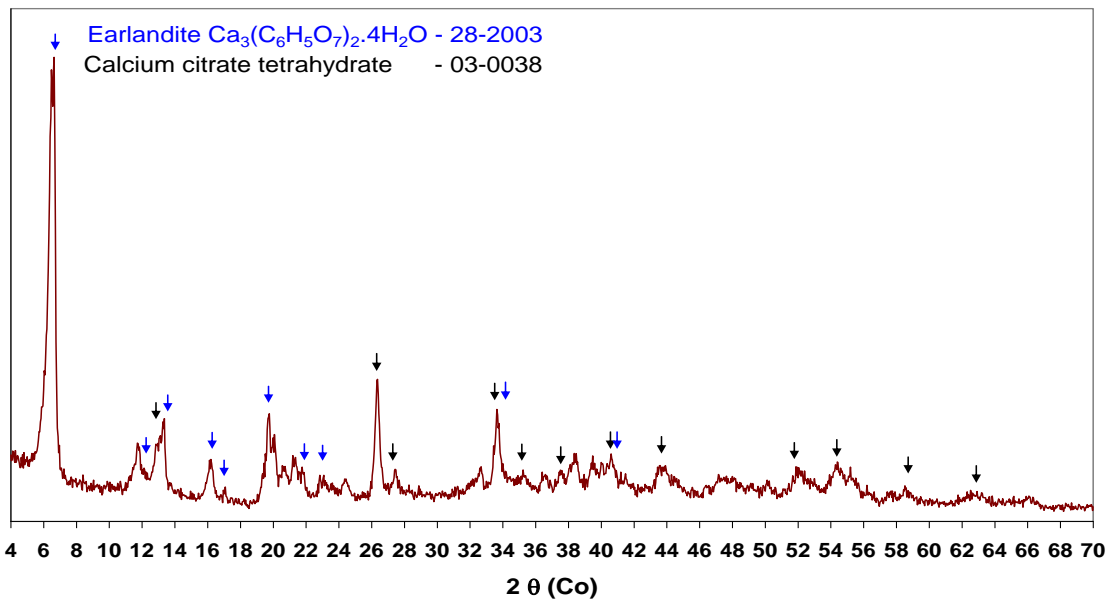
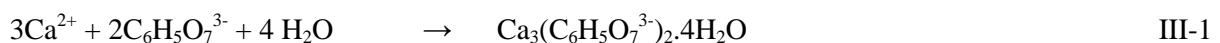


Figure III-7: Spectre DRX de sels collectés à la surface d'un échantillon de pâte de ciment CEM I immergé dans l'acide citrique pendant 4 semaines

Le sel de citrate de calcium est formé par la réaction entre les cations calcium libérés par la matrice cimentaire et l'anion citrate $C_6H_5O_7^{3-}$ issu de la dernière dissociation de l'acide citrique (base conjuguée) selon l'équation III-1.



La formation du sel de citrate de calcium nécessite que le pH de la solution soit au moins égal à 5, pH au-delà duquel l'anion $C_6H_5O_7^{3-}$ apparaît (figure III-8). La dissociation de l'acide se produit avec l'augmentation du pH liée à la libération des ions OH^- suivant la dissolution des phases hydratées, $Ca(OH)_2$ et C-S-H en particulier.

Les conditions de précipitation du citrate de calcium (pH, concentrations en acide citrique et Ca^{2+}) seront discutées au chapitre IV.

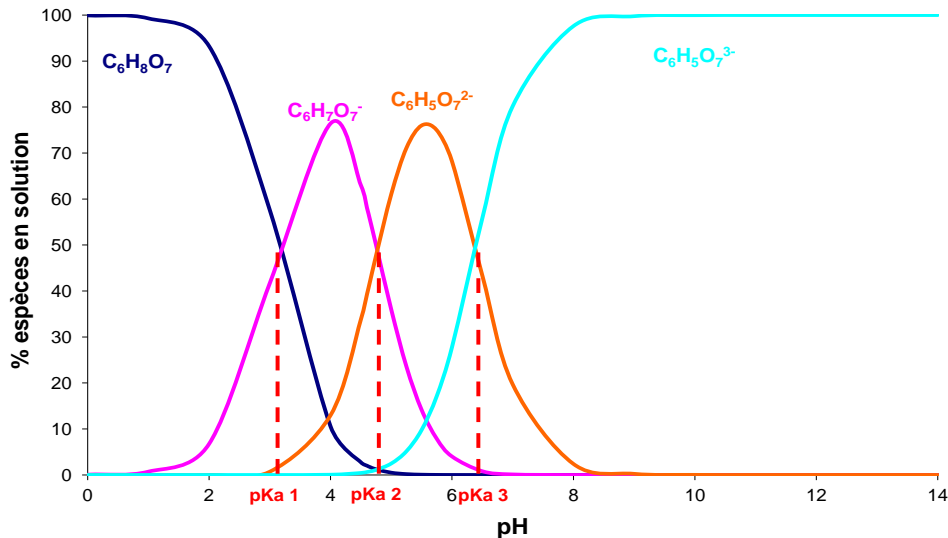


Figure III-8 : Diagramme de prédominance de l'acide citrique en fonction du pH

2.3.3 Acide succinique

2.3.3.1 Modifications chimiques

La figure III-9 montre la composition en oxydes d'un échantillon de pâte de ciment CEM I immergé dans une solution d'acide succinique en fonction de la distance à la surface en contact avec la solution agressive. Les courbes ont été corrigées par la méthode de (Bertron et al. 2009). Les zones dégradées et saines différenciées par le changement de couleur de la phénolphthaléine sont également rapportées sur le graphique. Cette figure montre que :

- les zones 1 et 2 ont sensiblement les mêmes caractéristiques que les zones 1 et 2 des échantillons plongés dans l'acide citrique. Dans la zone 2 en particulier, un léger enrichissement en SO_3 est observé - de la même façon que pour l'attaque par l'acide acétique - mais la teneur en $Ca(OH)_2$ ne semble pas être réduite par rapport à celle de la zone saine alors que la portlandite est dissoute dans cette zone (figure III-10) ;
- dans la zone 3, d'épaisseur sensiblement inférieure à la profondeur dégradée apparaissant sur la figure III-2 car la zone périphérique a été dissoute, les quantités de SiO_2 , Al_2O_3 et Fe_2O_3 sont bien conservées. Par ailleurs, du point de vue du profil de calcium, la zone 3 peut être subdivisée en deux sous-zones :
 - o la zone 3a, d'environ 400 μm d'épaisseur dans la partie intérieure de la zone dégradée, présente une teneur en masse de CaO qui est assez stable, à environ 15%,

- la zone 3b, dans la partie extérieure, est presque totalement décalcifiée. Considérant la quantité de calcium dans la zone 3, les C-S-H peuvent avoir été totalement décalcifiés dans cette zone.

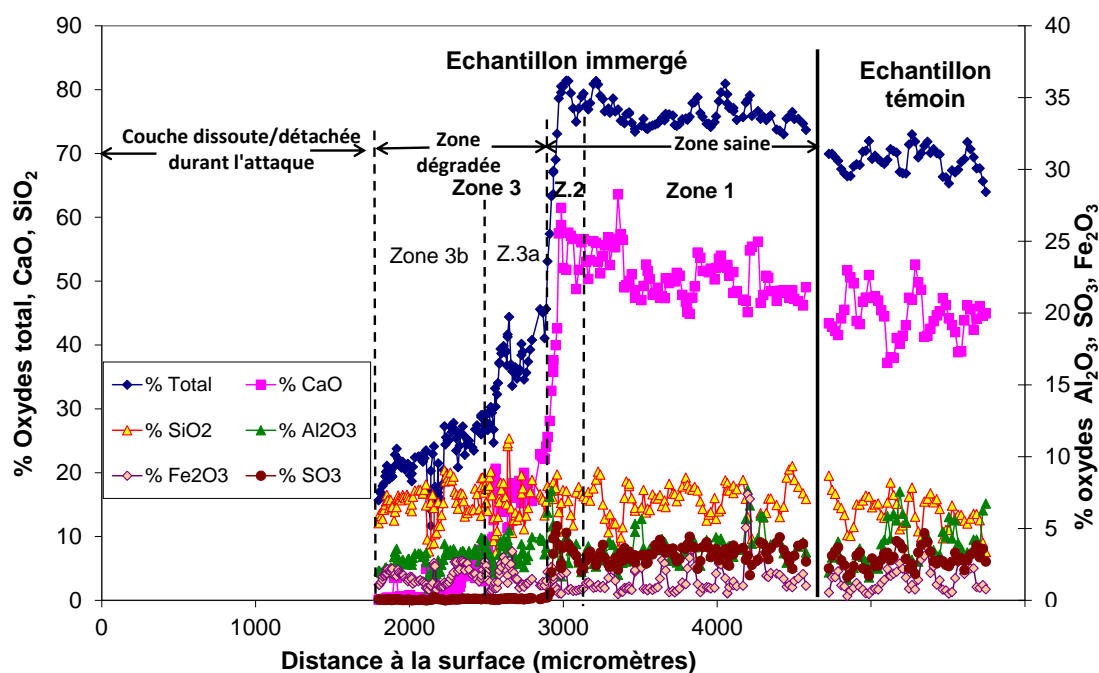


Figure III-9 : Profil de composition chimique d'un échantillon de pâte de ciment CEM I immergé dans l'acide succinique pendant 4 semaines - quantités absolues d'oxydes dans la zone saine et dans la zone altérée

2.3.3.2 Modifications minéralogiques

Les changements minéralogiques observés (figure III-10) dans les échantillons immergés dans l'acide succinique sont assez semblables à ceux observés pour les échantillons immergés dans l'acide acétique sauf à l'intérieur de la zone dégradée. En effet, dans la zone 3a, des pics de sels de succinate de calcium sont observés.

L'identification de ces pics a été réalisée à l'aide d'expérimentations complémentaires. La structure cristalline du succinate de calcium tri-hydraté est explicitée dans (Karipides et Reed (1980)). Les pics caractéristiques sont reportés à la figure III-11 et au tableau III-5.

Les pics apparaissant dans la zone 3a peuvent être attribués, à l'exception des pics à $2\theta = 14,5^\circ$ et $39,9^\circ$, au succinate de calcium trihydraté (SCT). Cependant, les intensités relatives des pics de la zone 3a sont différentes de celles du SCT. Pour compléter l'analyse et finaliser l'attribution des pics, des mélanges ont été réalisés en solution. Deux solutions d'acide succinique 0,28 M ont été additionnées d'hydroxyde de calcium en excès Ca(OH)_2 0,11 M. Pour l'une des deux solutions, de la soude a été ajoutée avec la même concentration que la solution agressive (0,145 M). Les précipités se formant en solution ont été collectés, séchés à 80°C pendant 48h puis analysés par DRX. Les résultats sont reportés à la figure III-11.

Les pics apparaissant à $2\theta = 14,5^\circ$ et $39,9^\circ$ dans la zone 3a sont également observés sur le spectre du précipité s'étant formé dans le mélange acide succinique 0,28 M + Ca(OH)_2 0,11 M. Ces pics peuvent donc, a priori, être attribués à un sel de succinate de calcium.

Par ailleurs, les intensités relatives des pics du sel collecté dans la solution contenant du NaOH sont similaires à celles de la zone 3a. En particulier, les pics situés à $2\theta = 21,28^\circ$ et $30,40^\circ$, d'intensités relatives 16 et 20 % respectivement dans le spectre du SCT, sont des pics principaux dans le spectre de la zone 3a. La présence de NaOH en solution semble donc modifier l'intensité relative des pics du sel de succinate. Néanmoins, il peut être noté que les pics singuliers identifiés sur les spectres acide succinique + $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + NaOH, en particulier celui à $2\theta = 25,3^\circ$, ne sont pas retrouvés sur le spectre de la zone 3a.

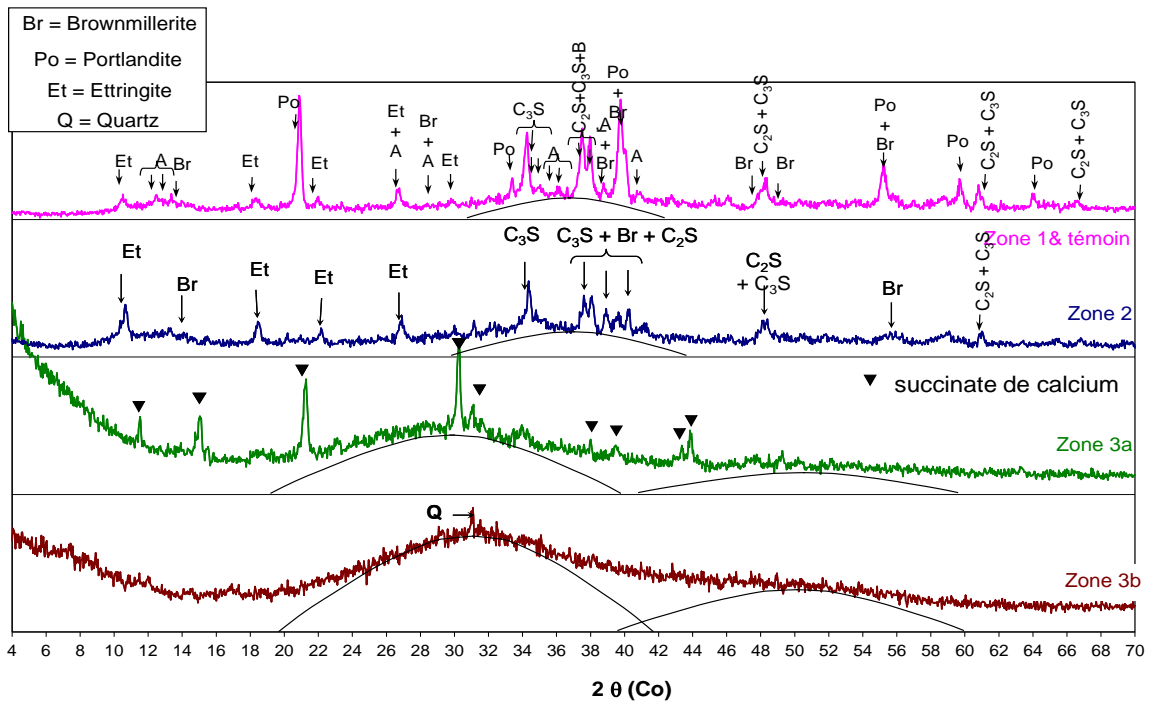


Figure III-10: Analyses minéralogiques par DRX d'un échantillon de pâte de ciment CEM I immergé dans l'acide succinique pendant 4 semaines

Tableau III-5 : Distances réticulaires et intensités des raies du succinate de calcium tri-hydraté (d'après Karipides et Reed (1980))

d (Å)	$2\theta(\text{Co})$	I/I_{max} (%)	d (Å)	$2\theta(\text{Co})$	I/I_{max} (%)
6,97	14,757	100	3,41	30,399	20
6,66	15,455	80	3,36	30,868	50
6,19	16,619	4	3,33	31,138	51
5,88	17,516	16	3,30	31,489	44
5,37	19,182	30	2,87	36,389	6
4,85	21,280	16	2,75	37,921	24
4,55	22,680	6	2,64	39,690	20
4,48	23,030	18	2,56	40,930	5,6
3,81	27,179	10	2,46	42,645	6
3,70	27,998	3,6			

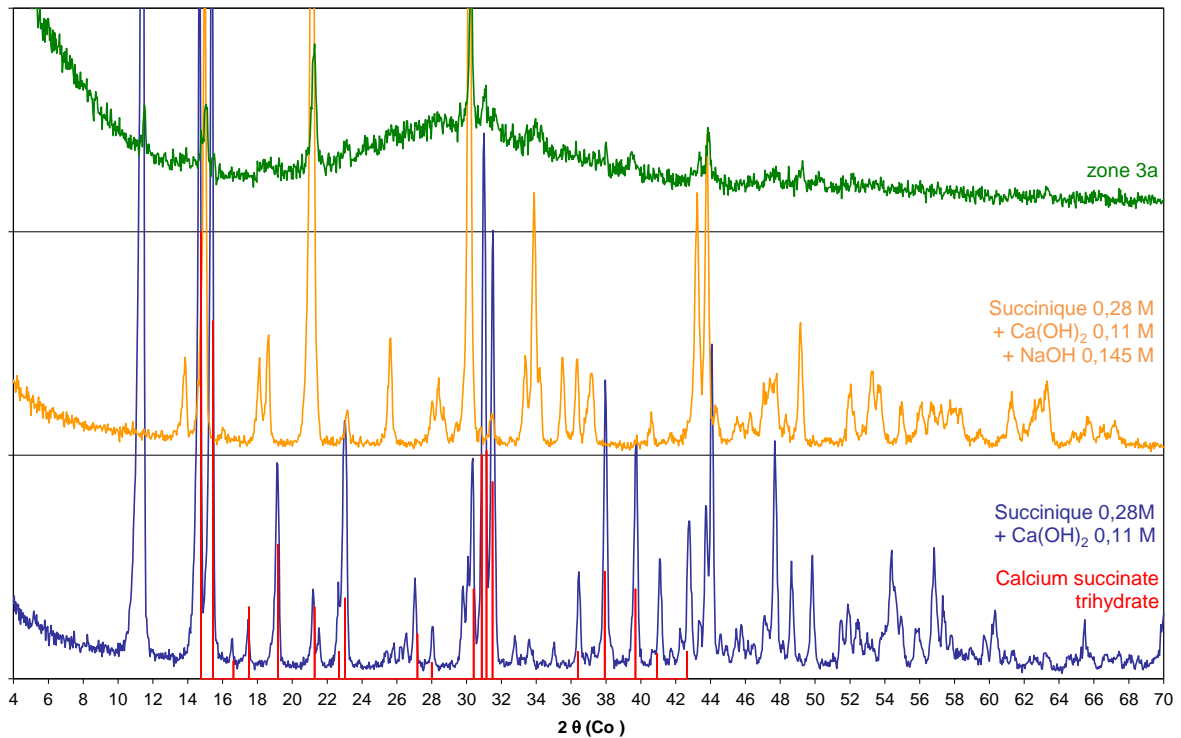
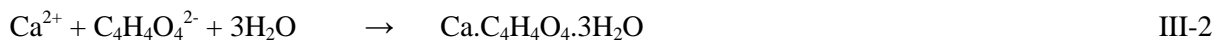


Figure III-11 : Analyses minéralogiques par DRX de la zone 3a de la pâte de ciment CEM I immergée dans l'acide succinique, des sels collectés dans les solutions d'acide succinique (0,28 M) et Ca(OH)_2 (0,11 M) éventuellement additionnées de NaOH (0,11 M), et raies du sel de succinate de calcium trihydraté d'après Karapides et Reed (1980)

Le sel de succinate de calcium est formé par la réaction entre les cations calcium libérés par la matrice cimentaire et l'anion succinate $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$ issu de la seconde dissociation de l'acide succinique selon l'équation III-2.



Le sel de succinate de calcium se forme dans la partie interne de la zone dégradée, donc à un pH supérieur à 4 et inférieur à 9,5 (pas de virage coloré de la phénolphtaléine). Dans ce domaine de pH, l'ion $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$ existe en solution, il est prédominant lorsque $\text{pH} > \text{pK}_{a2} = 5,61$ (figure III-12).

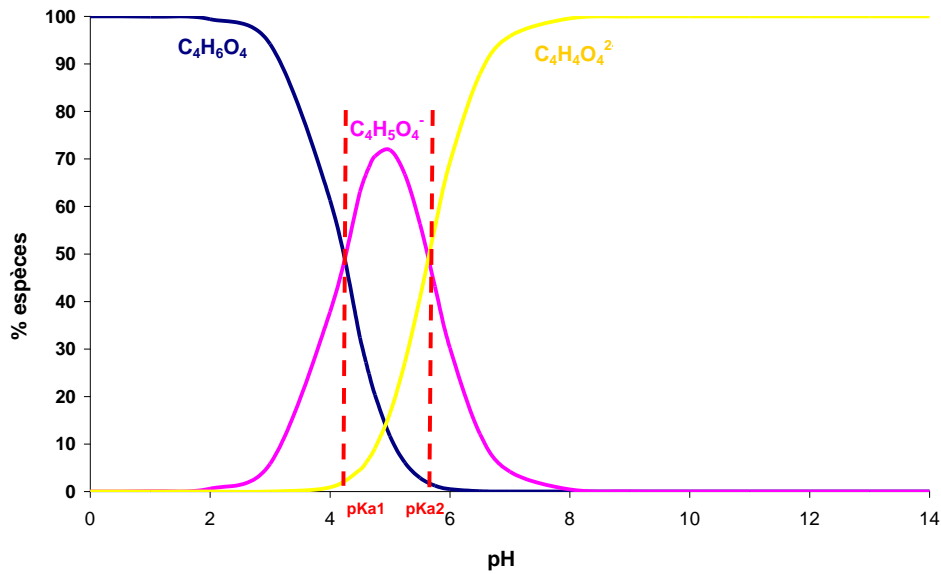


Figure III-12 : Diagramme de prédominance de l'acide succinique en fonction du pH

2.3.4 Acide malique

2.3.4.1 Modifications chimiques

La figure III-13 donne la composition en oxydes d'un échantillon immergé pendant 4 semaines dans l'acide malique, et la composition en oxydes d'un échantillon témoin. La zone périphérique a été partiellement dissoute.

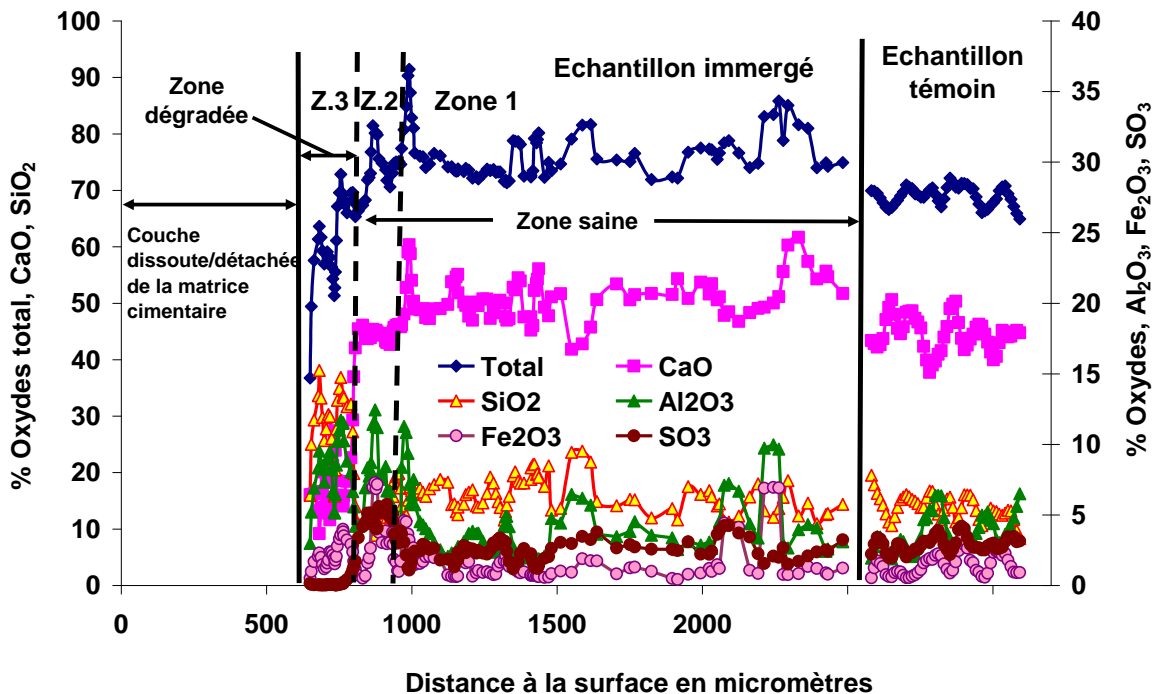


Figure III-13 : Profil de composition chimique d'un échantillon de pâte de ciment CEM I immergé dans l'acide malique pendant 4 semaines

La figure III-13 montre que :

- les zones 1 et 2 ont les mêmes caractéristiques chimiques que les zones 1 et 2 des échantillons plongés dans l'acide acétique. La zone 2 est notamment légèrement décalcifiée et enrichie en sulfates ;
- la zone 3, ou zone altérée, est très fine (d'épaisseur 200 μm environ). Les oxydes SiO_2 et Al_2O_3 y sont bien conservés et cette zone n'est pas totalement décalcifiée du fait de la précipitation de phases calciques (figures III-14 et III-15).

2.3.4.2 Modifications minéralogiques

Les analyses minéralogiques réalisées dans chacune des zones identifiées à la figure III-13 et présentées à la figure III-14 montrent que :

- les zones 1 et 2 des échantillons de pâte de ciment CEM I plongés dans les solutions d'acide malique ont des caractéristiques minéralogiques similaires à celles des zones 1 et 2 des échantillons immergés dans les autres acides ;
- le spectre de la zone 3 présente des halos similaires à ceux de la zone 3 de pâtes immergées dans l'acide acétique, halos caractéristiques d'un gel silico-alcalin contenant de l'aluminium et du fer. Néanmoins, un grand nombre de pics sont également observés et n'ont pas pu être identifiés avec la base de données disponible au LMDC.

Par conséquent, une étude a été menée en comparant les spectres de la zone 3 (spectre bleu) à celui de précipités obtenus en mélangeant de la chaux $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en excès (0,28 M) avec de l'acide malique 0,28 M (spectre noir). Le mélange a été agité pendant les 30 premières minutes puis conservé à 20°C dans un contenant fermé hermétiquement. Après 2 jours, les cristaux formés ont été récupérés et séchés à 80°C pendant 48 heures. Ils ont ensuite été broyés (< 80 μm) et analysés par DRX. Les deux spectres présentent les mêmes pics ce qui suggère que les pics de la zone 3 correspondent à un sel de malate de calcium dont la formule chimique n'a pas été déterminée (degré d'hydratation en particulier). Pour mémoire, les sels de malate de calcium recensés dans la littérature sont les formes hexahydratée (Shead 1952), trihydratée (Devatine et al. 2003), octahydratée et décahydratée (Jini et al 2005).

Après 6 mois d'immersion, l'analyse DRX de la zone 3 a été renouvelée, son aspect ayant changé. Cette analyse a révélé la disparition des pics de malate de calcium, les 3 halos observés sur la figure III-14 étant eux préservés. Les sels de malate de calcium étant modérément solubles dans l'eau, ils ont certainement été dissous au fur et à mesure des renouvellements de solution qui ont eu pour conséquence de réduire les concentrations de calcium et donc vraisemblablement de déstabiliser le sel.

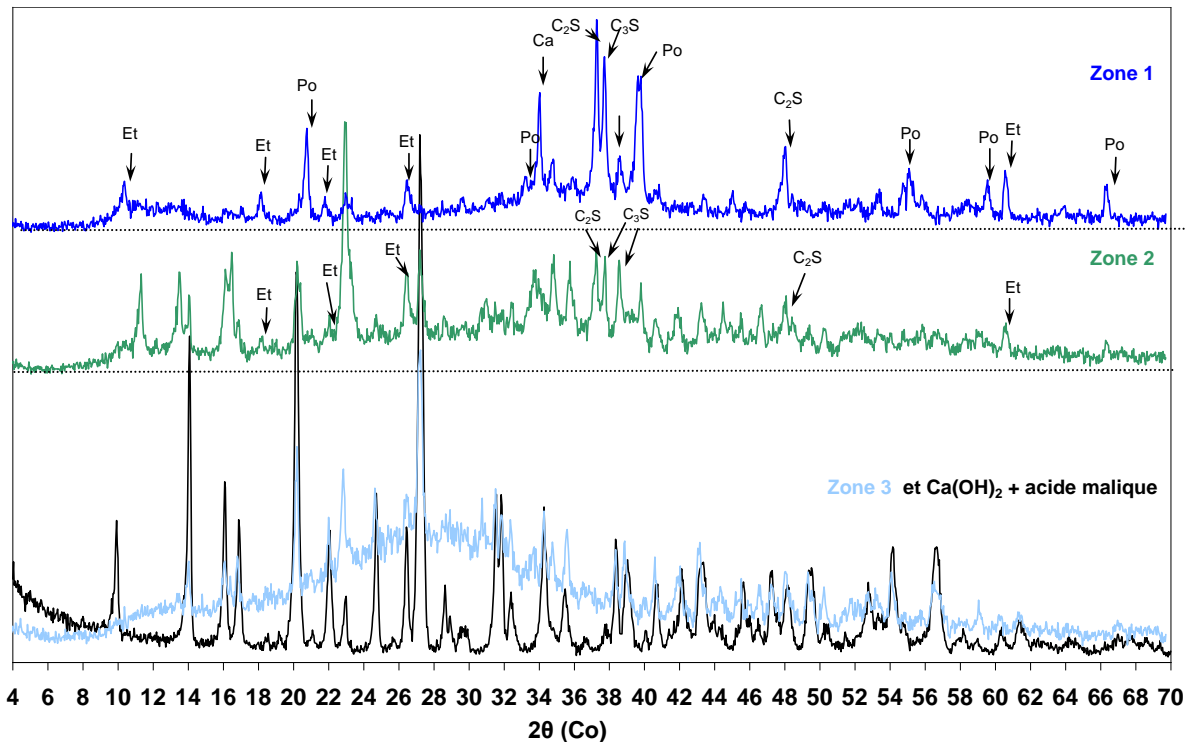


Figure III-14: Spectres DRX d'un échantillon de pâte de ciment CEM I immergé dans l'acide malique pendant 4 semaines et d'un précipité collecté dans un mélange acide malique- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (0,28 M-0,28 M)

2.3.5 Acide tartrique

2.3.5.1 Modifications chimiques

Le suivi des pertes de masses et profondeurs dégradées (figure III-2) pour les échantillons exposés à l'acide tartrique a montré deux phases :

- des vitesses d'altération nulles avant 50 jours d'immersion,
- une augmentation légère de ces vitesses au-delà de 50 jours d'immersion, les cinétiques d'altération restant modérées (profondeur dégradée observée après un an d'immersion : 1,5 mm).

Par conséquent, les analyses chimiques ont été effectuées par microsonde électronique pour deux échéances : au bout d'un mois et de dix mois d'immersion (figures III-15 et III-16).

Après 4 semaines d'immersion, le profil chimique n'a montré que deux zones, ces deux zones ayant causé le virage coloré de la phénolphtaléine (figure III-15) :

- la zone 1, de même composition chimique que l'échantillon témoin,
- la zone 2, d'environ 50 μm d'épaisseur, présentant une légère décalcification.

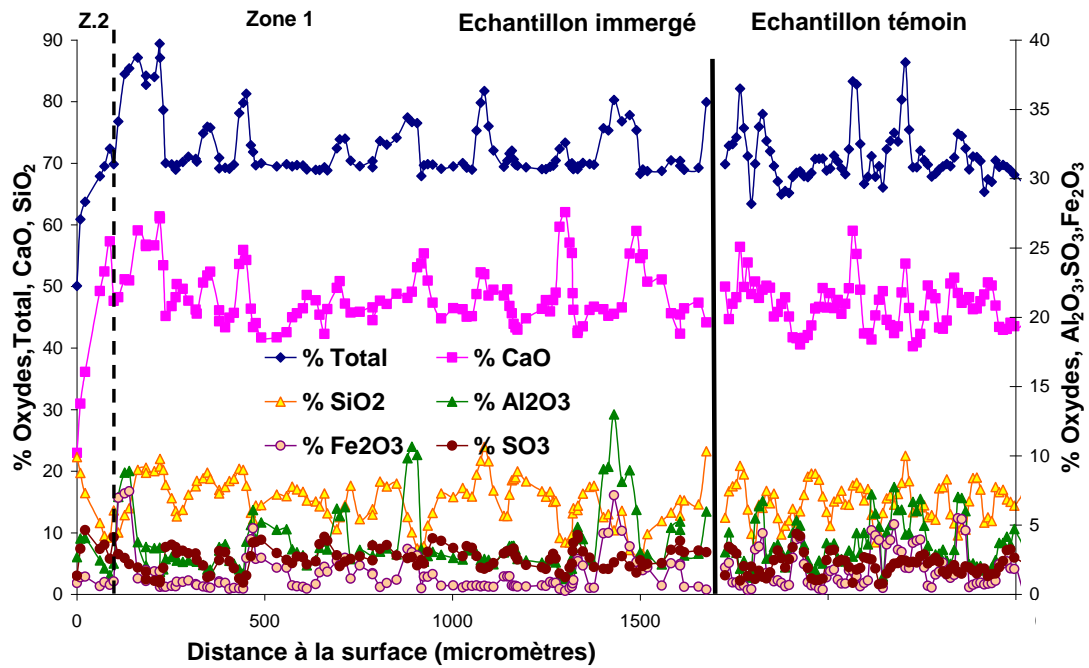


Figure III-15: Profil de composition chimique d'un échantillon de pâte de ciment CEM I immergé dans l'acide tartrique pendant 4 semaines

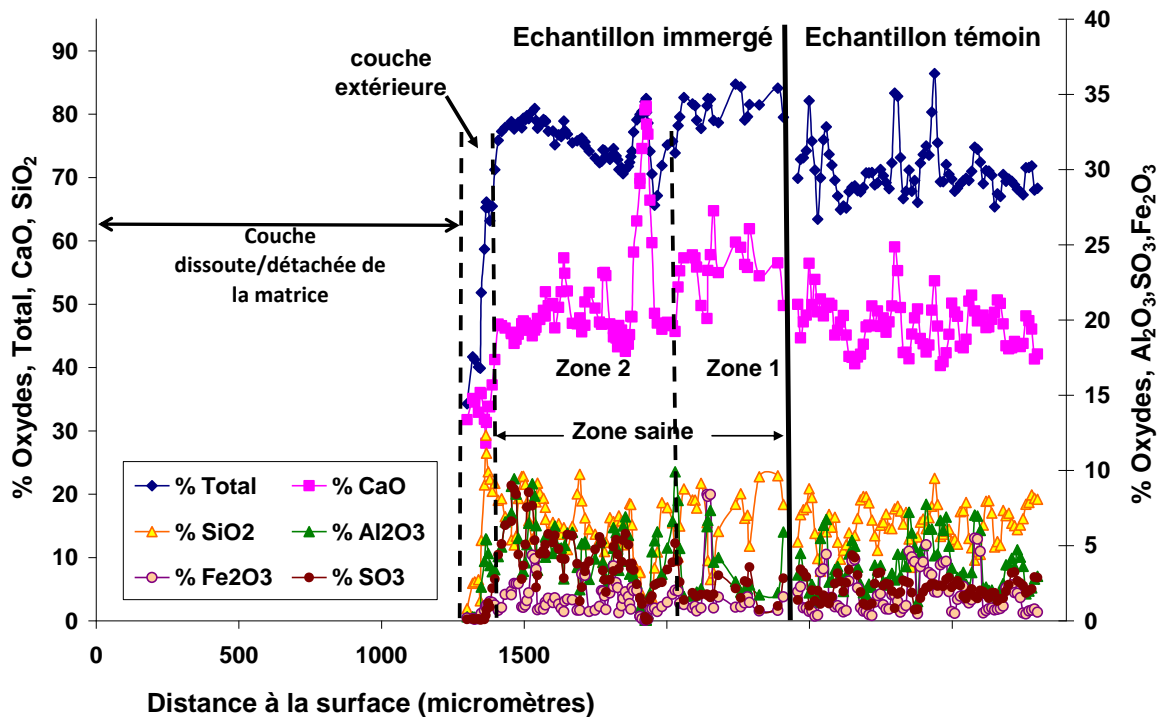


Figure III-16: Profil de composition chimique d'un échantillon de pâte de ciment CEM I immergé dans l'acide tartrique pendant 10 mois

Après 10 mois d'immersion, les analyses microsonde ont montré 3 zones (figure III-16) :

- la zone 1, ayant la même composition chimique que l'échantillon témoin ;

- la zone 2, d'environ 550 μm d'épaisseur, est décalcifiée et légèrement enrichie en sulfates, du fait de la dissolution de la portlandite d'une part et de la probable précipitation d'ettringite secondaire d'autre part (voir figure III-17). Une forte concentration en CaO est observée localement, probablement liée à la présence d'un cristal de tartrate de calcium, phase qui précipite dans la zone 2. Les zones 1 et 2 ont causé le virage coloré de la phénolphtaléine ;
- en périphérie de l'échantillon, une fine couche d'environ 40 μm d'épaisseur composée seulement du calcium parmi les éléments analysés. La zone extérieure des échantillons a été complètement dissoute lors de l'attaque par l'acide tartrique, c'est pourquoi aucune zone décalcifiée, telle la zone 3 de l'échantillon immergé dans de l'acide citrique, n'est observée.

2.3.5.2 Modifications minéralogiques

La figure III-17 montre les résultats de l'analyse minéralogique par DRX d'un échantillon immergé dans l'acide tartrique pendant 10 mois.

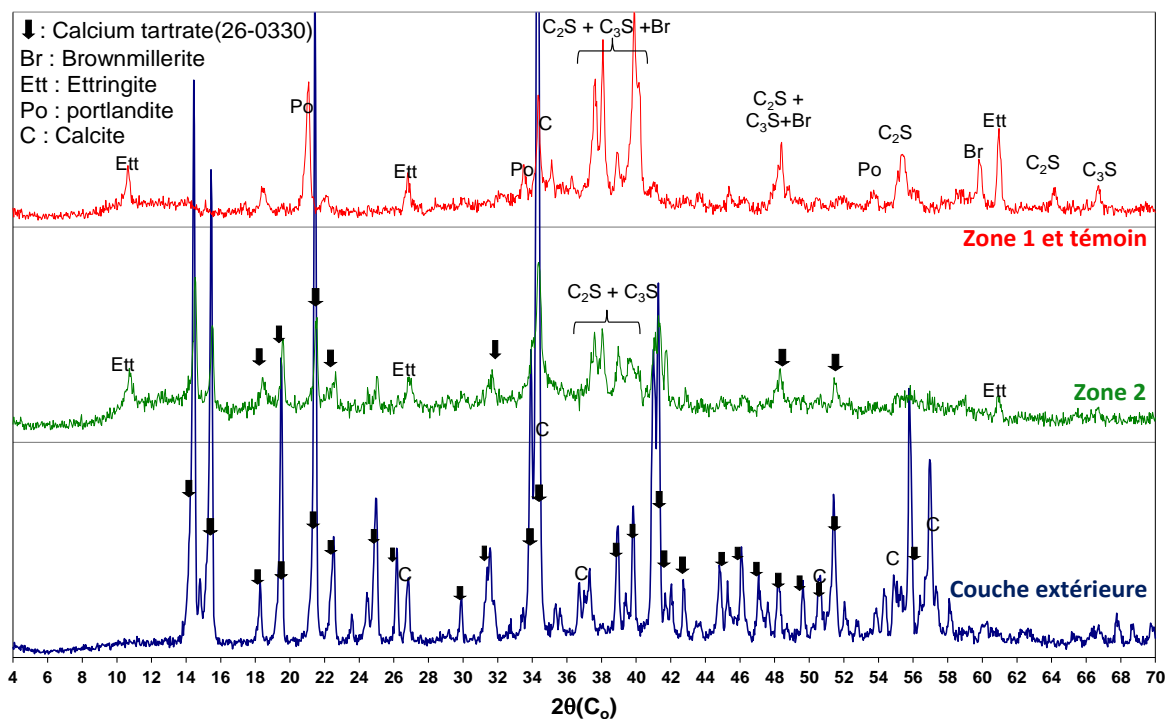


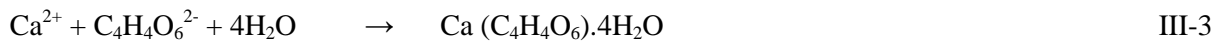
Figure III-17: Analyses minéralogiques par DRX d'un échantillon de pâte de ciment CEM I plongé dans l'acide tartrique pendant 10 mois

Les analyses montrent que :

- la zone 1 a les mêmes caractéristiques minéralogiques que l'échantillon témoin ;
- le $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a disparu de la zone 2 et des pics de tartrate de calcium tétra-hydraté sont présents ;
- la couche extérieure est très cristallisée. Elle contient du tartrate de calcium ($\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) et de la calcite.

Comme dans le cas de l'acide acétique où la calcite avait précipité dans la zone de transition, la présence de calcite dans la couche externe pourrait être attribuée à la réaction entre les ions calcium issus de la dissolution des phases calciques de la pâte de ciment et des ions carbonates eux-mêmes libérés consécutivement à la décomposition des phases carbonatées AFm (mono-ou héli-carboaluminate, Matschei et al. 2007). Ces phases sont dissoutes juste après le $\text{Ca}(\text{OH})_2$ durant la lixiviation d'une pâte de CEM I (Moranville et al. 2004). Une autre hypothèse est envisageable, celle de la réaction des Ca^{2+} de la solution interstitielle avec le CO_2 de l'air lors des analyses par DRX. Cette deuxième hypothèse est néanmoins moins probable lorsque sont considérés (i) l'épaisseur importante sur laquelle a eu lieu la précipitation de calcite (environ 600 micromètres) et (ii) le temps court de l'analyse par DRX (1 heure par acquisition de spectre).

Le sel de tartrate de calcium est formé par la réaction entre les cations calcium libérés par la matrice cimentaire et l'anion tartrate $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ issu de la seconde dissociation de l'acide tartrique selon l'équation III-3.



Le sel de tartrate de calcium se forme :

- en surface de l'échantillon, donc a priori dans des conditions de pH comprises entre celle de la solution agressive (soit pH 4) et pH 9,5 puisque la couche de tartrate ne provoque pas le virage coloré de la phénolphtaléine. A pH 4, l'anion $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ représente environ 25 % des espèces tartrates issues de la dissociation de l'acide tartrique (figure II-18) ;
- dans la zone 2, donc pour un pH supérieur à 9,5 (virage coloré de la phénolphtaléine) et inférieur à 12,5, pH en deçà duquel la portlandite est dissoute. Dans ce domaine de pH, l'ion $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ est la seule forme de tartrate présente en solution.

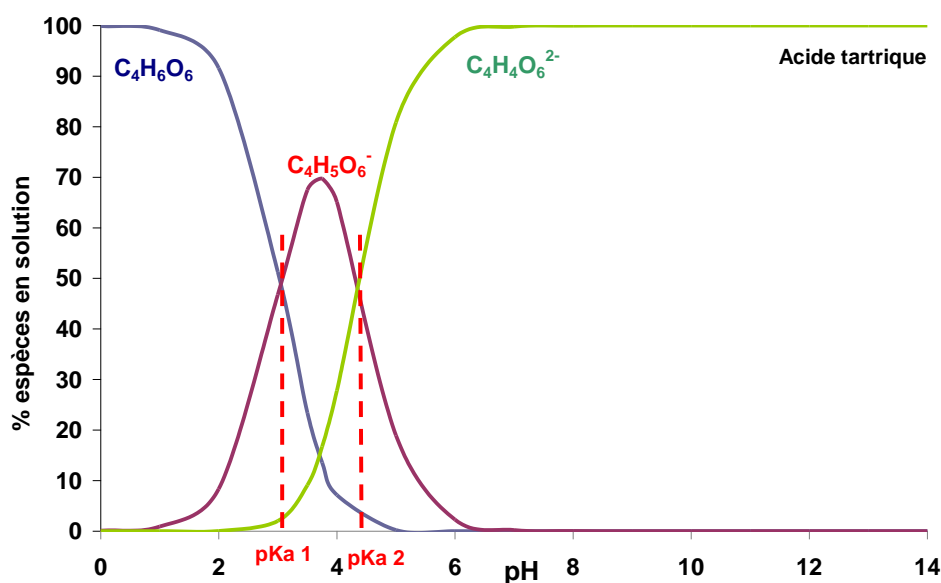


Figure III-18: Diagramme de prédominance de l'acide tartrique

2.3.6 Acide oxalique

2.3.6.1 Modifications chimiques

L'analyse par microsonde électronique (figure III-19) a montré qu'il n'y avait aucun changement notable dans la composition chimique de la matrice cimentaire en fonction de la distance à la surface en contact avec la solution agressive. Il n'y a notamment pas de perte de calcium dans cet échantillon. Les analyses chimiques du calcium par ICP-AES (paragraphe 2.4) permettront de confirmer que le calcium n'est pas relargué en solution.

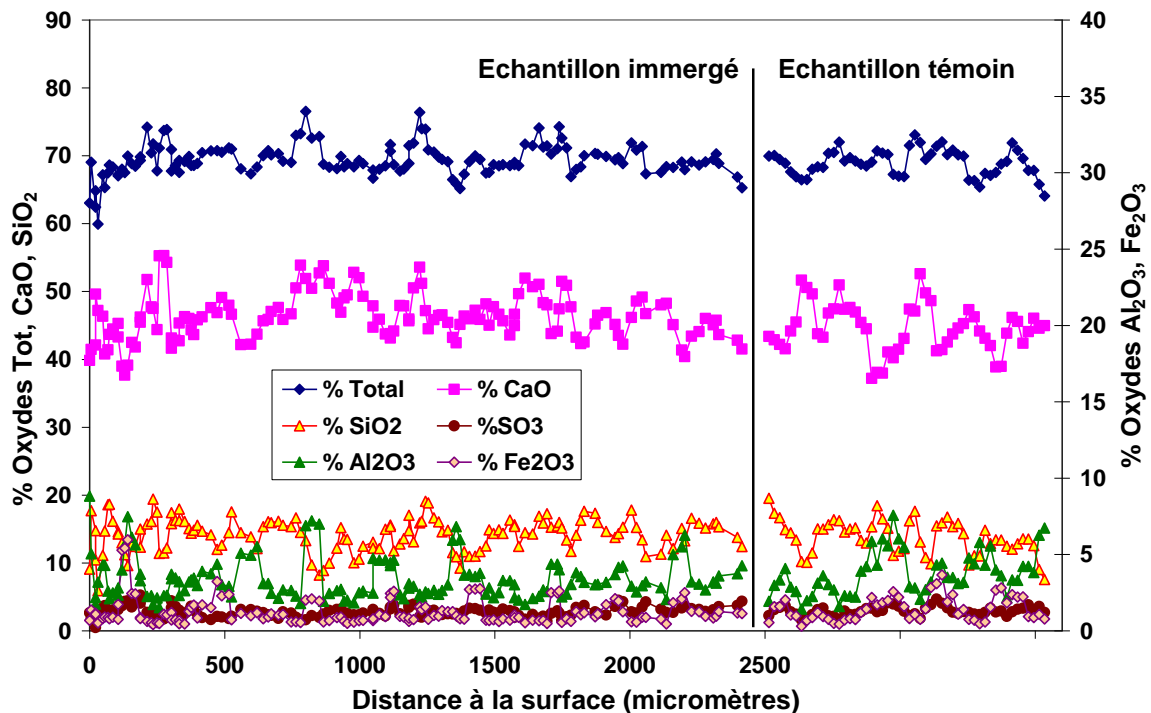


Figure III-19 : Profil de composition chimique d'un échantillon de pâte de ciment CEM I immergé dans l'acide oxalique pendant 4 semaines

2.3.6.2 Modifications minéralogiques

Les analyses par DRX (figure III-20) ont fait apparaître deux zones de composition minéralogiques différentes :

- le cœur de l'échantillon ou zone 1 de mêmes caractéristiques minéralogiques que le témoin ;
- la zone périphérique, ou zone 2 d'une épaisseur de 200 μm environ, où l'hydroxyde de calcium a disparu de l'échantillon, et de l'oxalate de calcium mono-hydraté $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ou whewellite, s'est formé dans cette zone ainsi que sur la surface de l'échantillon.

Le sel d'oxalate de calcium s'est donc formé, a priori, à partir du calcium libéré par la dissolution de la portlandite et éventuellement par une partie des C-S-H qui auraient été dissous pendant l'attaque, dissolution qui ne peut pas être mise en évidence par DRX. Des attaques de pâtes de CEM III/C par des solutions d'acide oxalique réalisées au chapitre V

permettront de compléter cette analyse et montreront que l'oxalate de calcium monohydraté se forme aux dépens de la portlandite qui est, dans le cas de cette attaque, bénéficiaire au bon comportement de la matrice.

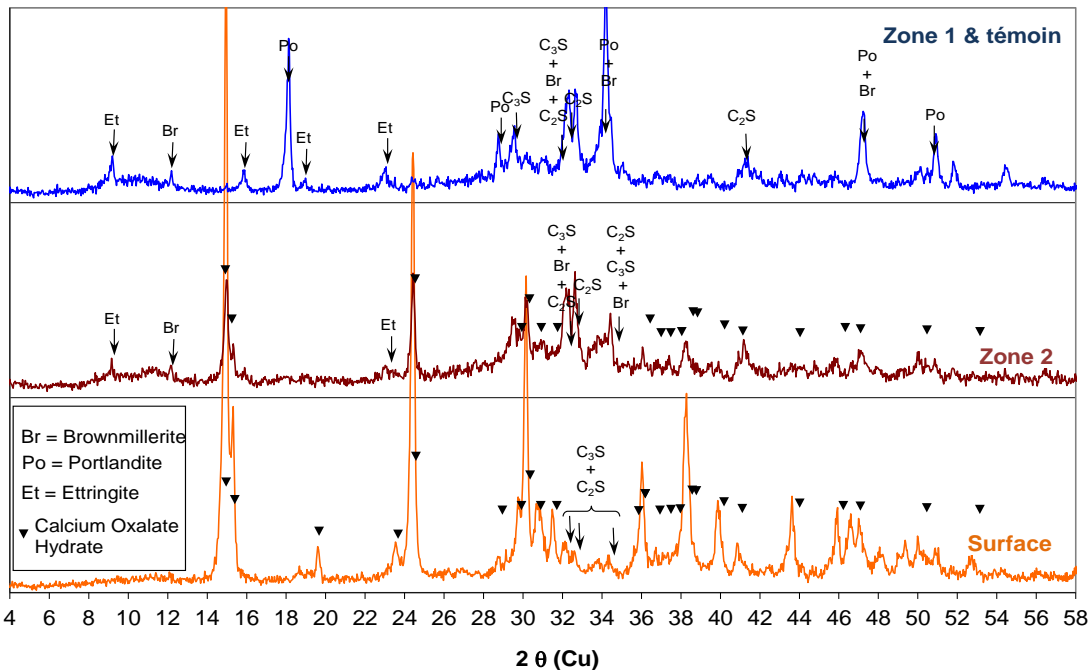


Figure III-20: Analyses minéralogiques par DRX d'un échantillon de pâte de ciment CEM I plongé dans l'acide oxalique pendant 4 semaines

Le sel d'oxalate de calcium mono-hydraté (whewellite) est formé par la réaction entre les cations calcium libérés par la matrice cimentaire et l'anion oxalate $C_2O_4^{2-}$ issu de la seconde dissociation de l'acide oxalique selon l'équation III-4.



Le sel se forme :

- en surface de l'échantillon, donc a priori dans des conditions de pH comprises entre celle de la solution agressive, soit pH 0,85, et pH 9,5 puisque la couche d'oxalate ne provoque pas le virage coloré de la phénolphthaléine. Or à pH 4, l'anion $C_2O_4^{2-}$ n'est pas du tout présent en solution (figure III-21). La formation du sel en surface a donc nécessité une augmentation locale du pH (au moins jusqu'à 2, pH à partir duquel l'anion commence à apparaître), liée à la libération d'ions hydroxyles consécutive à la dissolution de la portlandite ;
- dans la zone périphérique, donc pour un pH supérieur à 9,5 (virage coloré de la phénolphthaléine) et inférieur à 12,5, pH en deçà duquel la portlandite est dissoute. Dans ce domaine de pH, l'ion $C_2O_4^{2-}$ est la seule forme d'oxalate présente en solution (figure III-21).

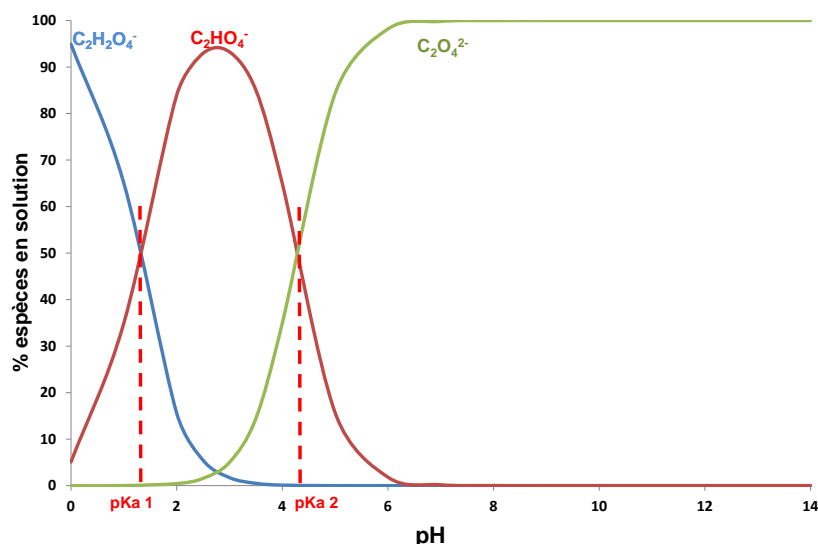


Figure III-21 : Diagramme de prédominance de l'acide oxalique en fonction du pH

2.3.7 Mélanges d'acides (Acétique-Oxalique et Acétique-Citrique-Oxalique)

2.3.7.1 Modifications chimiques

Les figures III-22 et III-23 présentent les profils de composition chimique des échantillons de pâte de ciment CEM I plongés pendant 1 mois dans un mélange AO (acétique 2/3-oxalique 1/3, concentration totale en acide 0,28 M) et dans un mélange ACO (acétique 1/3-citrique 1/3-oxalique 1/3, concentration totale en acide 0,28 M), respectivement.

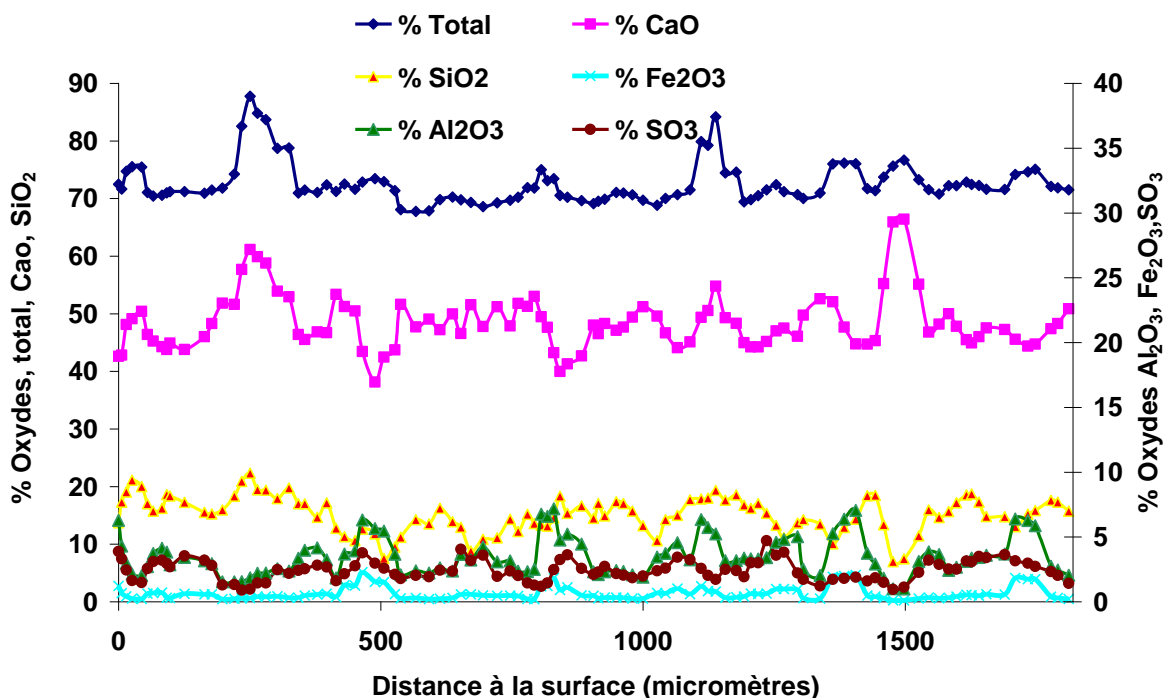


Figure III-22 : Profil de composition chimique d'un échantillon de pâte de ciment CEM I immergé dans un mélange d'acides AO à 0,28M (acétique 2/3-oxalique 1/3) pendant 4 semaines.

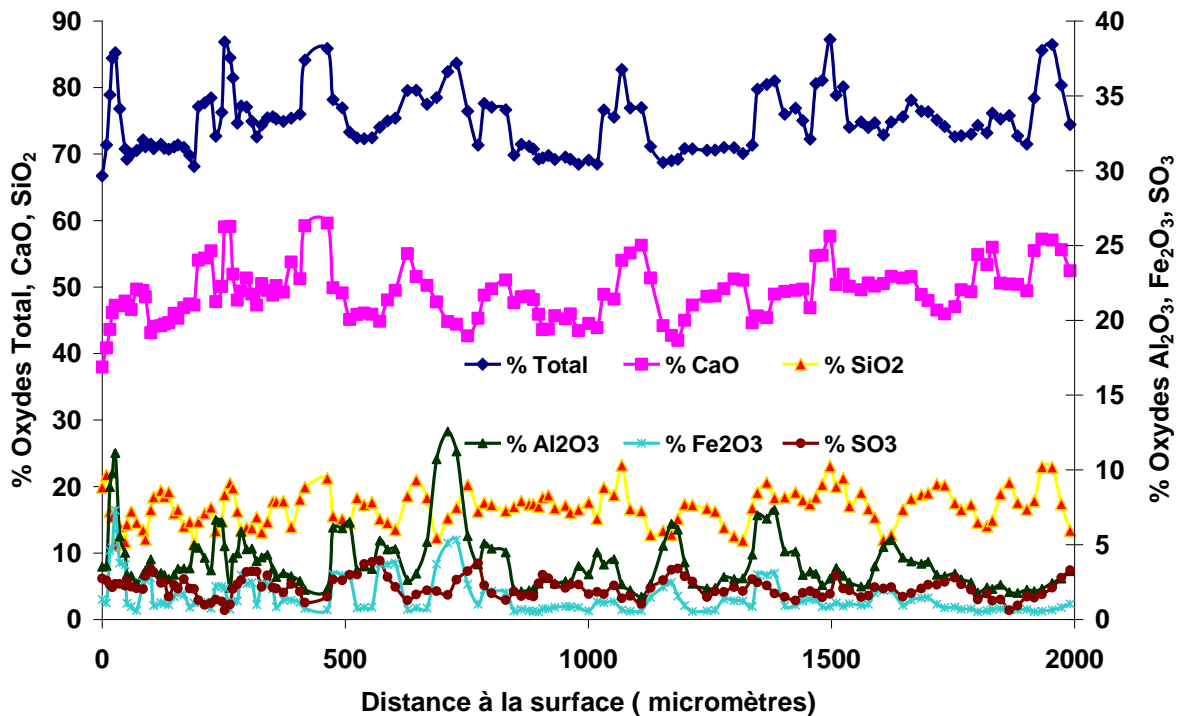


Figure III-23 : Profil de composition chimique d'un échantillon de pâte de ciment CEM I immergé dans un mélange d'acides ACO à 0,28M (acétique 1/3-citrique 1/3-oxalique 1/3) pendant 4 semaines

Aucune variation des profils de composition chimique n'a été observée pour les deux solutions agressives, et notamment aucune baisse de la quantité d'oxyde de calcium. Ceci est typique d'une attaque par de l'acide oxalique et est très différent des attaques par les acides acétique (voir figure III-3) et citrique (figure III-5) et suggère que, dans les conditions expérimentales étudiées, l'acide oxalique a un effet prépondérant sur l'acide acétique et sur l'acide citrique.

2.3.7.2 Modifications minéralogiques

Néanmoins, l'aspect des échantillons après immersion dans ces mélanges d'acides est différent de celui des éprouvettes plongées dans l'acide oxalique seul, les échantillons plongés dans les mélanges d'acides étant recouverts de sels visibles à l'œil nu (tableau III-4). La surface de l'échantillon plongé dans l'acide oxalique seul était légèrement rugueuse du fait de la précipitation de sels d'oxalate de calcium mono-hydraté, comme l'ont montré les analyses par DRX (tableau III-4 et figure III-20).

Les analyses par DRX ont révélé que les sels observés à la surface des éprouvettes plongées dans les mélanges d'acides sont de l'oxalate de calcium mono-hydraté (whewellite) et de l'oxalate de calcium di-hydraté (weddelite) (figure III-24). L'aspect poudreux des échantillons plongés dans les deux mélanges d'acides ACO et AO pourrait donc s'expliquer par la présence de weddelite.

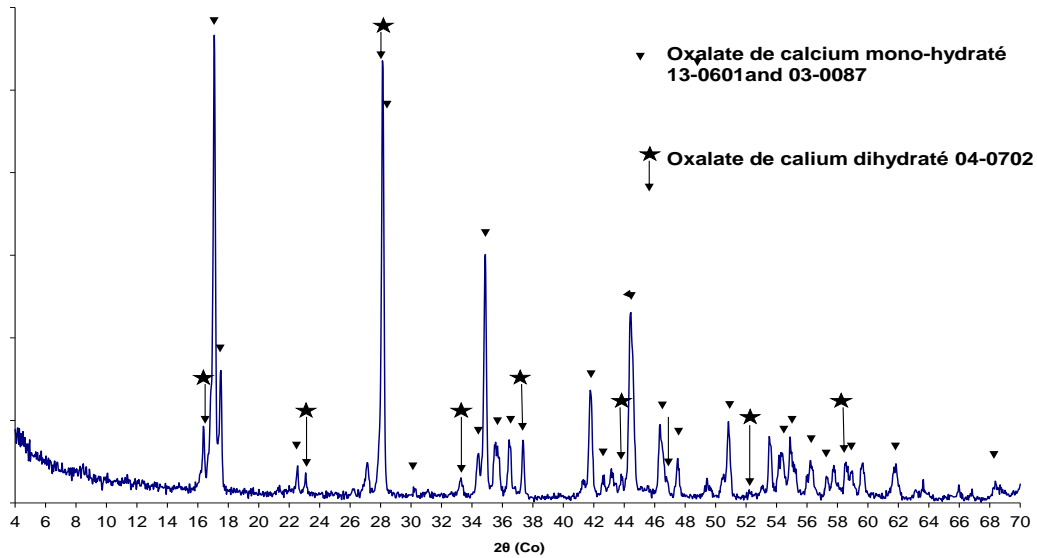
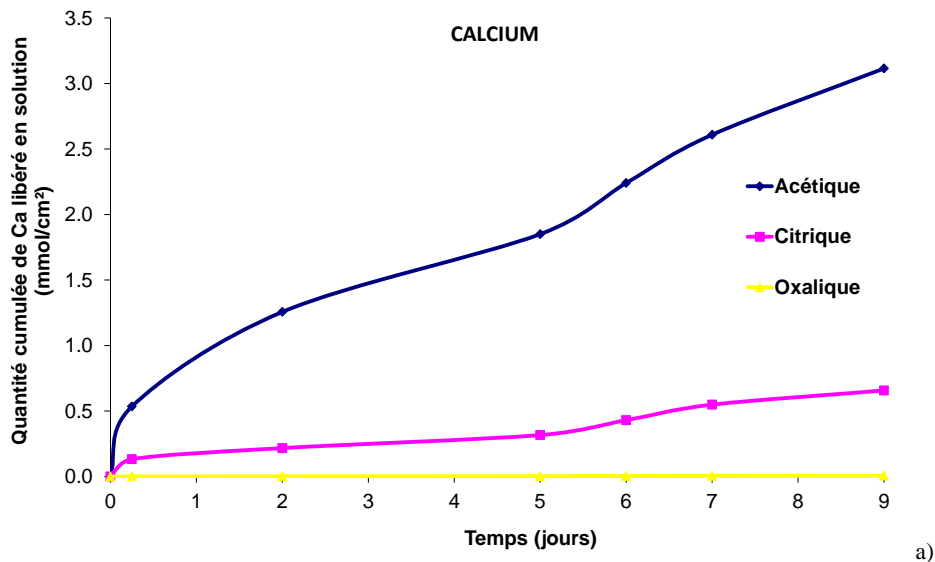


Figure III-24 : Spectre DRX d'un échantillon de pâte de ciment CEM I plongé dans le mélange d'acides AO (acétique 2/3-oxalique 1/3) pendant 4 semaines

2.4 Relargage des cations cimentaires en solution

La figure III-25 présente les quantités cumulées de calcium, aluminium, fer et potassium libérées en solutions par les échantillons cubiques de pâtes de ciment par unité d'aire de surface en contact avec la solution. Les dosages ont été réalisés pour les solutions d'acides acétique, citrique et oxalique.



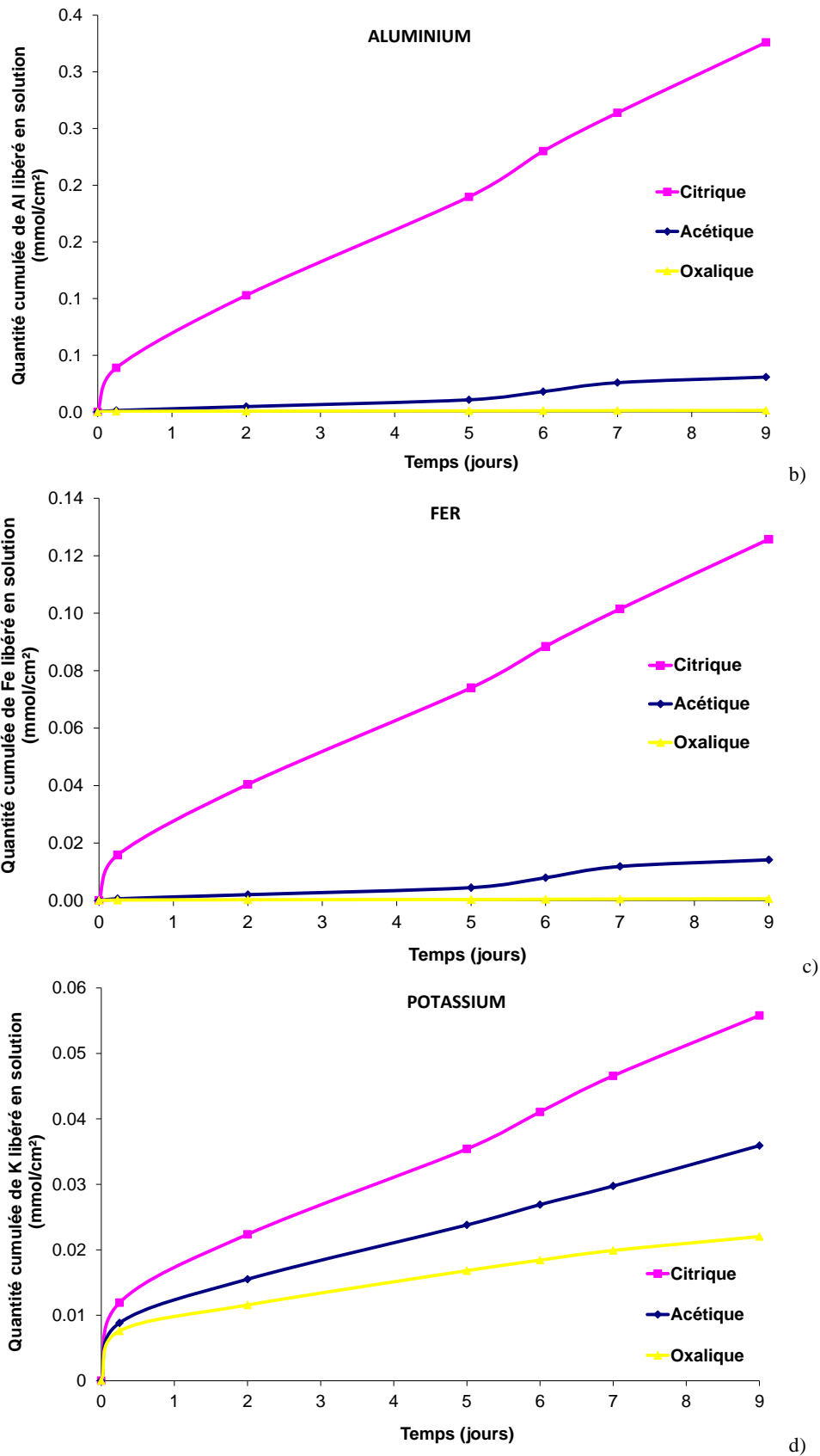


Figure III-25 : Quantités cumulées de a) Ca, b) Al, c) Fe et d) K libérées dans les solutions d'acides acétique, citrique et oxalique par les pâtes de ciment CEM I (par unité d'aire en contact avec la solution)

Les relargages en solution des cations cimentaires sont significativement différents pour les trois acides étudiés :

- **Calcium** : les quantités de calcium en solution sont élevées pour l'acide acétique et atteignent $3,11 \text{ mmol/cm}^2$ au bout de 9 jours d'expérience. Malgré les vitesses d'altération très élevées observées avec l'acide citrique (les plus élevées de tous les acides testés), le calcium libre en solution est significativement moins concentré que pour l'acide acétique ($0,66 \text{ mmol/cm}^2$ au bout de 9 jours). Ceci est lié au fait que, d'une part, la zone dégradée des pâtes de ciments immergées dans l'acide acétique est complètement décalcifiée (figure III-3) et, d'autre part, comme il a été vu au paragraphe 2.3.2, des sels de citrate de calcium précipitent en solution, combinant ainsi une partie du calcium libéré par la pâte. En revanche, l'attaque par l'acide oxalique ne libère pas de calcium en solution. Le calcium précipite dans la zone périphérique sous forme d'oxalate de calcium monohydraté ou whewellite. Cette réaction combine donc l'intégralité du calcium libéré par la dissolution de la portlandite, probablement du fait de la solubilité très faible de ce sel (tableau II-4 du chapitre II) ;
- **Aluminium et fer** : ce sont, respectivement, les deuxième et troisième éléments dosés les plus concentrés en solution. Les comportements sont similaires pour ces deux éléments. Les relargages les plus importants en solution sont obtenus avec l'acide citrique ($0,326$ et $0,126 \text{ mmol/cm}^2$ pour Al et Fe respectivement au bout de 9 jours). Les relargages dans les solutions d'acide acétique sont significativement plus faibles ($0,031$ et $0,015 \text{ mmol/cm}^2$ respectivement pour Al et Fe). En effet, comme il a été vu au paragraphe 2.3.1.1, l'aluminium et le fer sont bien conservés dans la zone dégradée des pâtes immergées dans l'acide acétique. Les teneurs en Al et Fe plus fortes en solution d'acide citrique sont vraisemblablement liées au fait que la zone périphérique des échantillons est complètement dissoute dans cet acide. Les sels précipités sont des sels de citrate de calcium et ne combinent donc pas ces deux éléments ;
- **Potassium** : les concentrations retrouvées en solution sont très faibles, conformément aux teneurs initiales dans la pâte. Comme pour Al et Fe, la libération de K est plus forte dans l'acide citrique que dans l'acide acétique. Comme il a été montré dans le travail de Bertron et al. (2004a), la zone dégradée des pâtes de CEM I immergées dans de l'acide acétique est enrichie en potassium car cet élément possède une affinité particulière pour le gel de silice (Iler 1979), squelette de la pâte de ciment décalcifiée et s'y adsorbe. Dans le cas de l'acide citrique, la dissolution de la zone périphérique de la pâte libère le potassium en solution. Enfin, un comportement particulier du potassium est noté dans l'acide oxalique puisque les concentrations ne sont pas nulles. La grande mobilité des alcalins de la pâte de ciment pourrait expliquer cela : le potassium n'étant pas combiné dans le sel d'oxalate, il peut être libéré en solution.

3 Discussion

3.1 Agressivité relative des différents acides

L'agressivité relative des acides a été déterminée à partir des cinétiques de dégradation. Il est possible de classer les acides testés par ordre croissant d'agressivité :

oxalique < tartrique < malique < acétique \approx succinique < citrique

L'agressivité de l'acide oxalique vis-à-vis des matrices cimentaires est nulle : les profondeurs dégradées et pertes de masses sont restées nulles sur toute la durée de l'expérience (350 jours) malgré un pH bien plus bas que celui des autres solutions (pH de 0,85).

L'acide tartrique possède certaines similitudes avec l'acide oxalique : durant les premiers jours, aucune perte de masse ni profondeur dégradée n'est observée. Cependant, après 50 jours, les premières pertes de masses apparaissent.

L'acide malique induit des pertes de masse et des profondeurs dégradées sur toute la durée de l'expérience mais l'agressivité de l'acide reste modérée.

L'acide succinique est légèrement plus agressif que l'acide acétique, l'acide de référence de l'étude, en terme de perte de masse (les profondeurs dégradées sont équivalentes) du fait d'une dissolution partielle de la zone périphérique des échantillons.

L'acide citrique est de loin le plus agressif, la zone extérieure de l'échantillon étant progressivement et rapidement dissoute (échantillon complètement dissous au bout de deux mois d'immersion).

3.2 Synthèse et discussion des mécanismes d'altération pour les différents acides

L'ensemble des attaques s'est traduit par une zonation minéralogique et chimique des pâtes. **Pour tous les acides, sauf l'acide oxalique**, la zonation comprenait :

- le cœur de l'échantillon, noté zone 1, de même composition que les pâtes témoins ;
- une zone de transition entre le cœur et la zone dégradée, notée zone 2, caractérisée par (i) une légère chute des teneurs en calcium associée à la dissolution de la portlandite et par (ii) un enrichissement en sulfates probablement lié à la précipitation d'ettringite secondaire non expansive, ces sulfates étant supposés avoir migré depuis la zone externe où ils sont dissous (Adenot 1992, Faucon 1998). Dans le cas des acides malique et tartrique, des sels de malate et tartrate de calcium précipitent également dans cette zone ;
- une zone dégradée, dite zone 3, constituée (i) soit de pâte de ciment au moins partiellement décalcifiée et contenant du silicium, de l'aluminium et du fer au sein de laquelle des sels de calcium peuvent avoir précipité, (ii) soit uniquement de sels de calcium (cas de l'acide tartrique), la zone dégradée ayant été complètement dissoute.

Dans le cas de l'**acide oxalique**, les échantillons comprenaient seulement les zones 1 et 2, la zone 2 étant le siège de la précipitation d'oxalate de calcium et de la disparition de la portlandite.

Pour l'ensemble des acides, les zones 1 et 2 provoquaient le virage coloré de la phénolphtaléine, leur pH était donc supérieur à 9,5.

Parmi les 6 acides étudiés, seul l'**acide acétique** n'a pas provoqué de précipitation de sels de calcium conformément à la solubilité de ses sels (Tableau II-4, Chapitre II). L'attaque s'est traduite par une décalcification quasi-totale de la zone dégradée, qui était constituée vraisemblablement d'un gel silico-alcalin contenant de l'aluminium et du fer (Pavlik 1994b, Bertron 2004, Bertron et al. 2004a, 2005b, 2007, Oueslati 2011, Oueslati et al. 2012). La zone dégradée, quoique de porosité élevée (Bertron et al. 2007), n'est pas dissoute pendant l'attaque.

Les échantillons immergés dans les acides succinique, malique, tartrique, citrique et oxalique ont tous été le siège de précipitation de sels de calcium dans les conditions expérimentales mises en œuvre. Mais les mécanismes d'altération sont significativement différents pour ces cinq acides :

- l'attaque, particulièrement agressive, de la matrice cimentaire par l'**acide citrique** se traduit par la dissolution progressive et très rapide de l'échantillon et par la précipitation de sels de citrate de calcium en quantités importantes. Ce sel n'est pas adhérent à la surface de l'échantillon. Il s'accumule en fond de bac et ne protège pas la matrice. Les analyses à la microsonde électronique ont montré que la partie non dissoute de la zone dégradée (zone 3) de l'échantillon était complètement décalcifiée, ce qui est révélateur de la dissolution des C-S-H, et était constituée de silicium, aluminium et fer. Les analyses par DRX ont mis en évidence que sa structure était quasi-amorphe mais elles n'ont pas permis de détecter la présence de sels de citrate de calcium malgré la précipitation en grande quantité dans la solution. Ce résultat suggère que le sel s'est formé dans la solution ou bien qu'il s'est formé dans la matrice et l'a fait éclater du fait de son volume molaire important (voir Tableau II-5 Chapitre II et paragraphe 3.3.2 de ce chapitre) ;
- l'attaque par l'**acide succinique** est assez similaire à celle par l'acide acétique, sauf pour la partie intérieure de la zone dégradée (zone 3a, figure III-5) qui n'est pas totalement décalcifiée du fait de la précipitation de succinate de calcium. Mais ce sel ne semble pas avoir un effet protecteur, les cinétiques d'altérations étant légèrement supérieures à celles de l'acide acétique. et sont significativement plus élevées que celles des acides malique, tartrique et oxalique. Ceci peut venir des petites quantités de sel formé qui peuvent être liées à la valeur de solubilité significativement plus élevée que celle des sels des acides mentionnés ci-dessus. Par ailleurs, la formation de succinate de calcium semble être à l'origine de gonflements et fissurations d'intensité modérée. Par ailleurs, contrairement à l'acide acétique, l'acide succinique entraîne la dissolution de la partie extérieure de la zone dégradée des échantillons ;

- dans l'attaque par l'**acide malique** des pâtes de ciment Portland, trois phases sont observées : (i) une première phase qui pourrait être dite « d'amorçage » qui dure quelques jours, au cours de laquelle les pertes de masses sont faibles, (ii) une deuxième phase, au cours de laquelle il y a une altération rapide des pâtes de ciment (forte pente au niveau des variations des pertes de masses et profondeurs dégradées) et (iii) une troisième phase où l'altération de l'échantillon se fait à une vitesse plus réduite. La zone altérée des échantillons est amorphe. Néanmoins à la différence de l'acide acétique, l'apparition du gel de silice se fait après 5 mois d'immersion suite à la disparition des sels de malate de calcium. En effet, la disparition des sels de malate de calcium à la surface a favorisé la formation de gel de silice.

Dans une étude sur l'effet de la présence d'acide malique sur l'hydratation des ciments Portland ordinaires, Rai et al. (2003) a proposé le mécanisme d'interaction ci-dessous (réaction III-5). $\text{Ca}(\text{OH})_2$ réagit avec l'acide malique et aboutit à la formation de malate de calcium et d'eau. Cette formation s'accompagne d'un dégagement de chaleur (exothermique).



Dans notre cas, le produit entre l'acide malique et la matrice cimentaire n'a pu être clairement identifié par DRX. Néanmoins d'après les résultats de tests comparatifs en DRX, il est possible d'affirmer que l'un des réactifs impliqués dans la réaction avec l'acide malique est $\text{Ca}(\text{OH})_2$. En effet le produit de la réaction entre la chaux et l'acide malique présente les mêmes pics DRX que la zone dégradée de la matrice cimentaire :

- l'attaque par l'**acide tartrique** a conduit à la précipitation de tartrate de calcium tétra-hydraté, qui semble avoir protégé l'échantillon, en particulier au cours des deux premiers mois de l'expérimentation pendant lesquels l'altération n'a concerné que la couche périphérique sur une centaine de micromètres. Ensuite l'attaque acide s'est traduite par (i) la précipitation d'une fine couche de sels de tartrate de calcium adhérent à la matrice et (ii) l'éclatement et la dissolution de la périphérie de la matrice cimentaire, les vitesses d'altération restant modérées. Ce phénomène est comparable à un procédé utilisé dans l'industrie du vin : l'affranchissement. Comme il a été mentionné au chapitre I, paragraphe 4.1, ce procédé, consistant à badigeonner les parois intérieures des cuves avec une solution d'acide tartrique, permet de protéger le matériau cimentaire des attaques acides du vin. Néanmoins, ce rôle protecteur est d'une durée limitée, puisque, comme observé au cours de cette étude, malgré la précipitation de tartrate de calcium en périphérie de la matrice, le front d'altération progresse au cours du temps ;
- l'action de l'**acide oxalique** sur la matrice cimentaire se traduit par la précipitation, dans une fine couche périphérique de la pâte (200 μm d'épaisseur), d'oxalate de calcium mono-hydraté ou whewellite, forme de sel d'oxalate de calcium la plus stable parmi les quatre existantes (mono-, bi-, tri-hydrate et anhydre) (Echigo et al. 2005). Le

sel semble se former aux dépens de la portlandite, qui est dissoute, et peut-être d'une partie des C-S-H, les analyses par DRX dans ce chapitre ne permettant pas de statuer sur ce point. Les essais réalisés au chapitre V sur des pâtes de CEM III/C dont la teneur en portlandite est nulle ont montré que ces pâtes étaient sensibles à l'action de l'oxalate de calcium et permettront de mettre en évidence le rôle clé, bénéfique et sacrificiel de la portlandite dans le cas de l'attaque par l'acide oxalique. Par ailleurs, les résultats des dosages chimiques en solution ont montré que la formation d'oxalate de calcium pendant l'attaque combine tout le calcium libéré par la dissolution des phases calciques dissoutes, les concentrations en calcium en solution étant nulles.

Ce sel protège la matrice qui ne subit aucune perte de masse ni aucune profondeur dégradée en un an d'immersion dans des solutions agressives à pH 0,85 régulièrement renouvelées (au moins une fois par semaine). Cela implique donc que, d'une part, le sel de calcium est très stable et, d'autre part, celui-ci semble avoir un effet colmatant sur la porosité de la matrice, empêchant la pénétration des espèces agressives dans la profondeur de la matrice, les altérations étant limitées à la zone périphérique de 200 μm d'épaisseur. Cet aspect sera discuté au paragraphe 3.3.2.1.

L'action de l'oxalate de calcium peut être comparée à celle se produisant sur les roches calcaires. Beaucoup de roches naturelles comme les grès, le granite, le basalte et les roches calcaires etc. sont affectées de façons très différentes par l'acide oxalique produit par les lichens (Chen et al. 2000, Adamo et Violante 2000) combinant l'effet mécanique de la pénétration des hyphes du lichen à l'intérieur de la roche à l'effet chimique de la production d'acide. Selon la composition de la roche, les éléments Ca, Mg, Al et Fe sont libérés et/ou combinés en produits secondaires, ces éléments étant sensibles à l'effet chélateur fort de l'acide oxalique (Eick et al. 1996 a,b). L'action de l'acide oxalique sur les grès calcaires conduit à la dissolution de la calcite et la formation d'oxalate de calcium, qui semble protéger la roche du vieillissement et d'attaques supplémentaires (Ariño et al. 1995, Ariño et al. 1997).

3.3 Influence des paramètres physico-chimiques des acides et de leurs sels sur l'agressivité

Trois groupes d'acides organiques peuvent donc être distingués en fonction de la formation et de l'effet des sels, l'acide acétique étant considéré comme l'acide de référence :

- acides dont les sels de calcium sont solubles : acide acétique (et autres acides gras volatils tels que les acides propionique, butyrique, etc...., acide lactique, dont l'attaque sur les matrices cimentaires ont été étudiées par Bertron (2004)) ;
- acides dont les sels de calcium sont peu solubles et dont la formation ne protège pas la matrice voire amplifie les dégradations : cas des acides succinique et citrique ;
- acides dont les sels de calcium sont peu solubles et dont la formation protège la matrice cimentaire (les vitesses d'altération sont inférieures à celle par l'acide acétique) : acides malique, tartrique, oxalique.

Les relations entre l'agressivité d'un acide et les propriétés physico-chimiques de l'acide et de ses sels mises en évidence à travers cette étude sont discutées ci-après.

3.3.1 Propriétés chimiques de l'acide : pKa, polyacidité

Quand les sels de calcium sont solubles, le pKa de l'acide semble jouer un rôle sur l'agressivité des acides. En effet, l'étude réalisée par Bertron et al. (2005a) sur les acides acétique, propionique, butyrique et iso-butyrique, de pKa équivalents ($4,76 \pm 0,05$), et sur l'acide lactique au pKa inférieur (3,86) a montré que l'acide lactique était le plus agressif et que les autres acides avaient une agressivité équivalente.

Par ailleurs, la polyacidité semble influencer l'agressivité de l'acide. La plus grande agressivité de l'acide succinique par rapport à l'acide acétique, observée dans cette étude et qui se traduit par la dissolution partielle des zones périphériques des échantillons, pourrait être liée à la bi-acidité du premier. En effet, pour une concentration donnée d'acide, l'acide succinique est susceptible de libérer deux fois plus d'ion hydronium en solution que l'acide acétique. La dissolution des zones périphériques des échantillons plongés dans l'acide citrique pourrait également être liée à la tri-acidité de cet acide.

3.3.2 Propriétés physiques des sels

Lorsque le sel se forme, les conséquences sur la matrice peuvent être très variables. Les propriétés intrinsèques des sels semblent jouer un rôle prépondérant sur l'agressivité de la matrice.

3.3.2.1 Volume molaire du sel

Le tableau III-6 rappelle les volumes molaires des sels de calcium des acides succinique, malique, tartrique et citrique dont la formation a été identifiée au cours de l'étude, sauf dans le cas du malate de calcium, pour lequel la forme exacte du sel n'a pas pu être formellement déterminée.

Tableau III-6 : Volumes molaires de certains sels des acides succinique, malique, tartrique et citrique

Sel de calcium	Ca-succinate tri-hydraté	Ca-malate trihydraté	Ca-tartrate tétra-hydraté	Ca-oxalate mono-hydraté	Ca-citrate tétra-hydraté
Volume molaire (cm ³ /mol)	116	128	143	66	518

Cette étude fait apparaître une corrélation entre les volumes molaires des sels de calcium et l'agressivité des acides pour lesquels les sels de calcium se sont formés au cours de l'attaque.

En effet plus l'écart de volume molaire est grand entre le sel de calcium formé et les phases cimentaires aux dépens desquels ils se sont formés (i.e. principalement Ca(OH)₂ et/ou C-S-H), plus l'agressivité de l'acide augmente. Pour mémoire, les volumes molaires de Ca(OH)₂ et des C-S-H sont respectivement 33,1 cm³/mol et 88,1 à 125 cm³/mol (Taylor (1990), Tennis et Jennings (2000)).

Ainsi, l'acide citrique dont le sel de calcium (Ca-citrate tétra-hydraté) a le volume molaire le plus élevé ($518 \text{ cm}^3/\text{mol}$) a été l'acide le plus agressif. La formation du sel a certainement conduit à l'éclatement de la zone périphérique des échantillons.

A contrario, l'oxalate de calcium monohydraté, qui se forme dans les zones périphériques des échantillons, a le volume molaire le plus faible et l'acide oxalique a été le moins agressif des acides. Si on réalise un bilan volumique des phases dans la matrice cimentaire :

- dans la pâte de ciment saine : les travaux de Bejaoui et Bary (2007) indiquent que dans une pâte de CEM I de rapport E/C = 0,27, la portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ occupe environ 15% du volume total de la pâte. Par ailleurs, la porosité totale de la pâte, mesurée par l'intrusion d'eau, est d'environ 28-30% (tableau V-3, chapitre V, et Bertron et al. 2007a). La porosité capillaire (diamètre poral > 10 nm), mesurée par porosimétrie au mercure, représente environ 10% (Bertron 2004b) du volume de la pâte.
- dans la zone altérée d'une pâte immergée dans l'acide oxalique : le volume d'oxalate de calcium est 2 fois supérieur à celui du $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($66,4$ vs $33,1 \text{ cm}^3/\text{mole}$) aux dépens duquel il s'est formé, sa formation peut se faire sans dégât pour la matrice si le volume à combler est équivalent à 2 fois celui de la portlandite.

On peut donc supposer que la formation d'oxalate de calcium se produit en comblant (i) le volume initial de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dissous (15%), (ii) la porosité capillaire (10%) et, peut-être (iii) une petite partie de la porosité des hydrates (5% pour que le bilan volumique soit exact). Le bilan volumique permettrait d'expliquer que la formation du sel d'oxalate de calcium monohydraté dans la pâte de CEM I n'induit pas de dommages à la matrice et agisse positivement en colmatant la porosité, empêchant ainsi la progression du front d'altération vers l'intérieur de la matrice.

Le tartrate de calcium était moins protecteur vis-à-vis de la matrice que l'oxalate de calcium. Ceci est probablement dû au fait que son volume molaire est supérieur à celui de l'oxalate de calcium ($143,1$ contre $66,4 \text{ cm}^3/\text{mol}$). En supposant que la formation de ce sel est uniquement liée à la dissolution de l'hydroxyde de calcium ($33,1 \text{ cm}^3/\text{mol}$), le volume molaire du sel est trop élevé pour remplacer la phase réactive et sceller la porosité sans générer de contraintes internes. On peut penser que, pendant les deux premiers mois de l'expérience, la formation de tartrate de calcium génère des micro-fissures qui ne sont pas suffisantes pour permettre à de grandes quantités d'agents agressifs de pénétrer plus profondément dans la matrice cimentaire. Après deux mois, la propagation des micro-fissures dans la matrice peut avoir généré des macro-fissures et des dégradations macroscopiques ont ensuite été observées.

3.3.2.2 Forme mésoscopique des sels

La forme mésoscopique du sel peut également être considérée comme un paramètre important pour déterminer l'effet protecteur d'un sel à la surface de la matrice cimentaire. En effet la forme mésoscopique du sel de calcium est en mesure d'influencer l'adhérence du sel sur la matrice, ses propriétés de contact et de recouvrement. Par exemple, la forme hexagonale plane (nid d'abeille) est celle qui a le plus fort taux de recouvrement d'une surface plane (Hales 2001). Il convient par ailleurs de noter que la forme du sel de calcium est variable et dépend

de nombreux paramètres dont (i) les paramètres chimiques, notamment le pH, les concentrations, (ii) les conditions expérimentales (agitation), la présence d'autres molécules réactives comme (iii) la nature du substrat ou le support de germination et de croissance des sels (Petrova et al. 2004, Jung et al. 2005 Thomas 2009).

Dans le tableau III-7 sont répertoriées différentes formes mésoscopiques des sels d'oxalate mono- et di-hydraté et du tartrate de calcium tri-hydraté recensées dans la littérature.

Le tartrate de calcium tétrahydraté précipite dans une forme prismatique tandis que l'oxalate de calcium monohydraté précipite en forme hexagonale, forme plus favorable pour couvrir une surface. Le sel d'oxalate de calcium monohydraté peut également précipiter sous une forme prismatique. Les sels sont synthétisés généralement à partir de chlorure de calcium et d'oxalate de potassium ou de sodium (Singh et al. 1988, Thomas 2009) mélangés à différentes températures, sous différentes conditions d'agitation et avec parfois quelques autres molécules actives comme l'acide polyacrylique, le chlorure de magnésium de fer etc... Il en est de même pour les sels de tartrate de calcium qui eux sont faits à partir de chlorure de calcium et de tartrate de sodium ou potassium (Grases et al. 1993). La croissance des cristaux de tartrate de calcium à partir du champignon *Aspergillus Niger* a aussi été étudiée (Parekh et al. 2009).

Tableau III-7 : Formes de quelques sels de calcium

Sel	Oxalate de calcium monohydraté	Oxalate de calcium dihydraté	Tartrate de calcium tétrahydraté
Formes mésoscopiques recensées	Hexagonale (Sandersius2007, Petrova 2004) Prismatique (Petrova 2004) Etoilée (Petrova 2004)	Bipyramidale Sphérique (Jung 2005)	Prismatique (Parekh 2009)

Les données sur la forme des sels et sur leur affinité envers la matrice de ciment doivent être approfondies dans les études ultérieures.

3.3.2.3 Adhérence des sels

Un sel de calcium n'adhérant pas à la matrice cimentaire ne peut être protecteur. Néanmoins, ce paramètre est difficilement quantifiable car il faudrait avoir des informations sur la nature et les énergies des liaisons chimiques mises en jeu lors de la création des sels de calcium et leur interaction sur la surface d'un matériau cimentaire.

Par ailleurs, comme mentionné au paragraphe précédent, la forme mésoscopique pourrait également jouer un rôle aussi sur l'adhérence du sel de calcium.

Ces aspects doivent également être investigués dans les travaux à venir.

3.4 Mécanismes par les mélanges d'acides et effet prépondérant de l'acide oxalique

Pour les mélanges d'acides ACO et AO, aucune dégradation n'a été observée sur les échantillons de pâtes de CEM I à l'instar des échantillons plongés dans l'acide oxalique seul, et ce malgré la grande agressivité des acides acétique et citrique et les proportions élevées de ces acides dans les mélanges. L'acide oxalique a donc eu un effet prépondérant dans les altérations par rapport aux autres acides acétique et citrique

Les aspects des échantillons plongés dans les mélanges AO et ACO sont les mêmes mais sont différents des échantillons plongés dans l'acide oxalique seul, les échantillons plongés dans les mélanges ayant un aspect plus poudreux. Les analyses par DRX ont révélé la présence des deux formes d'oxalates de calcium (monohydraté et dihydraté) à la surface des échantillons plongés dans les mélanges d'acides, alors que les échantillons plongés dans l'acide oxalique seul n'ont été le siège que de la précipitation d'oxalate de calcium monohydraté ou whewellite. Même si la whewellite est thermodynamiquement plus stable (Zhang et al. 2002), selon Gerin 2008, la whewellite est oxalodépendante tandis que la weddellite est calciodépendante. Ceci signifie que lorsque le rapport molaire calcium/oxalate dépasse 5 la forme weddellite est privilégiée. Lorsque ce rapport est inférieur à 5 c'est la whewellite qui est formée. La formation des deux formes d'oxalates de calcium (monohydraté et dihydraté) dans les mélanges provient certainement d'une moins grande quantité d'oxalates ; en effet le rapport calcium/oxalate est supérieur dans le cas des mélanges du fait de la concentration inférieure en acide oxalique. Ainsi, dans les mélanges ACO et AO, elle est respectivement de 93 mmol/L et 186 mmol/L tandis que dans la solution d'acide oxalique seul elle est de 280 mmol/L.

Notons que les deux formes d'oxalate de calcium ont souvent été retrouvées simultanément sur des monuments calcaires ayant subi des biodétériorations en zones méditerranéennes (Jorge Villar et al. 2004, Monte et al. 2003). Néanmoins, il est important de noter que les deux formes semblent protectrices pour la matrice cimentaire.

Les sels d'oxalate de calcium mono- et di-hydraté étant particulièrement stables (ils ne sont pas dissous malgré la présence d'acide citrique particulièrement agressif, et malgré les renouvellements réguliers de solutions), un traitement préalable des surfaces des ouvrages en béton par l'acide oxalique pourrait constituer une piste pour la protection des matrices cimentaires vis-à-vis des attaques par les acides organiques.

Conclusion

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés aux mécanismes de dégradation de la matrice de ciment Portland par 6 acides organiques rencontrés dans les effluents agricoles et agroalimentaires.

Différents comportements et différentes agressivités des acides vis-à-vis des échantillons ont été observés. L'ordre croissant d'agressivité des acides est le suivant :

oxalique < tartrique < malique < acétique \approx succinique < citrique

Les attaques par les différents acides se sont traduites par une zonation minéralogique et chimique de la matrice cimentaire.

L'attaque par l'acide acétique entraîne la décalcification presque complète de la matrice et la dissolution des phases hydratées et anhydres de la matrice de ciment.

L'acide tartrique n'est pas très agressif pour la matrice cimentaire. La cinétique de dégradation est modérée et les dommages apparaissent de manière différée (après 50 jours) et se traduisent par une décalcification et une dissolution de la couche externe.

Dans le cas de l'acide malique le malate de calcium n'a pu clairement être identifié néanmoins une étude comparative a pu prouver que le produit de dégradation était issu d'une réaction entre l'acide malique et l'hydroxyde de calcium. Les observations macroscopiques ont montré que le produit de dégradation n'a pas adhéré à l'échantillon de pâte de ciment. La formation d'un sel issu de la réaction entre l'acide malique et la portlandite Ca(OH)_2 devrait produire des contraintes mécaniques internes : en effet, le malate de calcium trihydraté a un volume molaire supérieur à celui de la portlandite ($128 \text{ cm}^3/\text{mole}$ contre $33 \text{ cm}^3/\text{mole}$).

L'acide succinique a un comportement intermédiaire vis-à-vis de la pâte de ciment, à savoir qu'une dissolution de la partie externe de la zone dégradée a été observée mais aussi un gonflement de la partie interne de cette même zone, ce gonflement viendrait certainement de la formation de succinate de calcium tri-hydraté.

L'acide citrique est le plus agressif pour la matrice cimentaire. Le sel de citrate de calcium trihydraté est faiblement soluble, il est expansif (haut volume molaire comparé à Ca(OH)_2 et C-S-H) et deuxièmement, il n'adhère pas à la matrice de ciment et il n'est donc pas protecteur.

L'agressivité faible ou nulle de l'acide oxalique est liée à la formation d'oxalate de calcium dans une fine couche externe de la matrice de ciment, au dépend de l'hydroxyde de calcium. Il est supposé que, grâce à une très faible solubilité et un volume molaire idoine, la formation de ce sel peut sceller durablement la porosité capillaire.

Les mélanges d'acides AO et ACO tout comme l'acide oxalique seul n'ont pas dégradé la matrice cimentaire. Néanmoins, des différences sont apparues au niveau de la minéralogie. Si pour l'acide oxalique la formation d'oxalate de calcium monohydraté ou whewellite seul a été constatée, la surface des échantillons attaqués par les mélanges d'acide a révélé la présence de deux formes d'oxalate de calcium, la mono-hydratée et la di-hydratée. Cette différence pourrait être liée au rapport calcium/oxalate plus élevé dans les mélanges, l'augmentation de ce rapport favorisant la formation d'oxalate de calcium di-hydraté ou weddellite.

Une technique de prétraitement à l'acide oxalique peut être suggérée pour des matériaux cimentaires soumis à des attaques par les acides organiques à l'image de l'affranchissement à l'acide tartrique réalisé pour les cuves à vin en béton. Néanmoins il faudrait s'assurer que cet acide ne modifie pas le goût ou les arômes du vin.

Cette étude souligne que le premier paramètre à considérer pour évaluer l'agressivité des acides est la solubilité de leurs sels. Si le sel est soluble ce sont les propriétés de l'acide qui vont être prépondérants dans l'agressivité des acides, si le sel de calcium est insoluble alors ce

sont les propriétés physico-chimiques des sels qui vont grandement influencer l'agressivité de l'acide sur les matrices cimentaires.

Lorsque le sel est soluble, il ne protège pas la matrice cimentaire. Toutefois, lorsque les sels sont peu solubles ou insolubles, ils ne sont pas forcément protecteurs. L'étude montre une corrélation entre le volume molaire et l'effet protecteur des sels. La manière dont le sel précipite sur la matrice, en particulier sa forme mésoscopique, et l'affinité du sel pour la matrice sont également des paramètres influents et qui devraient être étudiés dans des études ultérieures.

Par ailleurs, lorsque les sels ne sont pas protecteurs, la polyacidité semble favoriser l'agressivité de l'acide sur la matrice cimentaire.

Cette classification sera améliorée et complétée dans les chapitres suivants, notamment avec l'étude réalisée avec les différents liants dans le chapitre V.

Enfin, le pH n'est pas le seul critère à considérer afin de juger de l'agressivité d'un milieu comme cela se retrouve au niveau des normes. Ces expériences successives ont montré que pour un même acide à même pH mais avec des concentrations différentes, on avait des cinétiques de dégradation différentes ; de plus l'acide oxalique avec un pH avoisinant 1 est bien moins agressif que l'acide citrique dont l'attaque a été faite à pH 4.

Il faut donc considérer le pH et d'autres conditions comme l'agitation mais aussi la concentration en acide et le type d'acide, la nature des sels qui pourraient se former pour comprendre et prévoir les mécanismes de dégradation des matériaux cimentaires en milieux acides.

Chapitre IV : Modélisation du transport réactionnel dans les matrices cimentaires soumises aux attaques par les acides organiques.

Introduction

Dans le chapitre III, l'attaque des matrices cimentaires par six acides organiques aux propriétés différentes (les acides acétique, succinique, malique, tartrique, oxalique et citrique) a été étudiée expérimentalement. Les mécanismes physico-chimiques de l'attaque ont été investigués et l'agressivité relative des différents acides quantifiée. Pour l'ensemble des acides étudiés, excepté l'acide acétique, acide pris comme référence dans cette étude, l'attaque s'est notamment traduite par la formation de sels de calcium. Deux familles d'acides ont pu être identifiées : (i) celle dont les sels de calcium protégeaient la matrice et permettaient de réduire les vitesses d'altération par rapport à l'acide de référence (cas des acides tartrique, malique et oxalique) et (ii) celle dont les sels de calcium n'étaient pas protecteurs pour la matrice voire amplifiaient les altérations (cas des acides succinique et citrique). Les propriétés physico-chimiques des sels formés (solubilité, volume molaire, affinité du sel pour la matrice cimentaire) semblent influencer de manière significative l'intensité des altérations, une corrélation étant notamment observée entre les volumes molaires des sels et l'intensité d'altération de la matrice.

Néanmoins, l'influence de certains phénomènes physico-chimiques, tels que la complexation en solution par exemple qui est difficile à appréhender expérimentalement, n'a pas pu être explorée au cours de cette campagne. Or, la formation de complexes impliquant cations métalliques et bases conjuguées des acides peut augmenter la solubilité apparente des phases cimentaires (phénomène de pompe à calcium par exemple).

Par ailleurs, la campagne expérimentale a été menée dans des conditions de concentrations en acide et pH uniques (pH de consigne de 4 excepté pour l'acide oxalique (pH de 0,85) et concentrations d'acides de 0,28 M).

Un travail complémentaire de modélisation des attaques des matrices cimentaires par les acides organiques a donc été mené dans le cadre de cette étude afin :

- de compléter la compréhension des mécanismes d'altération par les acides organiques et notamment d'explorer les phénomènes de complexation et de précipitation des sels en solution et les domaines de stabilité respectifs de ces différentes espèces ;
- d'explorer, pour une large gamme de pH et de concentrations en acides, la phénoménologie des interactions acides-espèces cimentaires.

La première étape du travail a consisté à recenser les espèces chimiques mises en jeu dans le système considéré, puis à mettre en place une base de données des propriétés physico-chimiques des acides, de leurs complexes organo-métalliques et de leurs sels de calcium.

La deuxième étape du travail a été celle de la modélisation proprement dite qui a utilisé le logiciel HYTEC (Van der Lee et al. 2003) (modèle couplé chimie-transport développé par l'Ecole des Mines de Paris).

Les phénomènes chimiques en solution ont tout d'abord été investigués en utilisant le module CHESS d'HYTEC. La spéciation des espèces d'intérêt en solution a été analysée en considérant le cas de quatre acides aux propriétés physico-chimiques et aux mécanismes d'attaque sur la matrice cimentaire différents : les acides acétique, succinique, oxalique et citrique. Les interactions entre les anions des acides et les cations de la matrice cimentaire ont été examinées, sur une large gamme de pH et de concentrations en acides, en considérant les phénomènes de complexation et de précipitation des sels d'acides.

Puis, la phénoménologie de la dégradation des matrices cimentaires sous attaque acide a été étudiée par le couplage des modules chimie et transport du logiciel. Les attaques sur des pâtes de ciment Portland par les acides acétique, oxalique, succinique et citrique ont été considérées. Les vitesses de progression des fronts d'altération dans la matrice ont été quantifiées pour les différents acides et comparées aux résultats expérimentaux. L'influence de propriétés telles que la polyacidité, la solubilité et le volume molaire des sels et de phénomènes tels que la complexation en solution a été examinée.

1 Présentation du modèle et des grandeurs thermodynamiques utilisées

Cette partie présente succinctement le logiciel HYTEC dans le contexte d'étude dans lequel il a été utilisé et les grandeurs thermodynamiques impliquées dans les calculs.

La configuration de calcul (minéralogie et porosité de la matrice cimentaire, conditions hydrodynamiques) utilisée pour le travail réalisé avec HYTEC a été présentée au chapitre II paragraphe 3.3.

1.1 Présentation de HYTEC – Principes de calcul

Le but du travail était de simuler l'attaque d'une pâte de ciment par des acides organiques afin, d'une part, d'identifier les spéciations en solution et, d'autre part, de prédire les modifications physico-chimiques se produisant dans la matrice cimentaire et de déterminer la vitesse de progression du front d'altération.

Le logiciel utilisé, HYTEC, est un modèle de transport réactionnel, qui prend en compte en particulier dans le contexte de cette étude :

- les propriétés chimiques (polyacidité, valeurs des pKa) et les concentrations des différents acides, la solubilité des sels et les constantes de formation des complexes ;
- les mécanismes chimiques régissant les concentrations des différentes espèces chimiques d'intérêt du système dans l'eau interstitielle de la matrice cimentaire et dans la solution agressive ;

- l'évolution de la minéralogie de la pâte de ciment au cours de l'attaque acide ;
- l'évolution couplée de la porosité et de la diffusivité.

HYTEC a pour vocation de décrire l'évolution des phases minérales en fonction du temps et de l'espace en se basant sur le couplage des processus chimiques et des processus hydrodynamiques de migration.

Les calculs sont réalisés sur un volume fini et ils utilisent des volumes élémentaires représentatifs (VER) pour le transport de masses. HYTEC utilise une méthode séquentielle itérative pour le couplage chimie-transport.

La diffusion est le mécanisme de transport principal considéré dans la présente étude. Ce processus de transport de masse est couplé à la chimie, selon l'équation IV-1 :

$$\frac{\partial \omega c_i}{\partial t} = \nabla \cdot (De \nabla c_i) - \frac{\partial \omega \bar{c}_i}{\partial t} \quad (\text{IV-1})$$

Où :

- De est le coefficient de diffusion effectif (m^2/s) ;
- ω la porosité (sans unité) ;
- c_i et \bar{c}_i sont respectivement les concentrations mobiles et immobiles d'un élément par unité de volume de solution (mol/L).

HYTEC prend en compte le colmatage (par carbonatation par exemple), ou au contraire l'augmentation de la porosité lors de la lixiviation des hydrates (Van der Lee et al. 2003).

L'évolution de la porosité est déterminée par le calcul du volume spécifique de l'ensemble des phases de la pâte de ciment à partir de l'évolution des concentrations des espèces minérales dans le système et à partir de la connaissance de la densité de ces phases.

Plusieurs relations liant la porosité à la diffusion sont trouvées dans la littérature, certaines étant spécifiques aux ciments et bétons. Parmi elles, on compte les lois empiriques d'Archie qui sont faciles à mettre en œuvre dans les modèles de transport réactif et sont applicables à un large éventail de matériaux. La loi d'Archie généralisée a été élaborée dans le cadre de prospections pétrolières. Elle est utilisée pour l'auscultation de sous-sols en géophysique. Une relation empirique est fréquemment utilisée pour relier différentes propriétés du terrain telles que la porosité du matériau et la forme des pores, la lithologie, la saturation en eau de la roche et la résistivité du matériau.

Une version modifiée de la loi d'Archie a été utilisée dans cette étude visant à modéliser la rétroaction de la chimie sur le transport de masse (équation IV-2).

$$De(\omega) = De(\omega_0) \left(\frac{\omega - \omega_c}{\omega_0 - \omega_c} \right)^m \quad (\text{IV-2})$$

Où :

- ω_0 est la porosité initiale ;
- ω_c est un seuil critique de porosité en deçà duquel la diffusion s'arrête ;
- m est le coefficient empirique d'Archie.

La loi d'Archie fournit une approche simple pour les tendances envisagées lors de l'attaque des matrices de ciment Portland. Une porosité seuil de 0 et un coefficient d'Archie de 4 ont été utilisés dans cette étude. En effet, une étude précédente portant sur la modélisation de l'attaque des acides acétique et butyrique sur des pâtes de CEM I a permis d'obtenir une bonne corrélation entre résultats expérimentaux et de simulation pour un coefficient d'Archie de 4 (De Windt et al. 2010).

1.2 Grandeurs thermodynamiques

Les grandeurs thermodynamiques intervenant dans le calcul logiciel et liées à la problématique de l'étude et aux espèces chimiques d'intérêt du système sont présentées ci-après.

1.2.1 Force ionique et coefficient d'activité

Dans une solution idéale, tous les ions interagissent de la même façon. Dans les solutions réelles, les ions chargés interagissent en s'attirant et en se repoussant les uns les autres par l'intermédiaire de leur charge et des forces de Coulomb. La concentration totale des ions en solution influence des propriétés importantes telles la dissociation ou la solubilité des sels. Une des principales caractéristiques d'une solution ionique est la force ionique.

On définit la force ionique I par la relation IV-3.

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i \cdot Z_i^2 \quad (\text{IV-3})$$

Où :

- C_i est la concentration de l'ion considéré en mole/L ;
- Z_i est la charge de l'ion (sans dimension).

Lorsqu'une espèce chimique, ion ou molécule, est en solution, des interactions soluté-solvant et soluté-soluté se produisent. La disponibilité de l'espèce chimique vis-à-vis d'une réaction peut alors apparaître très différente de la concentration dans la solution. Pour rendre compte du caractère non idéal d'une solution, le terme de concentration doit être corrigé par un coefficient, appelé coefficient d'activité, γ .

On définit l'activité a_i , grandeur sans dimension, par la relation IV-4.

$$a_i = \gamma_i \frac{C_i}{C_0} \quad (\text{IV-4})$$

Où :

- C_i est la concentration de l'espèce i , exprimée en mole/L ;
- C_0 est la concentration unité, exprimée en mole/L ;
- γ_i le coefficient d'activité tendant vers l'unité pour une dilution infinie.

Les coefficients d'activité des ions diffèrent notablement de l'unité dès que la concentration ionique totale de la solution n'est pas faible. Cet effet est imputable aux interactions électrostatiques que les ions exercent les uns sur les autres. Les coefficients d'activité sont calculables en fonction de la force ionique.

Il existe différentes expressions du coefficient d'activité en fonction de la force ionique, et parmi elles, la formule de Debye et Huckel, limite ou étendue, pour des valeurs de forces ioniques inférieures à 0,1.

HYTEC utilise la formule empirique de Davies tronquée (équation IV-5) (De Windt et al. 2005). Elle dérive du modèle de Debye et Huckel et est couramment utilisée en hydrogéochimie (Sigg et al. 1994). Elle est applicable pour des solutions modérément minéralisées pour lesquelles $I \leq 0,5$.

$$\log(\gamma_i) = -AZ_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0,3I \right) \quad (\text{IV-5})$$

Où A est un paramètre empirique ne dépendant que de la température ($A \approx 0,5$ entre 0 et 30°C).

Dans cette formule, $\log(\gamma_i)$ est proportionnel au carré de la charge de l'ion, les écarts entre activité et concentration sont donc d'autant plus importants que l'ion a une charge élevée.

1.2.2 Equilibres chimiques

1.2.2.1 Enthalpie libre

Tout système tend à évoluer vers un équilibre. Les espèces constituant l'équilibre sont généralement impliquées dans une réaction chimique du type de celle de l'équation IV-6.



Où :

- A et B sont les espèces réactives, M et N sont les produits ;
- a , b , m et n sont les coefficients stœchiométriques.

On définit le quotient réactionnel Q qui est le rapport entre le produit des activités des produits sur le produit des activités des réactifs affectés de leurs coefficients stœchiométriques respectifs (équation IV-7).

$$Q = \frac{a_M^m \cdot a_N^n}{a_A^a \cdot a_B^b} \quad (\text{IV-7})$$

On définit également l'enthalpie libre de la réaction par la relation IV-8.

$$\Delta G = \Delta G^0 + R.T.\ln(Q) \quad (IV-8)$$

Où :

- Q est le quotient réactionnel ;
- R est la constante des gaz parfaits de valeur $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$;
- T est la température en Kelvin ;
- ΔG^0 est la valeur du quotient réactionnel à l'équilibre. Il est donné par l'équation IV-9.

$$\Delta G^0 = - R.T.\ln(K) \quad (IV-9)$$

Où K est le quotient réactionnel à l'équilibre.

On peut donc écrire (équation IV-10) :

$$\Delta G = R.T.\ln\left(\frac{Q}{K}\right) \quad (IV-10)$$

Le signe de ΔG permet de prévoir l'évolution du système :

- Si $\Delta G > 0$ c'est-à-dire $Q > K$, le système évolue spontanément vers la gauche ;
- Si $\Delta G < 0$, c'est-à-dire $Q < K$, le système évolue spontanément vers la droite ;
- Si $\Delta G = 0$, c'est-à-dire $Q = K$, le système est à l'équilibre et aucune évolution ne se fera si les conditions ne se modifient pas.

1.2.2.2 Equilibres acide-base et prédominance des espèces

Les acides à l'étude sont des acides faibles, notés AH. Leur dissociation est partielle (réaction IV-11) et est caractérisée par une constante d'équilibre acide-base, ou constante de dissociation, notée K_a (équation IV-12).



Avec :

$$K_a = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{A}^-}}{a_{\text{AH}}} \quad (IV-12)$$

Car l'activité de l'eau est égale à l'unité.

Et :

$$\text{pKa} = -\log(K_a) \quad (IV-13)$$

Les valeurs du pKa permettent de connaître les espèces majoritaires en solution en fonction du pH (voir chapitre II paragraphe 1.3.2).

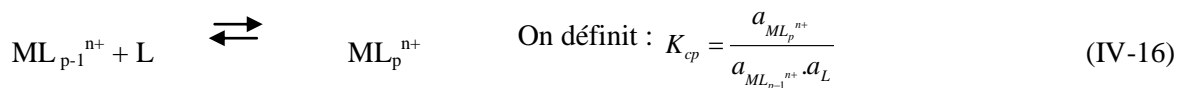
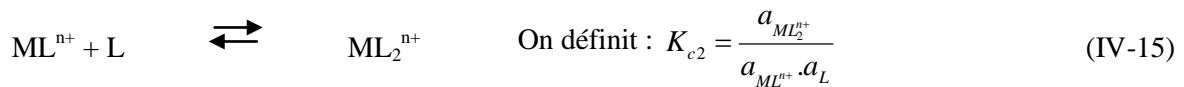
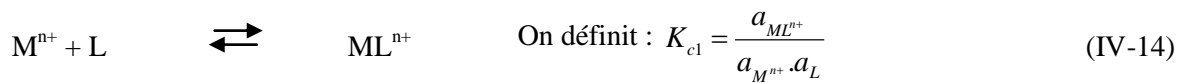
1.2.2.3 Complexation et prédominance des espèces

1.2.2.3.1 Rappels sur la complexation

Les cations métalliques provenant de la matrice cimentaire peuvent attirer autour d'eux un nombre fixe de molécules ou anions des bases conjuguées provenant de la dissociation des acides et former ainsi des complexes.

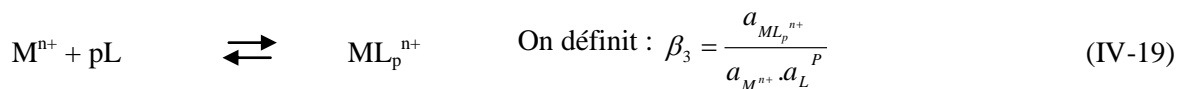
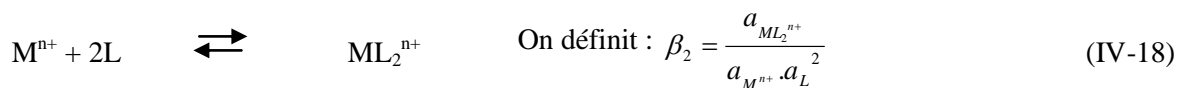
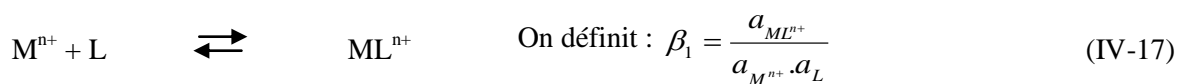
Ces molécules ou anions autour du cation métallique sont appelés ligands. La liaison entre les ligands et le métal au centre est une liaison de coordination : le doublet d'électrons commun ne provient que des ligands.

Si le complexe est suffisamment stable, sa formation conduit, à chaque fois, à un équilibre. On définit les constantes de complexation K_{ci} selon les équations IV-14 à IV-16.



On considère dans ces équations que le ligand est électriquement neutre afin de faciliter l'écriture. Si le ligand L est chargé, la charge du complexe est la somme des charges du ligand et du cation métallique.

Le logiciel exploite les constantes globales de formation β en partant toujours du cation métallique (équations IV-17 à IV-19).



Les relations entre les constantes de complexation et les constantes globales de formation sont données dans les équations IV-20 et IV-21 :

$$\beta_i = K_{c1} \cdot K_{c2} \cdot (\dots) \cdot K_{ci-1} \cdot K_{ci} \quad (\text{IV-20})$$

$$K_{ci} = \frac{\beta_i}{\beta_{i-1}} \quad (\text{IV-21})$$

A l'instar des constantes d'équilibre acide-base (K_a), les constantes de complexation K_c permettent de déterminer la prédominance des espèces en solution en fonction du pL qui est relié à l'activité du ligand a_L par la relation ($pL = -\log a_L$) (figure IV-1).

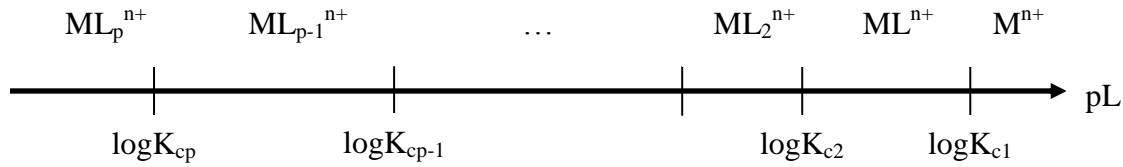


Figure IV-1 : Répartition des complexes prédominants en solution en fonction du pL

Si K_{ci} est plus élevé que K_{ci-1} , cela signifie que le complexe ML_i^{n+} est plus stable que le complexe ML_{i-1}^{n+} , et que par conséquent le complexe ML_i^{n+} prédomine.

1.2.2.3.2 Problématique de la complexation dans le cas de cette étude

La question de la nature des phénomènes de complexation se pose dans le cadre de cette étude. Quelles sont les espèces qui se forment ? Quel est le domaine de stabilité des différents complexes susceptibles de se former ? Dans quelle mesure ces espèces peuvent-elles coexister avec les sels ?

1.2.2.4 Solubilité et produit de solubilité

1.2.2.4.1 Rappels sur la précipitation

L'attaque acide sur les matériaux cimentaires peut conduire à la formation de sels de calcium. Soit un sel de formule MX_n en équilibre avec sa solution (réaction IV-22).



On définit le produit de solubilité K_s du sel par la relation IV-23.

$$K_s = \frac{a_{M^{n+}} \cdot a_{X^-}^n}{a_{MX_n}} = a_{M^{n+}} \cdot a_{X^-}^n \quad (IV-23)$$

Cette grandeur permet de prévoir la précipitation et la dissolution du sel. Au cours d'une réaction, si le quotient réactionnel devient plus grand que K_s , le sel MX_n précipite dans la solution. Si le quotient réactionnel est inférieur à K_s , le sel MX_n est dissout.

En assimilant l'activité et la concentration puis en considérant que seule la concentration de l'anion change pour l'équilibre de la réaction IV-22, la concentration en anion lors de la précipitation est une valeur spécifique. Si la concentration de l'anion est inférieure à cette concentration dite de précipitation, l'espèce M^{n+} est prédominante. Dans le cas contraire, l'espèce MX_n est prédominante.

1.2.2.4.2 Problématique de la précipitation des sels dans le cas de cette étude

La combinaison des ions calcium avec les bases conjuguées issues de la dissolution des acides carboxyliques peut conduire à la formation de sels dont l'action sur la matrice cimentaire est très variable (protection contre les altérations ou aggravation des dommages), comme il a été vu au chapitre III. La stabilité du sel en fonction de la concentration de l'acide, du cation et du pH est une question clé pour l'agressivité d'un acide.

1.3 Bases de données thermodynamiques

La base de données MINTEQ 2.20 a été utilisée pour la plupart des constantes de formation des espèces rencontrées dans ce modèle. Des espèces provenant de la base HATCHES (1991) mais aussi de la base NEA (2009) ont été utilisées pour enrichir la base de données de cette étude. Les données des différentes bases ont été croisées et comparées. Les constantes de formation des phases de la pâte de ciment, les constantes de formations et les propriétés physico-chimiques des sels de calcium ont été collectées dans la littérature.

Les tableaux IV-1 à IV-4 présentent les constantes de formation et les propriétés physico-chimiques des complexes mais aussi des autres espèces rencontrées dans le modèle.

Les groupements ont été laissés sous forme littérale afin de faciliter la reconnaissance des différentes espèces ainsi : acétate = $C_2H_3O_2^-$, citrate = $C_6H_5O_7^{3-}$, oxalate = $C_2O_4^{2-}$, succinate = $C_4H_4O_4^{2-}$, hydroxyle = groupement OH.

Tableau IV-1 : Réactions et constantes de formation des complexes Al, Ca, Mg, Na, Fe des acides considérés dans les calculs

Espèce	Réaction de formation	Log K (25°C)
H-acétate	$H^+ + C_2H_3O_2^- \rightarrow C_2H_4O_2$ ($C_2H_4O_2 = CH_3-COOH$)	4,76
Al-acétate ²⁺	$Al^{3+} + C_2H_3O_2^- \rightarrow AlC_2H_3O_2^{2+}$	2,75
Al-(acétate) ₂ ⁺	$Al^{3+} + 2 C_2H_3O_2^- \rightarrow Al(C_2H_3O_2)_2^+$	4,60
AlOH-acétate ⁺	$Al^{3+} + C_2H_3O_2^- + H_2O \rightarrow AlOHC_2H_3O_2^+ + H^+$	-0,15
Al ₂ (OH) ₂ -acétate ³⁺	$2Al^{3+} + C_2H_3O_2^- + 2H_2O \rightarrow Al_2(OH)_2C_2H_3O_2^{3+} + 2H^+$	-2,41
Ca-acétate ⁺	$Ca + C_2H_3O_2^- \rightarrow CaC_2H_3O_2^+$	1,18
Ca-(acétate) ₂	$Ca^{2+} + 2C_2H_3O_2^- \rightarrow Ca(C_2H_3O_2)_2$	1,40
Fe-(acétate) ₂ ²⁺	$Fe^{3+} + C_2H_3O_2^- \rightarrow FeC_2H_3O_2^{2+}$	4,24
Fe-(acétate) ₂ ²⁺	$Fe^{3+} + 2C_2H_3O_2^- \rightarrow Fe(C_2H_3O_2)_2^+$	7,57
Fe-(acétate) ₃	$Fe^{3+} + 3C_2H_3O_2^- \rightarrow Fe(C_2H_3O_2)_3$	9,59
Mg-acétate ⁺	$Mg^{2+} + C_2H_3O_2^- \rightarrow MgC_2H_3O_2^+$	1,26
Na-acétate	$Na^+ + C_2H_3O_2^- \rightarrow NaC_2H_3O_2$	-0,12
H ₃ -citrate	$3H^+ + C_6H_5O_7^{3-} \rightarrow C_6H_8O_7$ $C_6H_8O_7 = HOOC-CH_2-(COOH)C(OH)-CH_2-COOH$	14,29
H ₂ -(citrate) ⁻	$2H^+ + C_6H_5O_7^{3-} \rightarrow C_6H_7O_7^-$	11,16
H-(citrate) ²⁻	$H^+ + C_6H_5O_7^{3-} \rightarrow C_6H_6O_7^{2-}$	6,40
Al-citrate	$Al^{3+} + C_6H_5O_7^{3-} \rightarrow Al C_6H_5O_7$	9,98
Al-(citrate) ₂ ³⁻	$Al^{3+} + 2C_6H_5O_7^{3-} \rightarrow Al (C_6H_5O_7)_2^{3-}$	14,83
AlH-(citrate) ⁺	$Al^{3+} + H^+ + C_6H_5O_7^{3-} \rightarrow Al C_6H_6O_7^+$	12,85
Ca-(citrate) ⁻	$Ca^{2+} + C_6H_5O_7^{3-} \rightarrow Ca C_6H_5O_7^-$	4,87
CaH-citrate	$Ca^{2+} + H^+ + C_6H_5O_7^{3-} \rightarrow Ca C_6H_6O_7$	9,26
CaH ₂ -(citrate) ⁺	$Ca^{2+} + 2H^+ + C_6H_5O_7^{3-} \rightarrow Ca C_6H_7O_7^+$	12,59

Chapitre IV : Modélisation du transport réactionnel dans les matrices cimentaires soumises aux attaques par les acides organiques.

Espèce	Réaction de formation	Log K (25°C)
Fe-citrate	$\text{Fe}^{3+} + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-} \rightarrow \text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7$	13,13
FeH-(citrate) ⁺	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}^+ \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-} \rightarrow \text{FeC}_6\text{H}_6\text{O}_7$	14,40
FeOH-(citrate) ⁻	$\text{Fe}^{3+} + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeOH C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-} + \text{H}^+$	1,79
Mg-(citrate) ⁻	$\text{Mg}^{2+} + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-} \rightarrow \text{MgC}_6\text{H}_5\text{O}_7^-$	4,85
Na-(citrate) ²⁻	$\text{Na}^+ + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-} \rightarrow \text{NaC}_6\text{H}_5\text{O}_7^{2-}$	1,39
H ₂ -oxalate	$2\text{H}^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ (C ₂ H ₂ O ₄ = HOOC-COOH)	5,22
H-oxalate ⁻	$\text{H}^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{C}_2\text{HO}_4^-$	4,27
Al-oxalate ⁺	$\text{Al}^{3+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{AlC}_2\text{O}_4^+$	7,73
Al-(oxalate) ₂ ⁻	$\text{Al}^{3+} + 2\text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$	13,41
Al-(oxalate) ₃ ³⁻	$\text{Al}^{3+} + 3\text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$	17,09
Al-Hoxalate ²⁺	$\text{Al}^{3+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{AlC}_2\text{HO}_4^{2+}$	7,46
AlOH-oxalate	$\text{Al}^{3+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{AlOHC}_2\text{O}_4 + \text{H}^+$	2,57
AlOH-(oxalate) ₂ ²⁻	$\text{Al}^{3+} + 2\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{AlOH}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-} + \text{H}^+$	6,84
Al(OH) ₂ -oxalate ⁻	$\text{Al}^{3+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_2\text{C}_2\text{O}_4^- + 2\text{H}^+$	-3,12
Ca-oxalate	$\text{Ca}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4$	3,19
Ca-(oxalate) ₂ ²⁻	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$	4,02
Fe-oxalate ⁺	$\text{Fe}^{3+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{FeC}_2\text{O}_4^+$	9,15
Fe-(oxalate) ₂ ⁻	$\text{Fe}^{3+} + 2\text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$	15,45
Fe-(oxalate) ₃ ³⁻	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$	19,83
Mg-oxalate	$\text{Mg}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{MgC}_2\text{O}_4$	3,62
Mg-(oxalate) ₂ ²⁻	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$	5,17
Na-oxalate ⁻	$\text{Na}^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{Na}(\text{C}_2\text{O}_4)^-$	0,90
H ₂ -succinate	$2\text{H}^+ + \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ C ₄ H ₆ O ₄ = HOOC-CH ₂ -CH ₂ -COOH	9,84
H-succinate ⁻	$\text{H}^+ + \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4^-$	5,64
Al-succinate ⁺	$\text{Al}^{3+} + \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{Al C}_4\text{H}_4\text{O}_4^+$	4,92
AlH-succinate ²⁺	$\text{Al}^{3+} + \text{H}^+ + \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{Al C}_4\text{H}_5\text{O}_4^{2+}$	8,08
AlOH-succinate	$\text{Al}^{3+} + \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al OHC}_4\text{H}_4\text{O}_4 + \text{H}^+$	0,77
Al(OH) ₂ -succinate ⁻	$\text{Al}^{3+} + \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 + 2\text{H}^+$	-4,48
Ca-succinate	$\text{Ca}^{2+} + \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{Ca C}_4\text{H}_4\text{O}_4$	2,00
CaH-succinate ⁺	$\text{Ca}^{2+} + \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Ca C}_4\text{H}_5\text{O}_4^+$	6,72
Fe-succinate ⁺	$\text{Fe}^{3+} + \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{FeC}_4\text{H}_4\text{O}_4^+$	8,01
Mg-succinate	$\text{Mg}^{2+} + \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{MgC}_4\text{H}_4\text{O}_4$	2,18
Na-succinate ⁻	$\text{Na}^+ + \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{NaC}_4\text{H}_4\text{O}_4^-$	0,85

Les réactions et les constantes de formation des complexes hydroxydes considérés dans les calculs sont données dans le tableau IV-2.

Tableau IV-2 : Réactions et constantes de formation des complexes hydroxyles de Al, Ca, Mg et Fe de l'étude

Espèce	Réaction	Log K (25°C)
Al-hydroxyle ²⁺	$Al^{3+} + OH^- \rightarrow AlOH^{2+}$	9,00
Al-(hydroxyle) ₂ ⁺	$Al^{3+} + 2OH^- \rightarrow Al(OH)_2^+$	17,71
Al-(hydroxyle) ₃	$Al^{3+} + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_3$	25,31
Al-(hydroxyle) ₄ ⁻	$Al^{3+} + 4OH^- \rightarrow Al(OH)_4^-$	33,31
Ca-hydroxyle ⁺	$Ca^{2+} + OH^- \rightarrow CaOH^+$	1,30
Fe-hydroxyle ²⁺	$Fe^{3+} + OH^- \rightarrow FeOH^{2+}$	11,98
Fe(hydroxyle) ₂ ⁺	$Fe^{3+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2^+$	22,25
Fe(hydroxyle) ₃ ²⁺	$Fe^{3+} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3^{2+}$	29,44
Fe(hydroxyle) ₄ ³⁺	$Fe^{3+} + 4OH^- \rightarrow Fe(OH)_4^{3+}$	33,30
Fe ₂ (hydroxyle) ₂ ⁴⁺	$2Fe^{3+} + 2OH^- \rightarrow Fe_2(OH)_2^{4+}$	25,10
Fe ₃ (hydroxyle) ₄ ⁵⁺	$3Fe^{3+} + 4OH^- \rightarrow Fe_3(OH)_4^{5+}$	49,71
Mg-hydroxyle ⁺	$Mg^{2+} + OH^- \rightarrow MgOH^+$	2,21

Pour les phases solides, HYTEC prend en compte les volumes molaires (par l'intermédiaire des densités et des masses molaires) pour calculer les volumes des phases néo-formées et donc la porosité de la pâte au fur et à mesure de l'attaque.

En revanche, il est important de noter que le logiciel ne calcule pas les contraintes internes éventuellement générées par la précipitation de sels expansifs au sein de la matrice. Il ne tient donc pas compte de la fissuration possible de la matrice et d'une augmentation de la vitesse de diffusion des espèces induite par cette fissuration.

Le tableau IV-3 présente les réactions et les constantes de formation ainsi que la masse volumique des phases solides considérées dans le modèle.

Tableau IV-3 : Réactions et constantes de formation et masses volumiques des espèces solides considérées dans le modèle (Damidot et Glasser 1992, Bennett et al. 1992, Stronach et Glasser 1997, Perkins et Palmer 1999)

Minéral	Réaction	Log K (25°C)	Masse volumique [kg/m ³]
Calcite	$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3$	8,48	2709
C-S-H 0.8	$0.8Ca^{2+} + H_4SiO_4 - 0.4H_2O \rightarrow C-S-H\ 0.8 + 1.6H^+$	-11,07	2238
C-S-H 1.1	$1.1Ca^{2+} + H_4SiO_4 + 0.2H_2O \rightarrow C-S-H\ 1.1 + 2.2H^+$	-16,69	2286
C-S-H 1.8	$1.8Ca^{2+} + H_4SiO_4 + 1.6H_2O \rightarrow C-S-H\ 1.8 + 3.6H^+$	-32,58	2318
Ettringite	$2Al^{3+} + 6Ca^{2+} + 3SO_4^{2-} + 38H_2O \rightarrow Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O + 12H^+$	-56,86	1770
Gibbsite	$Al^{3+} + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + 3H^+$	-7,74	2441
Gypse	$Ca^{2+} + SO_4^{2-} + 2H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O$	4,61	2305
Hydrogrenat	$2Al^{3+} + 3Ca^{2+} + 6H_2O \rightarrow Ca_3Al_2(OH)_{12} + 12H^+$	-78,94	2530
Hydrotalcite	$2Al^{3+} + 4Mg^{2+} + 10H_2O \rightarrow Mg_4Al_2O_4(OH)_6 + 14H^+$	-73,80	2060
Monosulfo-aluminate	$2Al^{3+} + 4Ca^{2+} + SO_4^{2-} + 12H_2O \rightarrow Ca_4Al_2SO_4(OH)_{12} + 12H^+$	-73,00	1920
Portlandite	$Ca^{2+} + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + 2H^+$	-22,70	2241
Gel de silice	$H_4SiO_4 \rightarrow SiO_2 + 2H_2O$	2,7	2070

Chapitre IV : Modélisation du transport réactionnel dans les matrices cimentaires soumises aux attaques par les acides organiques.

Les volumes molaires et les masses volumiques des sels de calcium formés à partir des acides organiques de l'étude sont présentés dans le tableau IV-4.

Tableau IV-4 : Réactions et constantes de formation, masse volumique et volume molaire des sels de calcium d'acides organiques (Lange 1985, Walsdorf et al. 1989, Kok et al. 1994, Petrova et al. 1994, Boll et al 2005, Sandersius et al. 2007)

Minéral	Réaction	Log K 25°C	Masse volumique [kg/m ³]
Ca-(Acétate) ₂ Acétate de calcium	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^- \rightarrow \text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	3,63	1500
Ca ₃ -(Citrate) ₂ :4H ₂ O Citrate de calcium tétrahydraté	$3\text{Ca}^{2+} + 2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	17,9	1100
Ca-(Oxalate):H ₂ O Oxalate de calcium monohydraté ou Whewellite	$\text{Ca}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca} \cdot \text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	8,73	2260
Ca-(Oxalate):2H ₂ O Oxalate de calcium dihydraté ou weddellite	$\text{Ca}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca} \cdot \text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	8,3	-
Ca-(succinate):3H ₂ O Succinate de calcium trihydraté	$\text{Ca}^{2+} + \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	4,00	1817
Ca-(tartrate):4H ₂ O Tartrate de calcium tétrahydraté.	$\text{Ca}^{2+} + \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca} (\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	8,15	1817

2 Etude des équilibres chimiques en solution

La première étape du travail de modélisation a concerné l'exploration des phénomènes de spéciation en solution. Les interactions entre les cations de la matrice cimentaire et les anions des acides ont été investiguées à l'aide du logiciel CHESS.

Les phénomènes de complexation ont été examinés en solution conjointement aux phénomènes de précipitation afin d'identifier les domaines de stabilité de ces espèces en fonction du pH et des concentrations des ions d'intérêt du système.

Quatre acides aux agressivités et mécanismes d'altération sensiblement différents ont été examinés : les acides acétique, succinique, citrique et oxalique.

Dans ces calculs, l'attention s'est portée sur les cations calcium et aluminium. En effet, durant les essais en laboratoire, d'une part il a été montré que les sels formés étaient des sels de calcium (chapitre III) et, d'autre part, les analyses ont permis de mettre en évidence le comportement particulier des pâtes de ciment alumineux (chapitre V) qui renferment des teneurs importantes en oxyde d'aluminium leur conférant une bonne résistance en milieux acides.

L'étude s'est portée sur deux types de solutions simulant deux configurations extrêmes des attaques des matrices cimentaires par les acides :

- le premier type de solutions simulait une **solution interstitielle de matrice cimentaire modèle**. L'objectif était d'explorer les phénomènes se produisant dans la zone saine, c'est-à-dire celle produisant le virage coloré de la phénolphthaléine (pH compris entre 9,5 et 13) quand l'acide diffuse à travers la porosité vers la zone saine. Le chapitre III a permis de montrer que cette zone comportait systématiquement deux sous-zones : le cœur (ou zone 1), de caractéristiques chimiques et minéralogiques identiques au témoin non altéré, et une zone de transition (ou zone 2) dans laquelle la teneur en calcium était légèrement réduite du fait de la dissolution de la portlandite. Deux solutions, de concentrations en calcium $2 \cdot 10^{-3}$ mol/L et $22 \cdot 10^{-3}$ mol/L respectivement, et de concentration en aluminium 10^{-4} mol/L ont donc été considérées. Ces valeurs ont été choisies à la lumière des données de stabilité de la portlandite (Taylor 1990), d'une part, et des compositions de solutions interstitielles de matrices cimentaires saines (Rothstein et al. 2002, Lothenbach et Winnefeld 2006, Cyr et al. 2008, Codina 2007, Codina et al. 2008) d'autre part. Notons par ailleurs que, dans le cadre de travaux sur l'attaque de pâtes de ciment Portland par l'eau pure, (Moranville et al. 2004) ont obtenu, par le calcul, une concentration en calcium de la solution interstitielle égale à $20 \cdot 10^{-3}$ mol/L dans le cœur de l'échantillon. Le travail de Moranville (2004) a montré également que la concentration en calcium de la solution interstitielle dans la zone où la portlandite est dissoute (zone 2 dans notre étude) était égale à environ $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L ;
- la deuxième solution simulait **la solution agressive**. Les concentrations en calcium et aluminium ont été fixées à partir des résultats des dosages en cations cimentaires réalisés sur les solutions agressives dans le chapitre III. Elles ont été obtenues en

calculant la moyenne des concentrations des cations aluminium et calcium dans les solutions d'acides acétique, citrique et oxalique mesurées aux changements des solutions (chapitre III, paragraphe 2.4). Ces concentrations moyennes sont données au tableau IV-5. Les concentrations en Ca et Al de la solution d'acide succinique (non mesurées expérimentalement) ont été prises égales à celle de l'acide acétique, les mécanismes d'altération étant similaires (voir paragraphes 2.3.1 et 2.3.3 du chapitre III).

Tableau IV-5 : Concentrations moyennes en Al et Ca des solutions agressives d'acides acétique, oxalique et citrique des expériences du chapitre III (paragraphe 2.4)

Solution d'acide	Acétique	Oxalique	Citrique
Concentration en Ca (mol/L)	$53,0 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$11,1 \cdot 10^{-3}$
Concentration en Al (mol/L)	$5,2 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$27,2 \cdot 10^{-4}$

Un premier travail a été réalisé à la concentration en acide de 0,28 M (concentration utilisée dans la phase expérimentale) afin d'examiner les différentes espèces présentes en solution et leurs concentrations respectives.

Un second travail a exploré une large gamme de concentrations en acide (10^{-5} M à 0,316 M soit $\log(\text{activité acide})$ compris entre -5 et 0,5) et a permis de mettre en évidence les espèces majoritaires en solution en fonction du pH et de la concentration en acide.

Dans les deux cas, une large gamme de pH a été explorée : 2 à 13 pour les solutions d'acides acétique, citrique et succinique, et 0,85 à 13 pour la solution d'acide oxalique.

2.1 Concentration en acide = 0,28 M

2.1.1 Acide acétique

2.1.1.1 Dans la solution interstitielle

Les figures IV-2 et IV-3 présentent la complexation du calcium et de l'aluminium dans la solution interstitielle modèle au sein de laquelle la solution agressive d'acide acétique 0,28 M aurait diffusé.

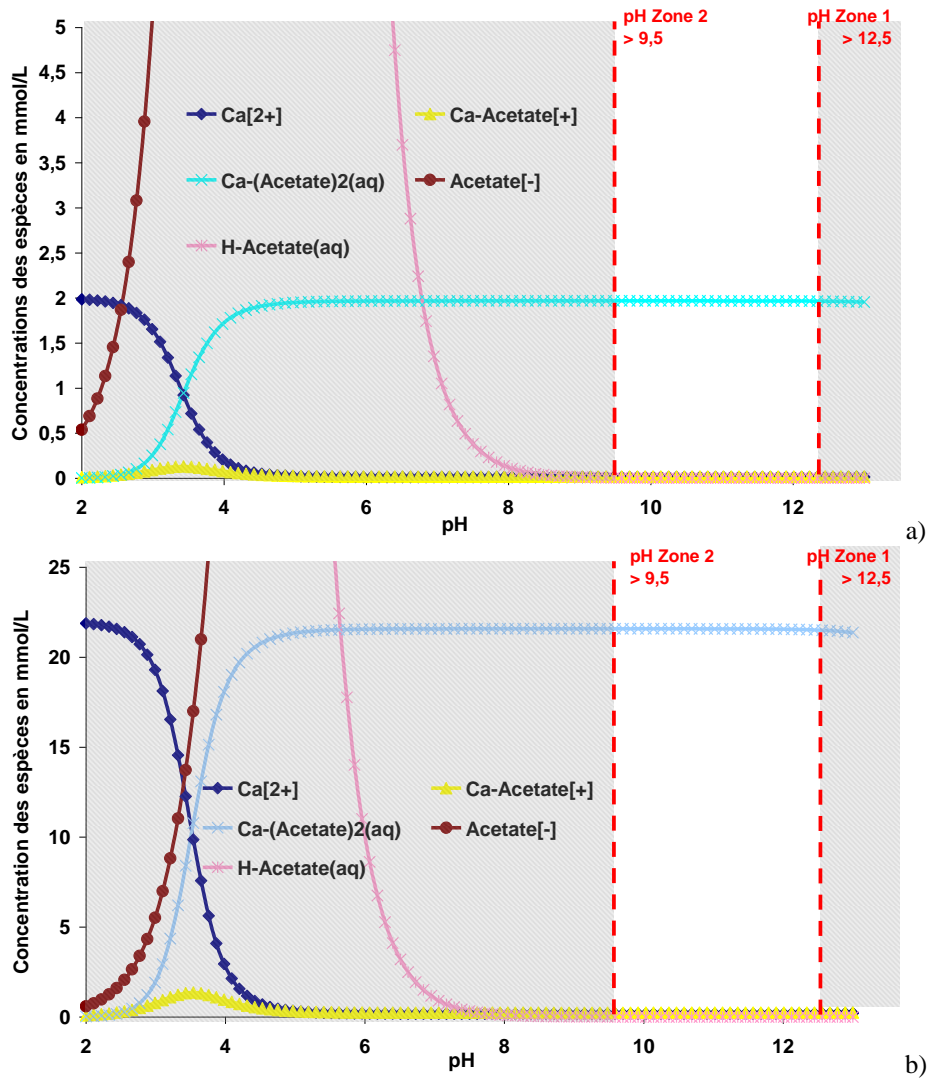


Figure IV-2 : Diagrammes de spéciation du calcium a) $2 \cdot 10^{-3}$ M et b) $22 \cdot 10^{-3}$ M dans l'acide acétique (0,28 M) en fonction du pH

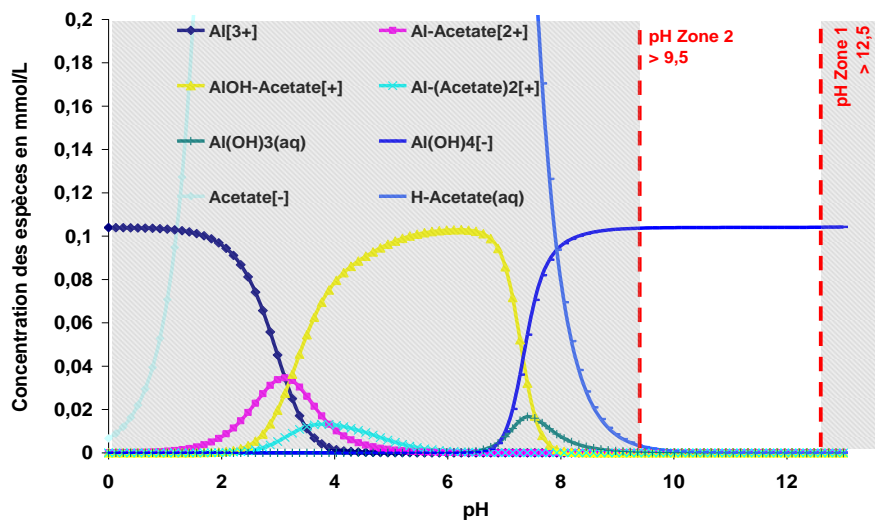


Figure IV-3 : Diagrammes de spéciation de l'aluminium (10^{-4} M) dans l'acide acétique (0,28 M) en fonction du pH

Ces diagrammes montrent que pour les $\text{pH} > 9,5$ (zones 1 et 2 provoquant le virage coloré de la phénolphthaléine) :

- le calcium est entièrement complexé en diacétate de calcium aqueux $\text{Ca-acétate}_2(\text{aq})$;
- l'aluminium est totalement complexé en $\text{Al}(\text{OH})_4^-$;
- l'augmentation de la quantité de calcium en solution (de 2 mmol/L à 22 mmol/L) ne modifie pas la forme de la complexation du calcium et de l'aluminium dans la gamme de pH considérée.

Il n'y a pas de précipitation de sel d'acétate en solution dans les conditions testées.

2.1.1.2 Dans la solution agressive et dans la zone dégradée

La figure IV-4 présente la complexation du calcium et de l'aluminium dans la solution agressive au sein de laquelle les cations de la matrice cimentaire auraient été relargués et au sein de la solution interstitielle de la zone dégradée.

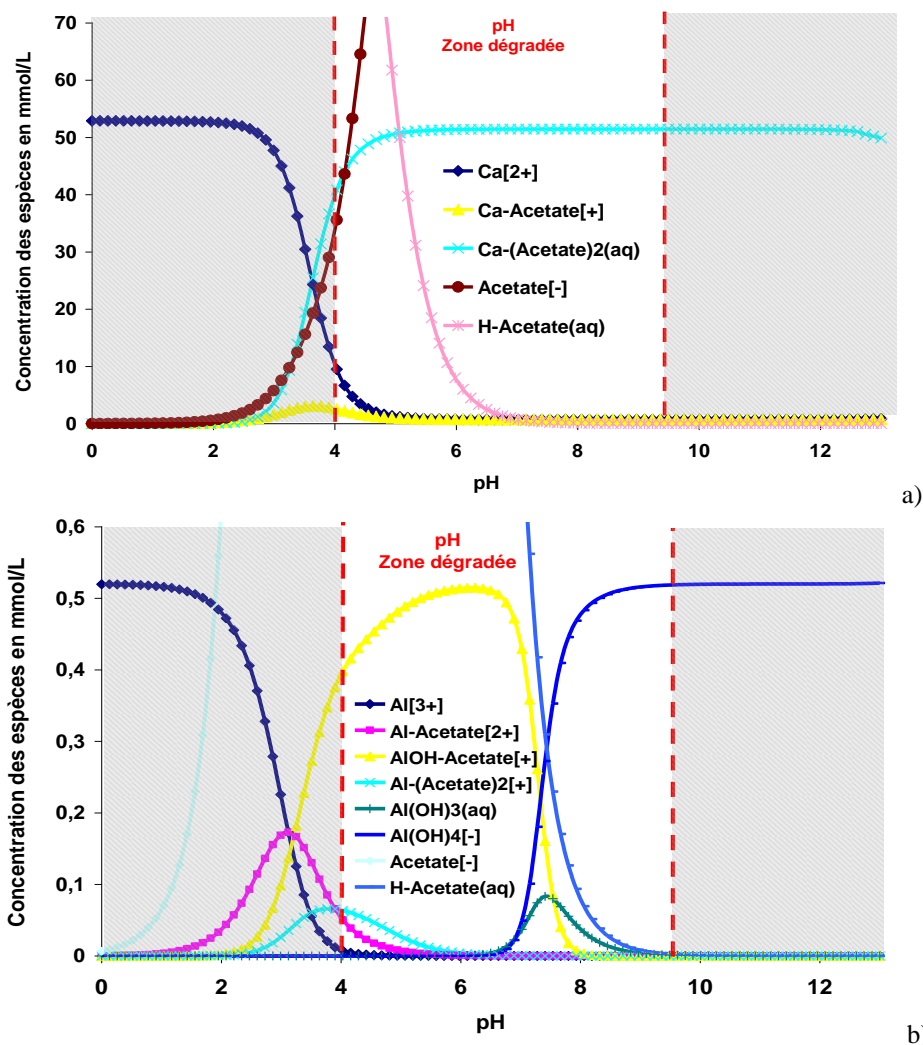


Figure IV-4 : Diagrammes de spéciation a) du calcium ($53 \cdot 10^{-3}$ M) et b) de l'aluminium ($5,2 \cdot 10^{-4}$ M) dans l'acide acétique 0,28 M en fonction du pH

Dans la solution (pH 4) comme dans la zone dégradée de l'échantillon ($4 \leq \text{pH} \leq 9,5$) :

- le calcium est toujours totalement complexé sous forme de diacétate de calcium aqueux ;
- le complexe $\text{Al}(\text{OH}_4)^-$ disparaît pour $\text{pH} < 8$. L'aluminium est totalement complexé sous forme AlOH-acétate^+ entre $\text{pH} 4$ et 7 .

Notons qu'à pH inférieur à 4 , les complexes de calcium et d'aluminium disparaissent. Les deux éléments sont complètement libres en solution pour $\text{pH} < 3$ pour Ca et $\text{pH} < 2$ pour Al .

Il n'y a pas de précipitation de sel d'acétate en solution dans les conditions testées.

2.1.2 Acide oxalique

2.1.2.1 Dans la solution interstitielle

Les figures IV-5 et IV-6 présentent la complexation du calcium et de l'aluminium dans la solution interstitielle modèle au sein de laquelle la solution agressive d'acide oxalique $0,28 \text{ M}$ aurait diffusé.

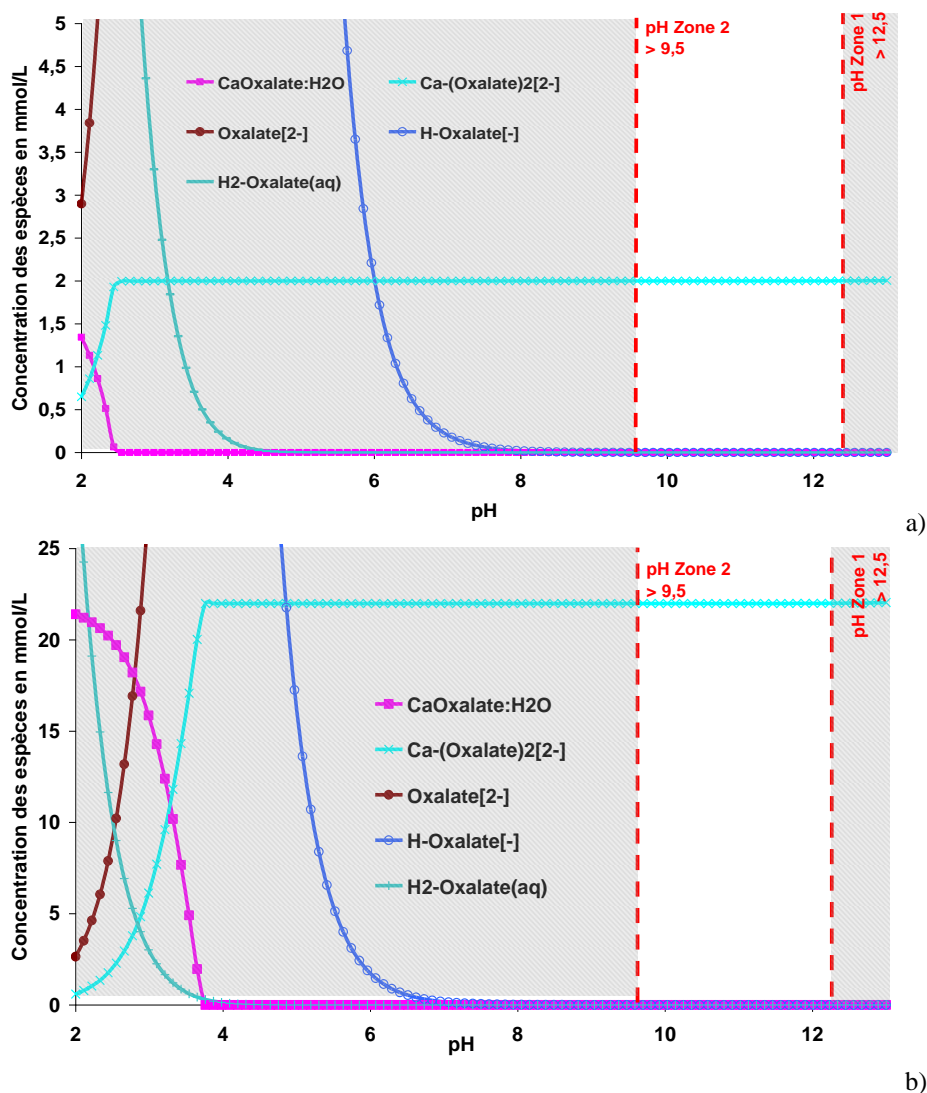


Figure IV-5 : Diagrammes de spéciation du calcium a) $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ et b) $22 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ dans l'acide oxalique ($0,28 \text{ M}$) en fonction du pH

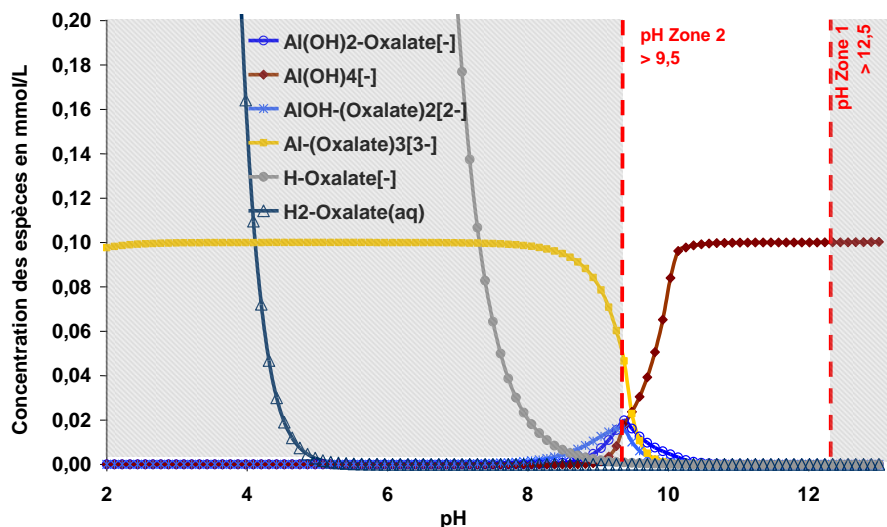


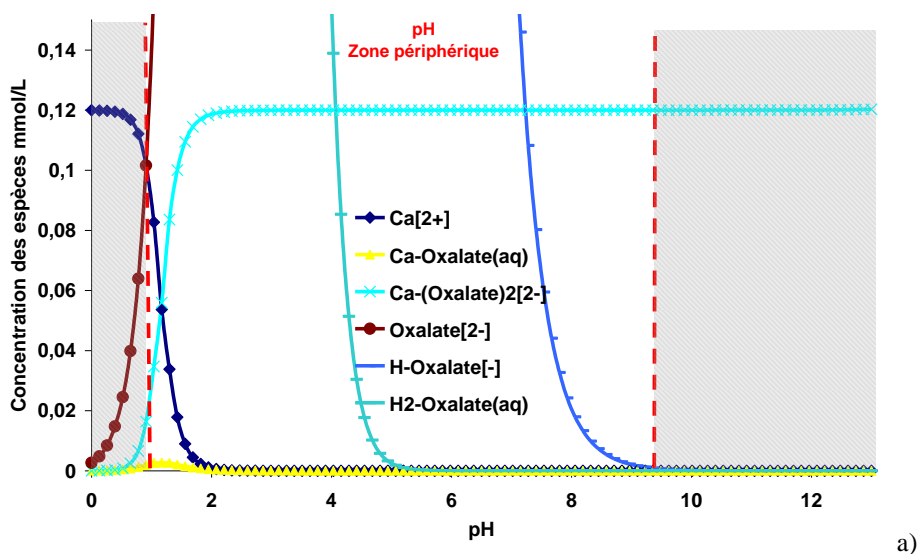
Figure IV-6 : Diagrammes de spéciation de l'aluminium (10^{-4} M) dans l'acide oxalique 0,28 M en fonction du pH

A $9,5 \leq \text{pH} \leq 12,5$ (pH de la solution interstitielle de la zone 2), le calcium est totalement complexé sous forme de dioxalate de calcium (Ca-oxalate_2^{2-}) (figure IV-5). D'après ce calcul, il n'y a pas de précipitation de sel d'oxalate de calcium monohydraté, alors que celui-ci a été retrouvé dans la zone périphérique des échantillons de matrice cimentaire conjointement à la disparition de la portlandite. La forme complexe est la forme thermodynamiquement la plus stable à la concentration en acide de 0,28 M. L'augmentation de la quantité de calcium en solution (de 2 mmol/L à 22 mmol/L) ne modifie pas la complexation du calcium.

L'aluminium est totalement complexé pour $\text{pH} > 10$, comme pour l'acide acétique, sous forme de Al(OH)_4^- .

2.1.2.2 Dans la solution agressive et dans la zone dégradée

La figure IV-7 présente la complexation du calcium et de l'aluminium dans la solution agressive d'acide oxalique au sein de laquelle les cations de la matrice cimentaire auraient été relargués et dans la solution interstitielle de la zone périphérique de l'échantillon.



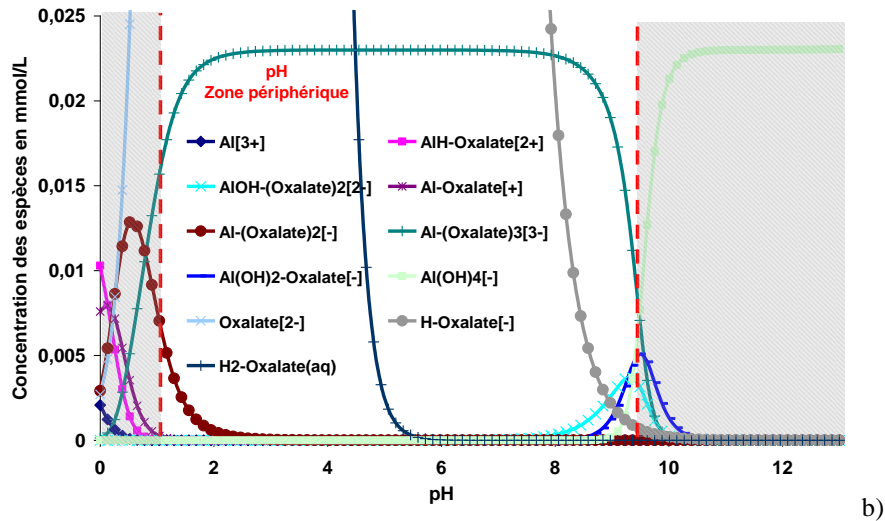


Figure IV-7 : Diagrammes de spéciation a) du calcium ($1,2 \cdot 10^{-4}$ M) et b) de l'aluminium ($2,3 \cdot 10^{-5}$ M) dans l'acide oxalique 0,28 M en fonction du pH

Pour $0,85 \leq \text{pH} \leq 9,5$, de la zone périphérique des échantillons (où la portlandite a disparu et le Ca-Oxalate monohydrate a précipité, voir paragraphe 2.3.6 du chapitre III), les calculs montrent que :

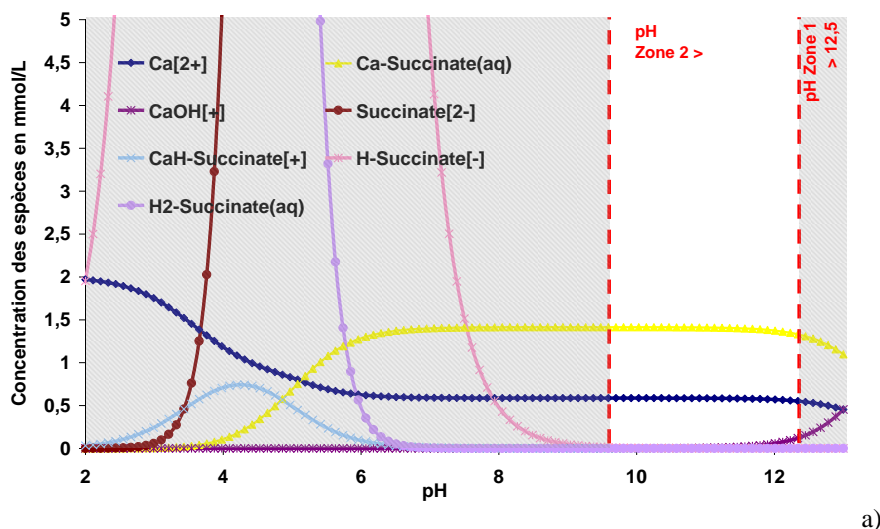
- le calcium est complexé entièrement sous la forme Ca-oxalate_2^{2-} . Là encore, le calcium ne précipite pas sous forme de Ca-oxalate monohydrate ;
- l'aluminium est complexé entièrement sous forme d'Al-oxalate $_3^{3-}$.

Notons qu'à $\text{pH} < 1$, le complexe disparaît et le calcium est majoritairement libre en solution.

2.1.3 Acide succinique

2.1.3.1 Dans la solution interstitielle

Les figures IV-8 et IV-9 présentent la complexation du calcium et de l'aluminium dans la solution interstitielle modèle au sein de laquelle la solution agressive d'acide succinique 0,28 M aurait diffusé.



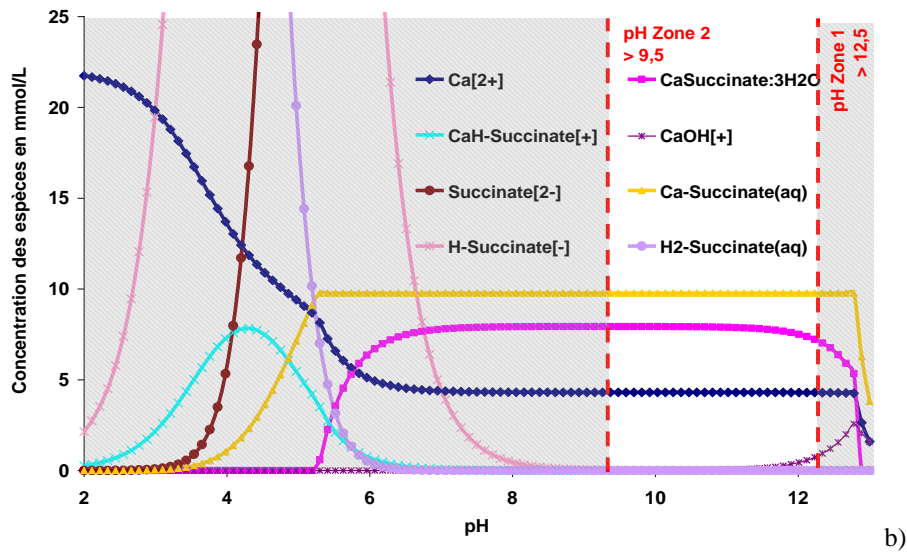


Figure IV-8 : Diagrammes de spéciation du calcium a) $2 \cdot 10^{-3}$ M et b) $22 \cdot 10^{-3}$ M dans l'acide succinique 0,28 M en fonction du pH

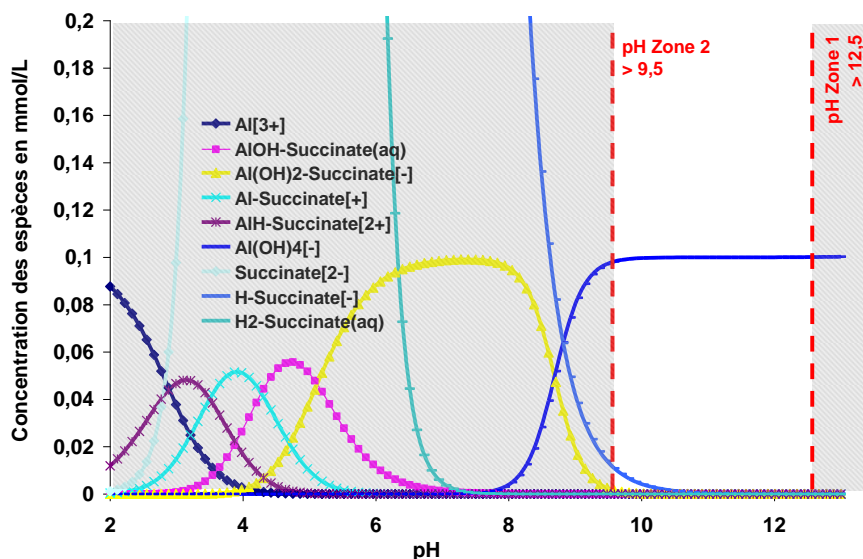


Figure IV-9 : Diagrammes de spéciation de l'aluminium (10^{-4} M) dans l'acide succinique 0,28 M en fonction du pH

Ces diagrammes montrent que pour les pH compris entre 9,5 et 12,5 (pH de la zone 2 des échantillons) :

- lorsque $[Ca] = 2$ mM, le calcium est retrouvé sous forme (i) libre (0,6 mM) et (ii) complexée en Ca-succinate aqueux (1,4 mM) ;
- lorsque $[Ca] = 22$ mM, le calcium est retrouvé sous forme (i) libre (5 mM) et (ii) complexée en Ca-succinate aqueux (10 mM) et (iii) précipitée en Ca-succinate tri-hydraté.

Notons que pour des pH compris entre 6 et 9,5 (correspondant à la partie intérieure de la zone dégradée), le sel de succinate de calcium tri-hydraté est également stable.

A partir de pH 10, l'aluminium est totalement complexé en $Al(OH_4)^-$.

2.1.3.2 Dans la solution agressive et dans la zone dégradée

La figure IV-10 présente la complexation du calcium et de l'aluminium dans la solution agressive d'acide succinique au sein de laquelle les cations de la matrice cimentaire auraient été relargués.

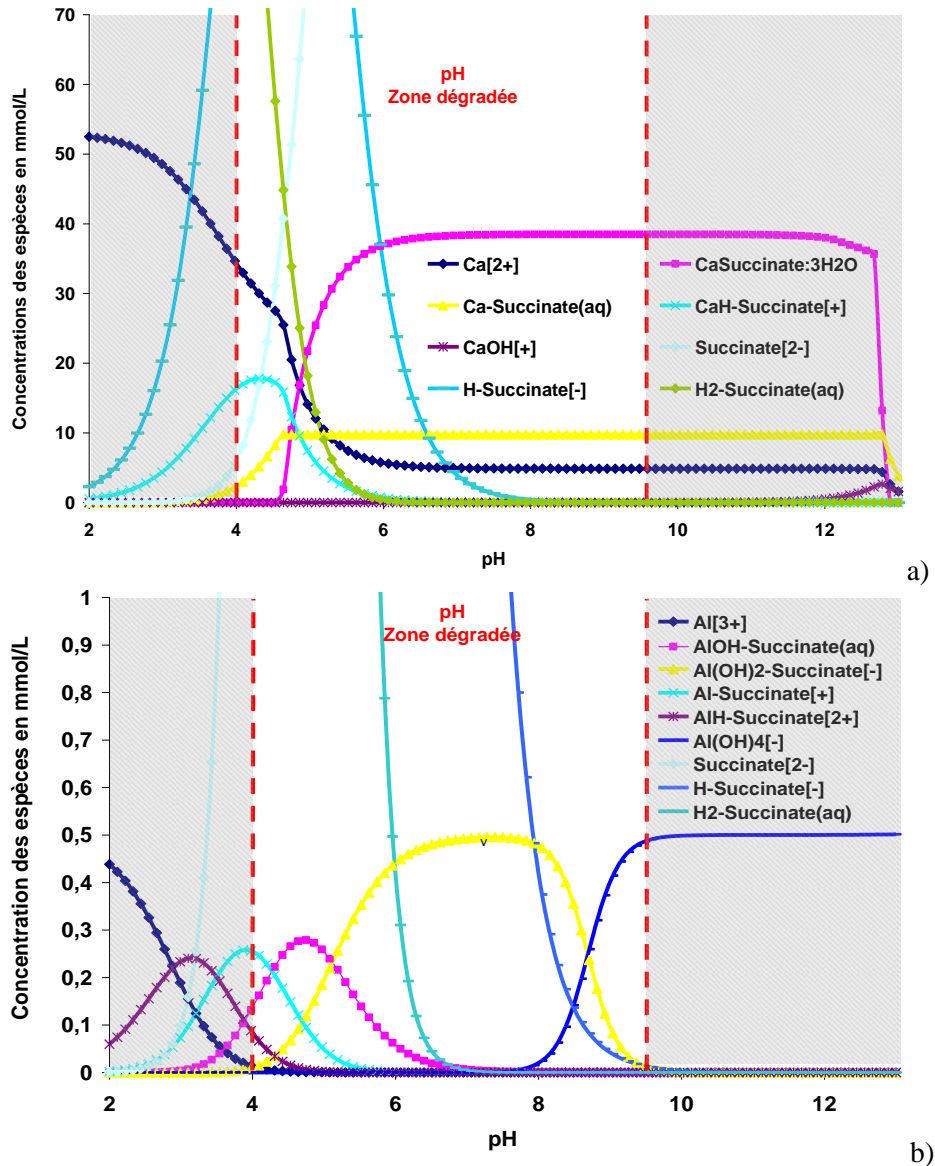


Figure IV-10 : Diagrammes de spéciation a) du calcium ($53 \cdot 10^{-3}$ M) et b) de l'aluminium ($5 \cdot 10^{-4}$ M) dans l'acide succinique 0,28 M en fonction du pH

A pH compris entre 5,5 et 8 :

- l'espèce de calcium majoritairement formée en solution est le sel de succinate de calcium tri-hydraté. Cette observation est en accord avec les résultats expérimentaux du chapitre III (paragraphe 2.3.3) ayant montré la précipitation de succinate de calcium tri-hydraté dans la zone interne de la zone dégradée (zone 3a, figure III-10 et

III-11). Le sel est complètement dissous à $4 \leq \text{pH} \leq 4,7$, ce qui est également en accord avec l'expérience montrant l'absence de sel dans la zone périphérique des échantillons.

Dans la solution agressive (pH 4) et dans l'ensemble de la zone dégradée ($4 \leq \text{pH} \leq 9,5$), le calcium est également trouvé sous formes (i) libre et (ii) complexée (Ca-succinate(aq) et Ca succinate.H⁺ pour pH < 5,5).

L'aluminium est lui totalement complexé dans la zone dégradée.

2.1.4 Acide citrique

Dans le cas de l'acide citrique, trop d'espèces étaient présentes dans les diagrammes pour les faire apparaître clairement.

Le calcium est libre jusqu'aux pH basiques où il est majoritairement complexé sous forme de citrate de calcium Ca-citrate^[-] et de CaOH^[+]. L'aluminium est libre aux pH inférieurs à 4 et est largement complexé sous forme Al(OH)₄⁻.

L'augmentation de la quantité de calcium en solution à $22 \cdot 10^{-3}$ M permet la précipitation de citrate de calcium tétrahydraté aux pH basiques.

Dans le cas de l'acide citrique, à pH 4, le calcium est entièrement libre en solution sous forme de Ca²⁺ et l'aluminium est complexé sous forme de citrate d'aluminium aqueux.

Le pouvoir complexant des anions citrate sur le calcium est donc réduit.

2.2 Concentration en acide variable

Dans cette partie, les calculs ont été menés sur une large gamme de concentrations en bases conjuguées (10^{-5} à 0,316 M).

Toutes les réactions du tableau IV-1 ont été écrites à partir de la forme la plus dissociée des différents acides, soit les anions acétate = C₂H₃O₂⁻, citrate = C₆H₅O₇³⁻, oxalate = C₂O₄²⁻ et succinate = C₄H₄O₄²⁻. Sont représentés ci-après, pour chaque acide, les domaines de stabilité des différentes formes chimiques des acides en fonction de l'activité de l'anion correspondant.

Pour identifier la forme la plus stable du calcium ou de l'aluminium dans une solution acide, il faut, dans un premier temps, se reporter aux diagrammes de prédominance de l'acide considéré (figure II-2, chapitre II), identifier l'état de dissociation de l'acide au pH de la solution afin de déduire la proportion en base conjuguée la plus dissociée. Puis, il faut calculer l'activité de cette même base conjuguée et repérer sur le graphe de solubilité (figure IV-11 à IV-22) l'espèce la plus stable au pH de la solution. Rappelons que les solutions expérimentales étaient de concentrations en acides 0,28 M.

Les résultats présentés ci-dessous ne font apparaître que les phases prédominantes à pH et concentration donnés et non l'ensemble des phases éventuellement présentes simultanément dans la solution.

Hormis la portlandite, les phases cimentaires n'ont pas été prises en compte dans ces calculs par souci de clarté.

2.2.1 Acide acétique

2.2.1.1 Dans la solution interstitielle

Les figures IV-11 et IV-12 présentent la solubilité du calcium et de l'aluminium en fonction du pH dans des solutions interstitielles modèles au sein de laquelle la solution agressive d'acide acétique aurait diffusé.

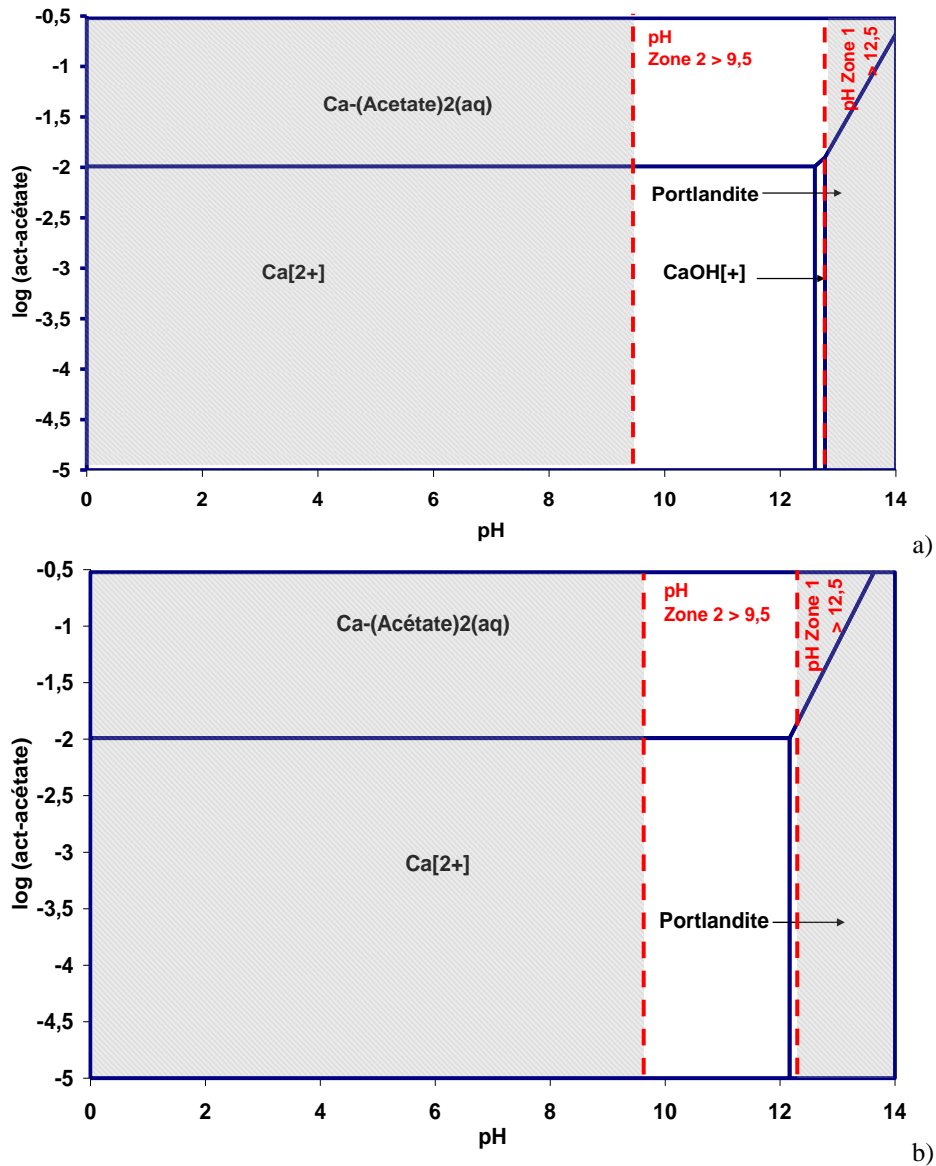


Figure IV-11 : Solubilité du calcium à a) $2 \cdot 10^{-3}$ M et b) $22 \cdot 10^{-3}$ M dans l'acide acétique

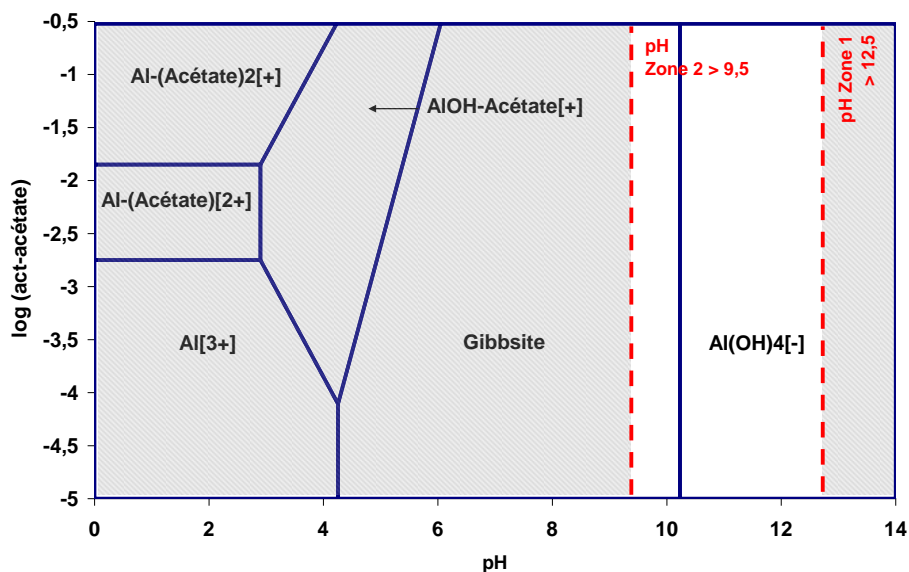


Figure IV-12 : Solubilité de l'aluminium (10^{-4} M) dans l'acide acétique

Les figures IV-12 et IV-13 montrent que :

- au pH du cœur de l'échantillon ($\text{pH} > 12,5$, acide fortement dissocié), la portlandite est le minéral majoritaire. Pour un pH donné, aux concentrations en acétate élevées (équivalentes aux concentrations en acides pour ces pH – voir figure II-2-a), le calcium est majoritairement complexé sous forme de diacétate de calcium aqueux. En deçà, le calcium est libre en solution. Le sel d'acétate de calcium ne se forme pas, ce qui est en accord avec les valeurs élevées de solubilité de ce sel et les observations expérimentales. La gibbsite n'étant pas stable en milieu basique, l'aluminium est majoritairement sous forme de Al(OH)_4^- dans la zone 1 (les phases hydratées alumineuses n'ayant pas été considérées dans les calculs) ;
- à pH compris entre 9,5 et 12,5, la portlandite est dissoute et le calcium est sous formes majoritaires (i) libre lorsque la concentration en acétate est inférieure à 0,01 M ou (ii) complexée en diacétate de calcium aqueux lorsque la concentration en acétate est supérieure. Lorsque la concentration en calcium chute à $2 \cdot 10^{-2}$ M (zone 2 des échantillons), le complexe Ca(OH)^+ fait son apparition comme espèce intermédiaire de la portlandite et des ions calcium libres en solution. A partir de pH 10, l'aluminium est totalement complexé en Al(OH)_4^- .

2.2.1.2 Dans la solution agressive et dans la zone dégradée

La figure IV-13 présente la solubilité du calcium et de l'aluminium dans les solutions d'acide acétique au sein de laquelle ces cations de la matrice cimentaire auraient été relargués ou dans la solution interstitielle de la zone dégradée.

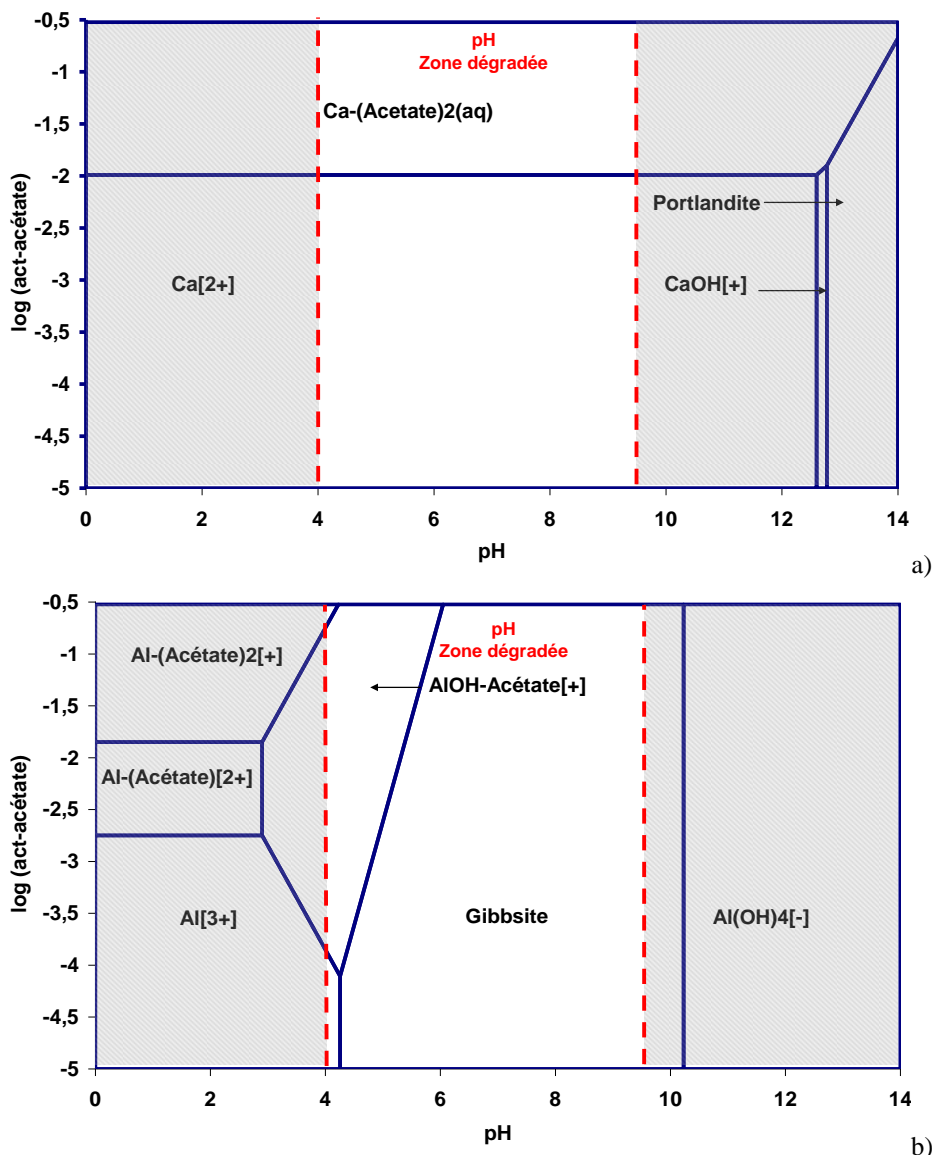


Figure IV-13 : Solubilité a) du calcium ($53 \cdot 10^{-3}$ M) et b) de l'aluminium ($5 \cdot 10^{-4}$ M) dans l'acide acétique

Dans la solution agressive (pH 4) et dans l'ensemble de la zone dégradée de l'échantillon ($4,5 \leq \text{pH} \leq 9,5$), dans les conditions de concentration en Ca considérées, le calcium est majoritairement soit complexé sous forme d'acétate de calcium aqueux (pour des concentrations en acétate supérieures à 10^{-2} M), soit libre en solution.

Au pH de la solution d'acide acétique, les trois formes majoritaires de l'aluminium sont : ionique libre (pour des concentrations en acides inférieures à 10^{-4} M environ), complexée sous la forme AlOH-acétate^+ (pour des concentrations en acides comprises entre 10^{-4} M et 0,2 M environ) ou complexée sous forme de Al-Acétate_2^+ . La gibbsite peut se former dans la zone dégradée. Aucun sel d'acétate d'aluminium ne se forme dans les conditions du calcul.

2.2.2 Acide oxalique

2.2.2.1 Dans la solution interstitielle

Les figures IV-14 et IV-15 présentent la solubilité du calcium et de l'aluminium en fonction du pH dans une solution interstitielle modèle au sein de laquelle la solution agressive d'acide oxalique aurait diffusé.

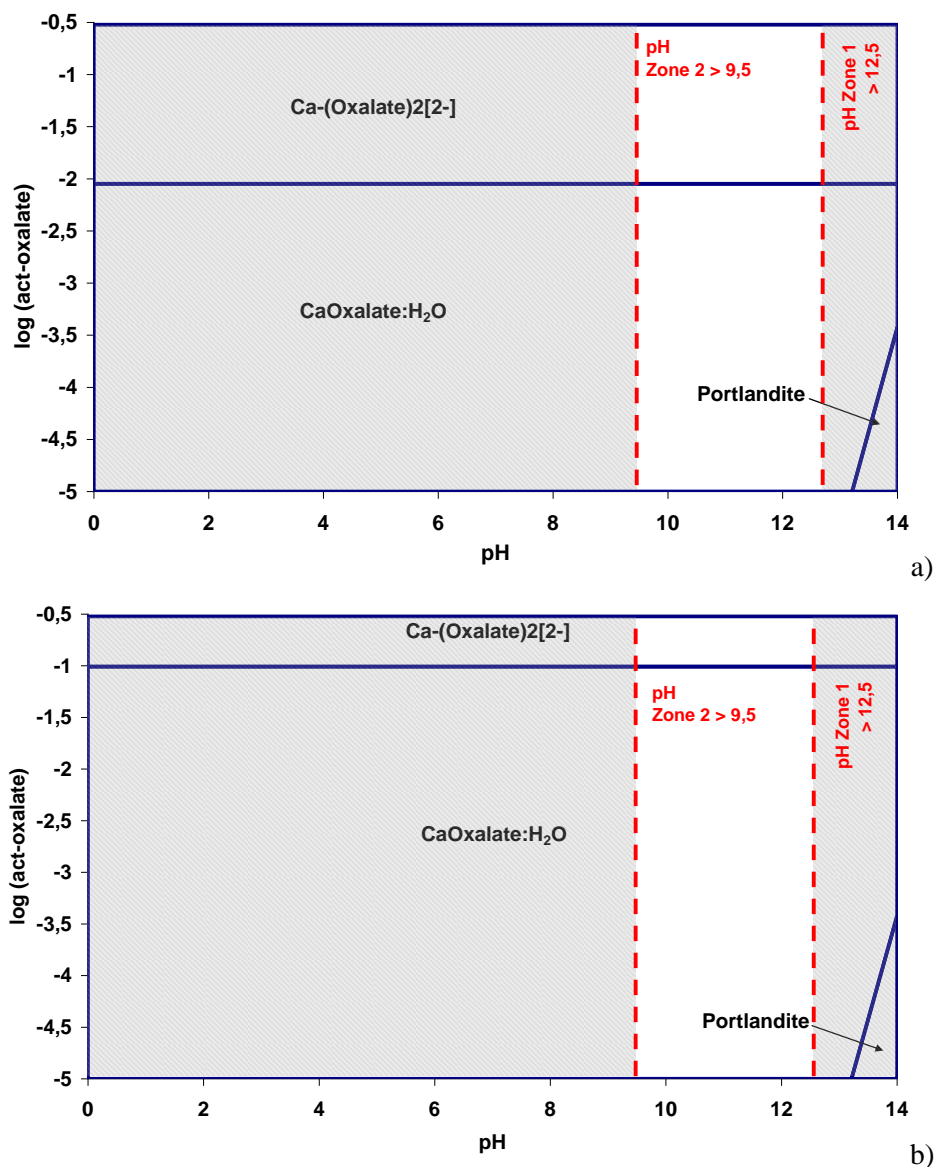


Figure IV-14 : Solubilité du calcium a) $2 \cdot 10^{-3}$ M et b) $22 \cdot 10^{-3}$ M dans l'acide oxalique

Le complexe de dioxalate de calcium $\text{Ca}(\text{oxalate})_2^{2-}$ est la forme la plus stable aux fortes concentrations en oxalate, alors qu'il s'agit du sel d'oxalate de calcium monohydraté aux faibles concentrations. La concentration en oxalate qui marque la limite entre les deux domaines de prédominance dépend de la concentration en calcium (figures IV-15a versus IV-15-b). Le domaine de stabilité du complexe est réduit lorsque la concentration en oxalate augmente.

Comme discuté au paragraphe 2.1.2, à la concentration en acide de 0,28 M, des sels d'oxalate de calcium monohydratés ont été identifiés dans les zones périphériques des échantillons plongés dans l'acide oxalique (chapitre III). Aux concentrations en oxalate élevées, le complexe est plus stable que le sel.

L'influence de la dissociation de l'acide peut être mise en évidence. Plus l'acide est dissocié, plus la formation du complexe chargé $[\text{Ca}-(\text{oxalate})_2]^{2-}$ est favorisée. A l'inverse moins l'acide est dissocié (donc plus la concentration en acétate est faible, plus la formation d'oxalate de calcium monohydraté semble être favorisée.

Dans le cas de nos expériences, la formation de sel de Ca-Oxalate:H₂O était observée dans la matrice dans une zone périphérique ne provoquant pas le virage coloré de la phénolphtaléine et où la portlandite était dissoute, donc pour $9,5 < \text{pH} < 12,5$. A ces pH, pour $[\text{Ca}] = 22 \text{ mM}$ (fig IV-15b), la concentration en oxalate (et donc la concentration en acide, l'acide étant complètement dissocié à $\text{pH} > 9,5$, voir figure II-2-f) doit être inférieure à 0,1 M, pour permettre la précipitation du sel. Ceci suggère que les concentrations en calcium dans la solution interstitielle sont localement plus fortes de celles envisagées (2 et 22 mmol/L) puisque une augmentation de la quantité de calcium augmente le domaine de stabilité du sel d'oxalate de calcium hydraté.

Il est par ailleurs intéressant de noter que la présence d'oxalate déstabilise la portlandite même aux pH supérieurs à 12,5.

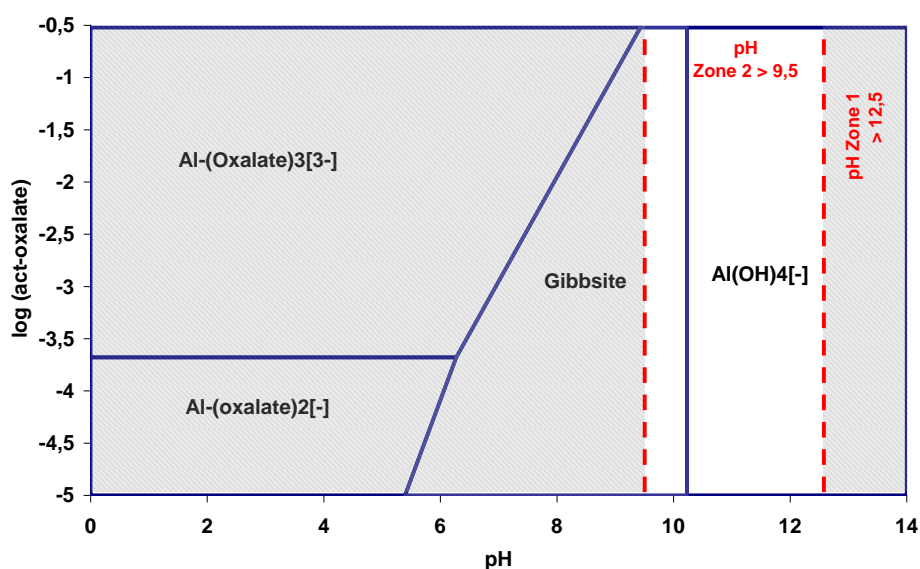


Figure IV-15 : Solubilité de l'aluminium (10^{-4} M) dans l'acide oxalique

La figure IV-15 montre qu'aucun sel d'oxalate d'aluminium ne précipite dans les conditions de nos calculs. L'aluminium est sous forme d' $\text{Al}(\text{OH})_4^+$ dans la solution interstitielle pour les pH supérieurs à 10, les phases aluminates de la matrice cimentaire (AFm, AFt) n'ayant pas été considérées.

2.2.2.2 Dans la solution agressive et dans la zone périphérique

La figure IV-16 présente la solubilité du calcium et de l'aluminium dans les solutions d'acide oxalique au sein de laquelle ces cations auraient été relargués. Les concentrations en calcium et aluminium ont été prises égales aux concentrations moyennes mesurées dans les solutions agressives régulièrement renouvelées lors des expériences d'immersion du chapitre III, soit $1,2 \cdot 10^{-4}$ M pour Ca et $2,0 \cdot 10^{-5}$ M pour Al.

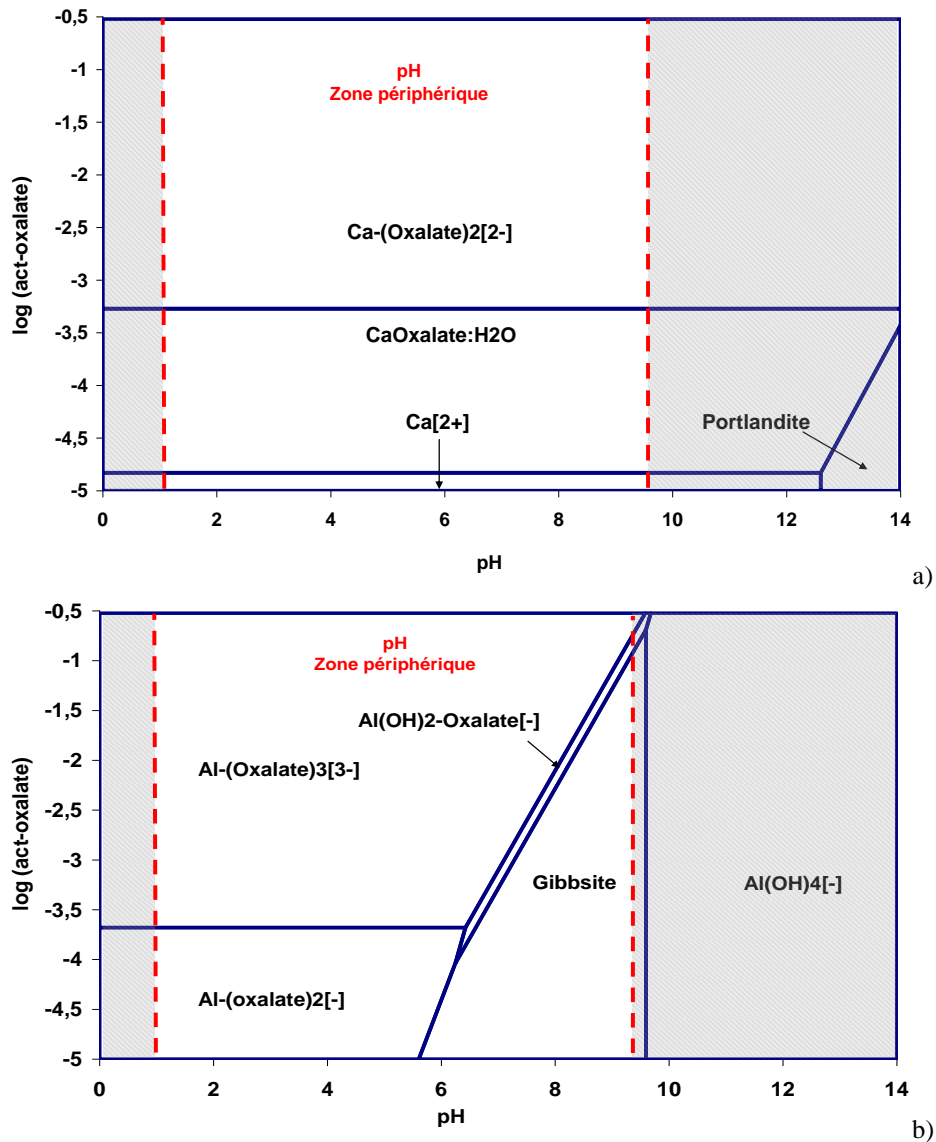


Figure IV-16 : Solubilité a) du calcium ($1,2 \cdot 10^{-4}$ M) et b) de l'aluminium ($2,0 \cdot 10^{-5}$ M) dans l'acide oxalique

Le diagramme de solubilité du calcium (pour la concentration en calcium mesurée en solution dans la partie expérimentale) est assez similaire à celui obtenu pour les solutions interstitielles modèles (figure IV-15), la différence résidant dans la valeur de concentration limite entre les domaines de stabilité du complexe Ca-Oxalate_2^{2-} et du sel d'oxalate de calcium monohydraté. Comme on pouvait s'y attendre, cette concentration limite est inférieure car la concentration utilisée dans le calcul (égale à la concentration en calcium résiduelle dosée en solution) est

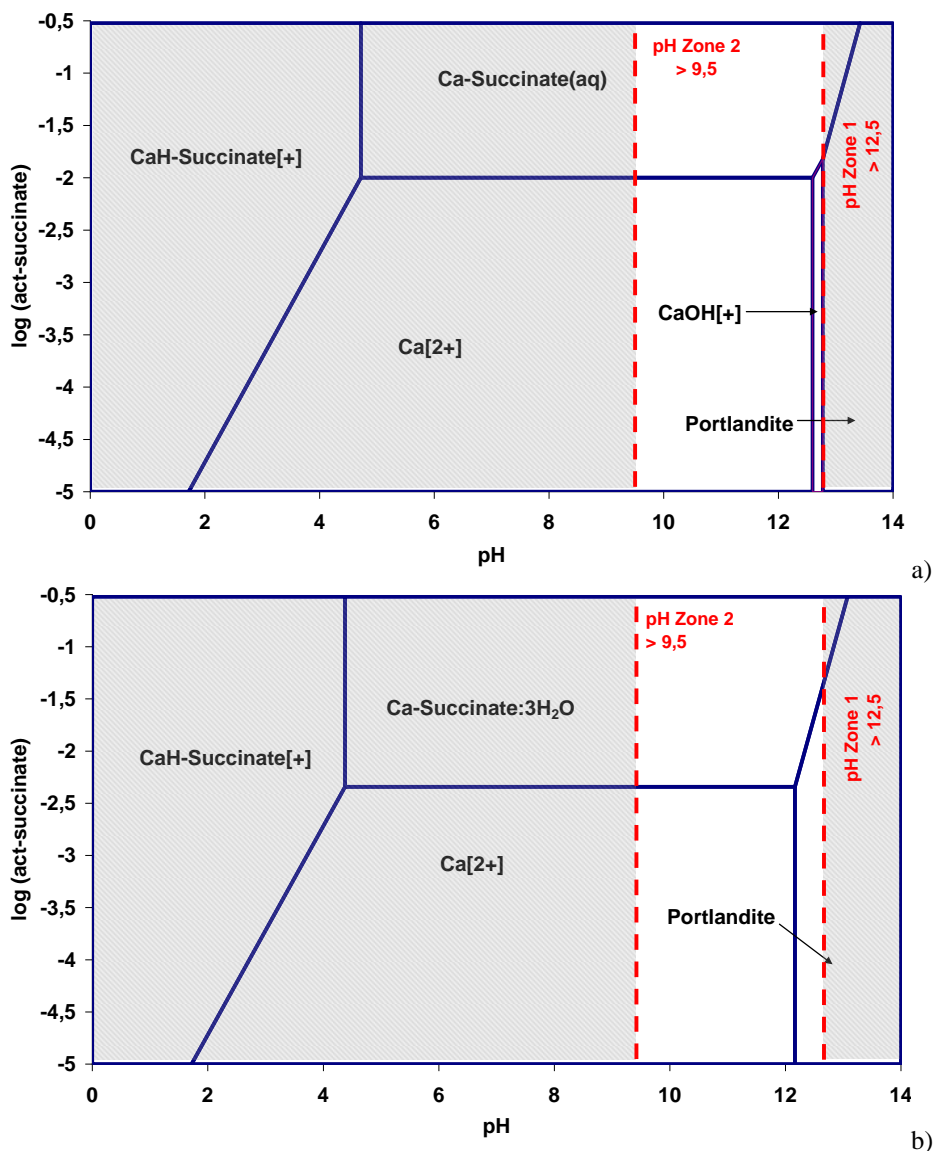
inférieure. Ce graphe fait en outre apparaître qu'aux très faibles concentrations en oxalate ($< 1,6 \cdot 10^{-5}$ M), le calcium peut être trouvé libre en solution.

Dans l'acide oxalique, au pH de la solution d'acide oxalique utilisée dans les essais en laboratoire (0,85), l'aluminium est stabilisé sous forme de différents complexes d'oxalate. A des pH plus élevés, l'aluminium se stabilise en gibbsite et en $\text{Al}(\text{OH})_2\text{-oxalate}^-$. Aucun sel d'oxalate d'aluminium ne précipite dans les conditions du calcul.

2.2.3 Acide succinique

2.2.3.1 Dans la solution interstitielle

Les figures IV-17 et IV-18 présentent la solubilité du calcium et de l'aluminium en fonction du pH dans une solution interstitielle modèle au sein de laquelle la solution agressive d'acide succinique aurait diffusé. Des concentrations en succinate comprises entre 10^{-5} et 0,3 mol/L sont explorées.



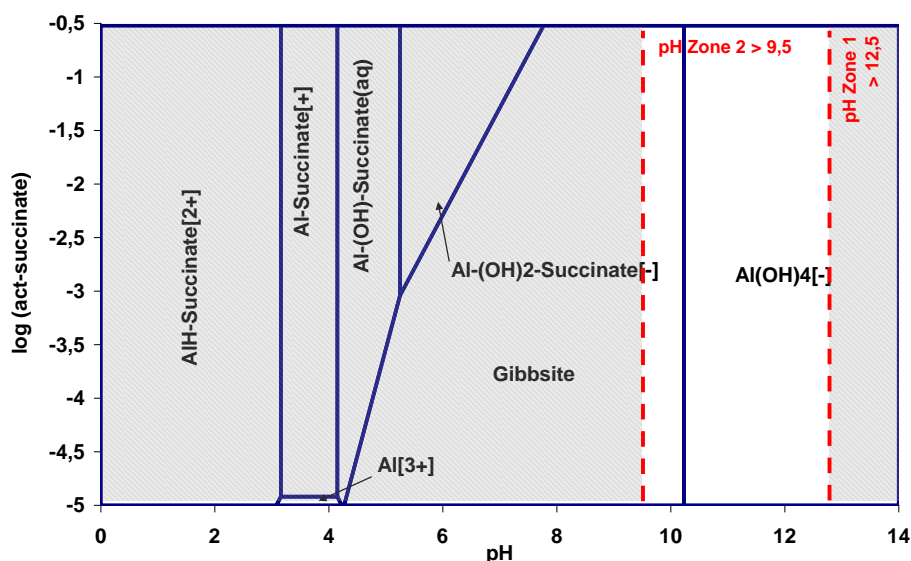


Figure IV-18 : Solubilité de l'aluminium (10^{-4} M) dans l'acide succinique

Le sel de succinate de calcium trihydraté se forme en solution interstitielle pour des concentrations en succinate supérieures à 5 mM ($\log(\text{activité succinate}) = -2,3$) pour le cas où la concentration en calcium est égale à $22 \cdot 10^{-3}$ M. Pour des concentrations en succinate inférieures, le calcium est libre en solution. Dans la campagne expérimentale, la précipitation de succinate de calcium tri-hydraté a également été observée au début de la zone dégradée (zone 3a – figure III-10). Pour la concentration en calcium égale à 2 mM, le complexe Ca-succinate se forme majoritairement aux concentrations en succinate élevées. Le comportement de la portlandite est identique au cas de l'acide acétique (paragraphe 2.2.1).

L'aluminium est sous forme d' Al(OH)_4^+ dans la solution interstitielle pour les pH supérieurs à 10.

2.2.3.2 Dans la solution agressive et dans la zone dégradée

La figure IV-19 présente la solubilité du calcium et de l'aluminium dans les solutions d'acide succinique au sein de laquelle ces cations auraient été relargués. Les concentrations en calcium et aluminium ont été prises égales aux concentrations moyennes mesurées dans les solutions agressives régulièrement renouvelées lors des expériences d'immersion du chapitre III pour l'acide acétique, soit $53 \cdot 10^{-3}$ M pour Ca et $5 \cdot 10^{-4}$ M pour Al.

Dans la zone dégradée ($4,5 \leq \text{pH} \leq 9,5$) et en solution ($\text{pH} = 4$), le sel de succinate de calcium tri-hydraté est la forme thermodynamiquement stable majoritaire pour les concentrations en succinate supérieures à 2 mM environ ($\log(\text{activité succinate}) = -2,7$).

L'aluminium peut être présent sous forme de gibbsite et de complexes de succinate mais aucun sel d'aluminium ne précipite.

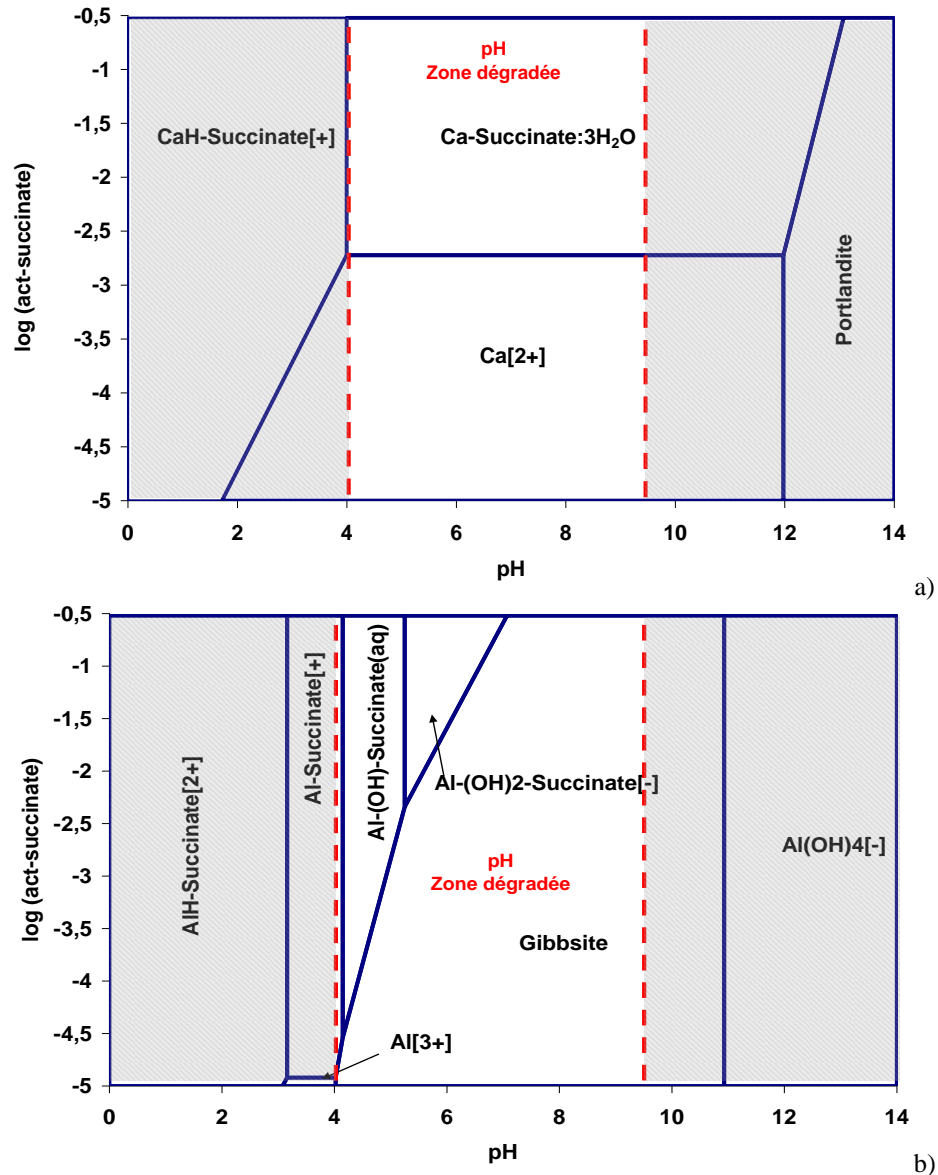


Figure IV-19 : Solubilité a) du calcium ($53 \cdot 10^{-3}$ M) et b) de l'aluminium ($5 \cdot 10^{-4}$ M) dans l'acide succinique

2.2.4 Acide citrique

2.2.4.1 Dans la solution interstitielle

Les figures IV-20 et IV-21 présentent la solubilité du calcium et de l'aluminium en fonction du pH dans une solution interstitielle modèle au sein de laquelle la solution agressive d'acide citrique aurait diffusé. Les concentrations en citrate comprises entre 10^{-5} et 0,3 mol/L sont explorées.

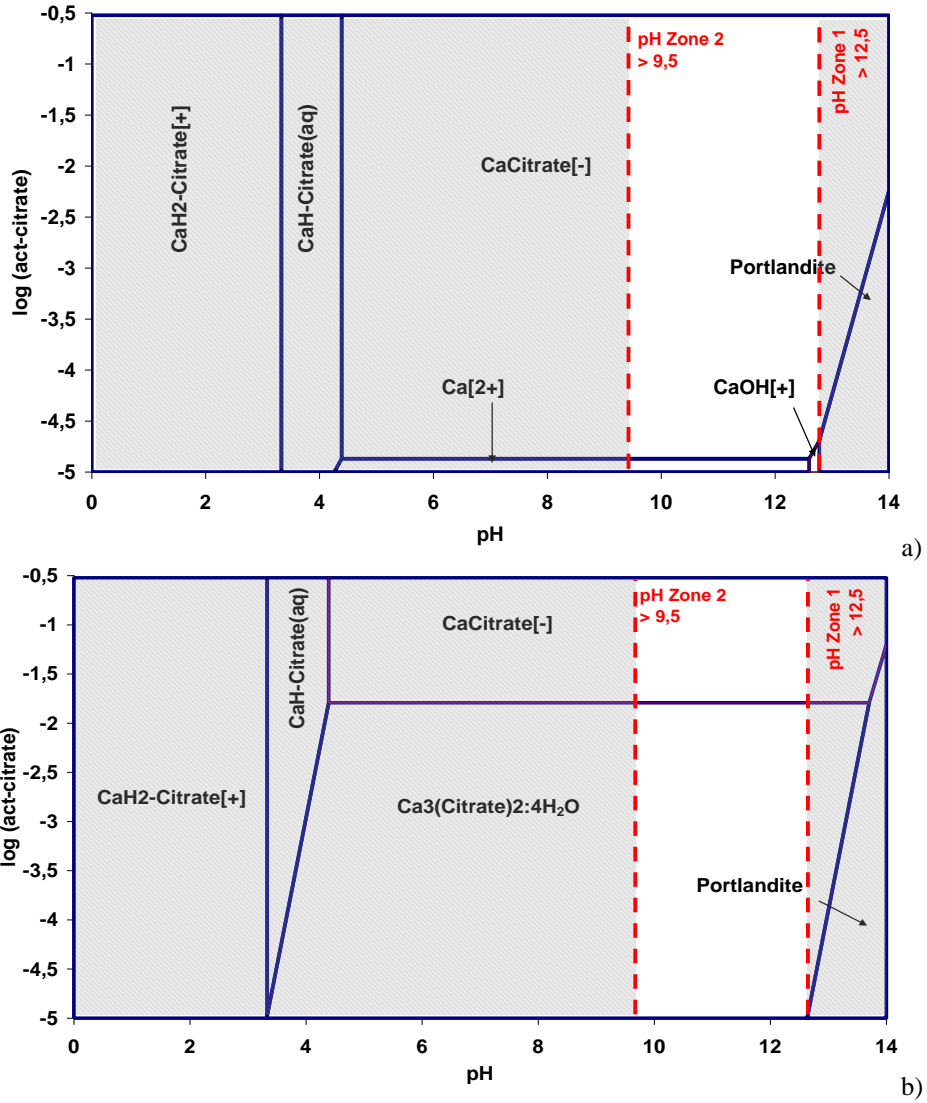


Figure IV-20 : Solubilité du calcium a) $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ et b) $22 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ dans l'acide citrique

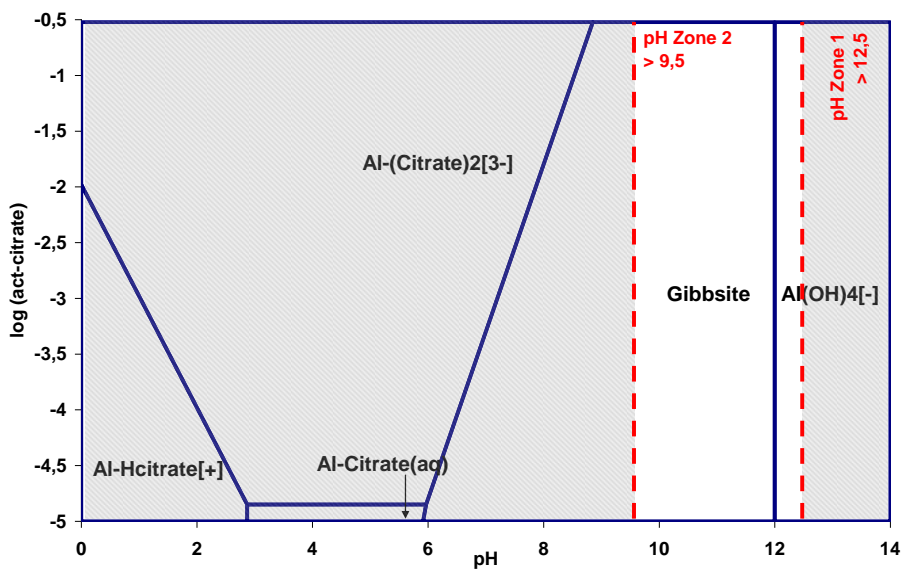


Figure IV-21 : Solubilité de l'aluminium ($1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) dans l'acide citrique

Le sel de citrate de calcium tétra-hydraté se forme en solution interstitielle pour des concentrations en citrate inférieures à 16 mM ($\log(\text{activité citrate}) = -1,8$) pour le cas où la concentration en calcium est égale à $22 \cdot 10^{-3}$ M. Pour des concentrations en acides supérieures, le calcium est sous forme du complexe Ca-citrate⁻. Dans la campagne expérimentale, la précipitation de citrate de calcium tétra-hydraté avait été observée en solution et non dans la zone 2. Pour la concentration en calcium égale à 2 mM, le complexe Ca-citrate⁻ se forme majoritairement.

Il est particulièrement intéressant de noter que la présence du complexe Ca-citrate⁻ déstabilise la portlandite même pour les pH supérieurs à 12,5. Ce résultat permettrait d'expliquer au moins partiellement la très grande agressivité de cet acide vis-à-vis de la matrice cimentaire.

L'acide citrique induit un déplacement du pH limite entre les domaines de stabilité de la gibbsite et de $\text{Al}(\text{OH})_3$, ce pH limite est de 12 ici contre 10 pour les autres acides considérés.

2.2.4.2 Dans la solution agressive et dans la zone dégradée

La figure IV-23 présente la solubilité du calcium et de l'aluminium dans les solutions d'acide citrique au sein de laquelle ces cations auraient été relargués. Les concentrations en calcium et aluminium ont été prises égales aux concentrations moyennes mesurées dans les solutions agressives régulièrement renouvelées lors des expériences d'immersion du chapitre III pour l'acide citrique, soit $11 \cdot 10^{-3}$ M pour Ca et $5,5 \cdot 10^{-4}$ M pour Al.

Selon le calcul de la solubilité du calcium dans l'acide citrique, le sel de citrate de calcium tétrahydraté précipite sur une large gamme de pH allant d'environ 4 à plus de 12. Mais, cette précipitation ne se produit que pour des activités en citrate inférieures à 0,002 M. L'effet de la dissociation de l'acide peut être mis en évidence : plus l'acide est dissocié, plus la forme stable sera de $[\text{Ca-citrate}]^-$; à l'inverse moins l'acide sera dissocié (concentration en citrate peu élevée) plus la formation de sel de citrate de calcium sera favorisée si la quantité de calcium disponible est suffisante pour la précipitation de ce sel.

Les calculs montrent qu'aucun sel de citrate d'aluminium ne précipite dans ces conditions. L'aluminium dans la solution agressive est sous forme de complexe Al-citrate_2^{3-} .

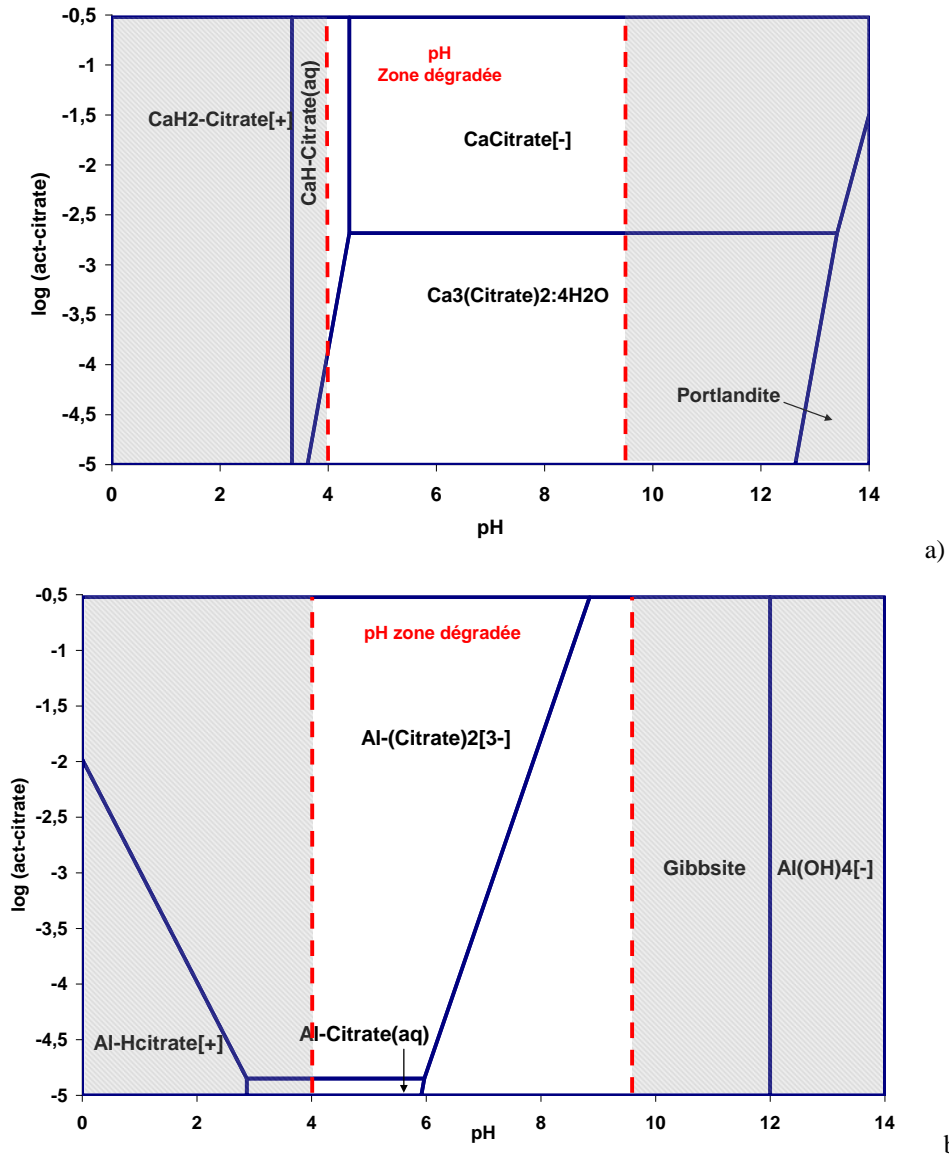


Figure IV-22 : Solubilité a) du calcium ($11 \cdot 10^{-3}$ M) et b) de l'aluminium ($5,5 \cdot 10^{-3}$ M) dans l'acide citrique

3 Processus et vitesse d'altération de la matrice cimentaire

L'attaque de pâtes de ciment Portland CEM I par des solutions d'acides organiques a été simulée en utilisant le logiciel HYTEC. Les acides acétique, succinique, citrique et oxalique ont été considérés dans des conditions similaires à celles des expériences du chapitre III.

Dans un premier temps, les acides ont été considérés séparément pour constituer des solutions agressives de concentrations en acides 0,28 M, (i) de pH 4 pour les acides acétique, citrique et succinique (pH ramené à 4 par l'ajout d'une base forte NaOH) et (ii) de pH 0,85 pour la solution d'acide oxalique.

Dans un second temps, un mélange acide acétique-acide oxalique (2/3-1/3) a été considéré avec une concentration totale en acides de 0,28 M.

Les conditions expérimentales simulées étaient celles des essais en laboratoire (maintien du pH à 4 et de la concentration en acide par renouvellement de la solution, solution agressive non agitée).

Les profils de composition minéralogique et chimique de pâtes de ciment attaquées par les quatre acides ont été déterminés. Les positions des fronts de précipitation des sels de calcium à la fin des 150 jours d'attaque ont été déterminées pour les différents acides.

Les vitesses d'altération ont été déterminées pour les quatre acides et comparées aux résultats expérimentaux.

3.1 Profils de compositions chimiques et minéralogiques des matrices de CEM I dans différentes solutions acides modélisées

3.1.1 Cas des acides acétique et succinique

La figure IV-23 montre la composition chimique de l'échantillon de pâte de ciment CEM I en fonction de la distance au centre de l'échantillon après 150 jours d'immersion obtenue avec la modélisation par HYTEC. Les résultats obtenus avec l'acide acétique et l'acide succinique étant similaires, seuls les résultats obtenus avec l'acide acétique sont présentés. Les concentrations en oxydes dans les profils HYTEC sont données sous la forme de pourcentages massiques en oxydes ramenés à une matrice saine.

Les profils de composition minéralogique des échantillons sont donnés à la figure IV-24.

Au bout de 150 jours d'immersion, le front de dissolution du calcium est corrélé au front de dissolution des C-S-H (figure IV-24) et correspond à la limite entre zone saine et zone dégradée, telle que définie dans le chapitre III. Ce front est situé à une distance de 3,8 mm de la surface initiale de l'échantillon. Les oxydes de calcium, de magnésium et de soufre sont absents dans la zone dégradée qui est composée d'un gel de silice (figure IV-24) contenant de l'aluminium et du fer. Ces résultats sont très similaires à ceux obtenus avec les analyses par microsonde électronique des échantillons de pâte de CEM I immergés dans l'acide acétique (Chapitre III). Notons qu'il a été difficile de modéliser le gel de silice contenant de l'aluminium. La kaolinite a été utilisée. Sans intégrer la kaolinite dans les calculs, l'aluminium n'est pas stabilisé dans la zone dégradée et est libéré en solution.

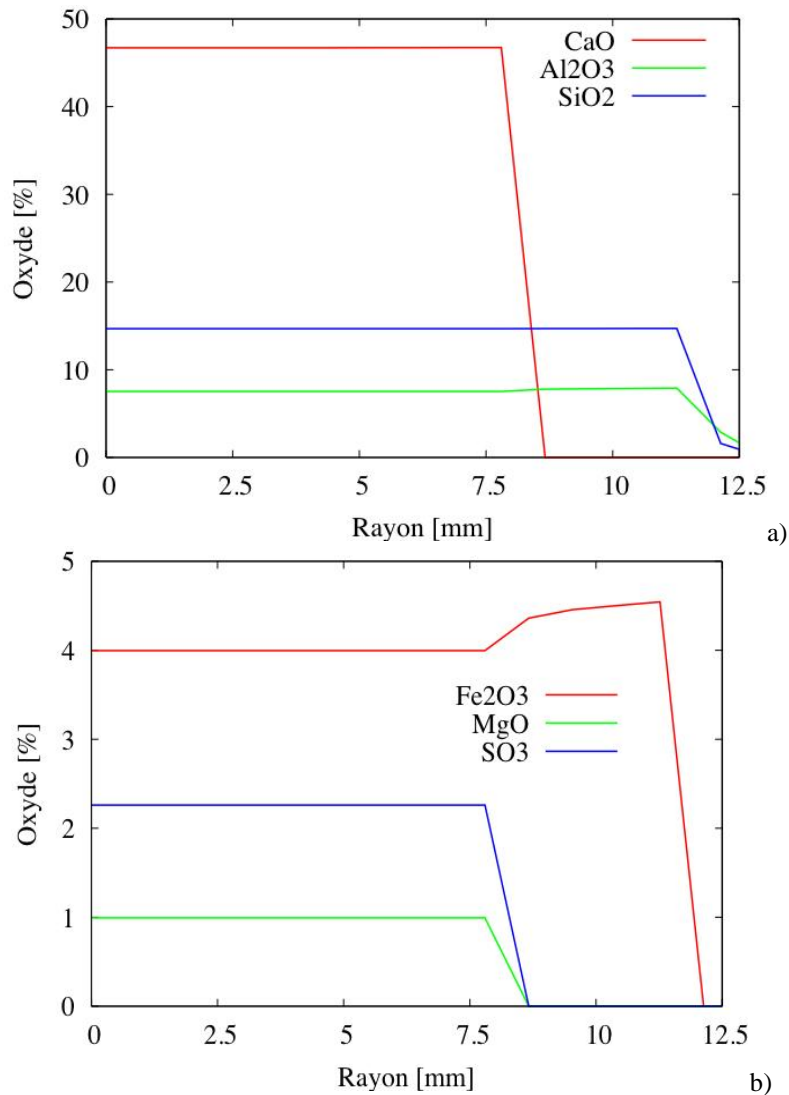


Figure IV-23 : Profils de compositions chimiques obtenus en modélisation après une attaque de 150 jours d'une matrice de CEM I par de l'acide acétique (teneurs ramenées à une matrice saine en fonction de la distance au centre de l'échantillon)

Un léger enrichissement en fer peut être noté dans la zone dégradée. Ceci est peut-être dû à un phénomène de migration ou d'accumulation des oxydes de fer sous l'effet de la complexation. La figure IV-25 montre en effet la dissolution des phases porteuses de fer C_3FH_6 et hydrotalcite et la précipitation de $Fe(OH)_3$ dans la zone dégradée.

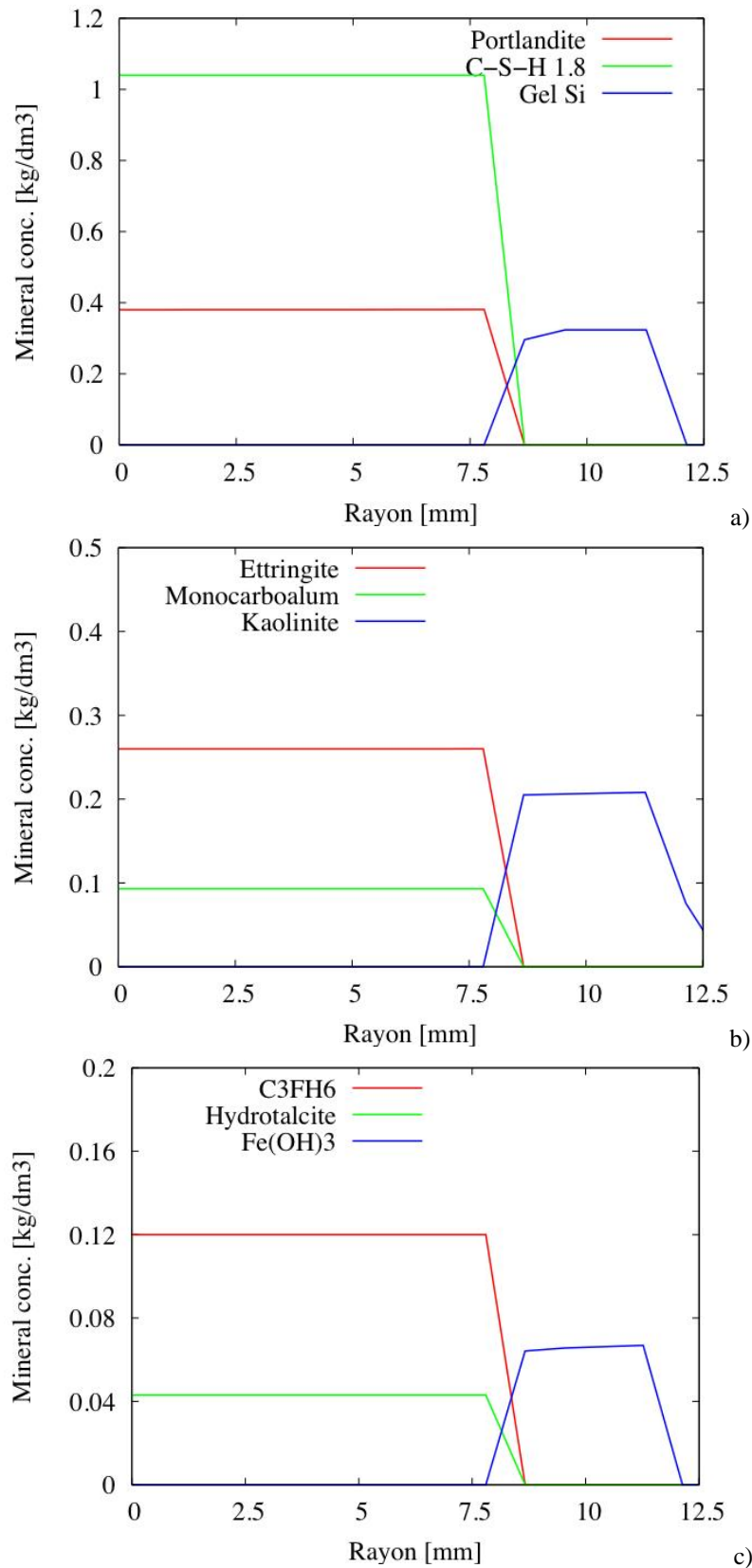


Figure IV-24 : Profils de composition minéralogique obtenus en modélisation après 150 jours d'attaque par l'acide acétique d'une matrice de CEM I: minéralogie a) du calcium et du silicium, b) de l'aluminium et c) du fer (en fonction de la distance au centre de l'échantillon)

Si le pH dans la solution acide est accessible par mesure électronique, le pH à l'intérieur de l'éprouvette ou au niveau de l'interface éprouvette/solution tout au long de l'essai est une mesure inaccessible (sans détruire l'échantillon). Le pH et son évolution en fonction de la distance à la surface de l'échantillon ont été calculés (figure IV-26). Cette information permet d'accéder aux équilibres chimiques locaux.

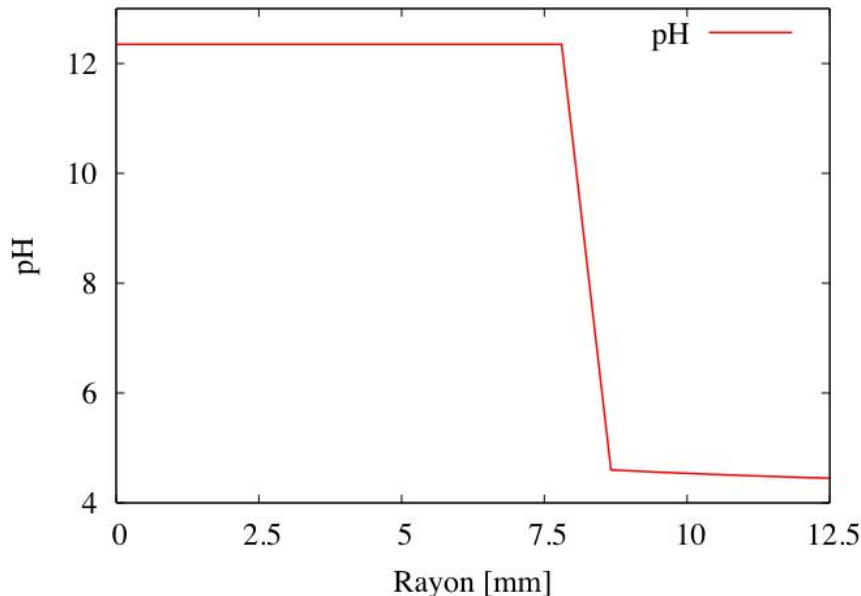


Figure IV-25 : Variation du pH en fonction de la distance au centre de l'échantillon après 150 jours d'attaque par l'acide acétique

Les calculs font apparaître une variation de pH très brutale au niveau du front de dissolution des C-S-H (3,8 mm de profondeur depuis la surface de l'échantillon après 150 jours). Le pH dans la zone dégradée de l'échantillon est d'environ 4,3 (légèrement supérieur à celui de la solution agressive) et augmente peu jusqu'au front de dissolution. Dans le cœur de l'échantillon, le pH (12,5) est celui d'une matrice dont les alcalins ont été lixiviés (Moranville et al. 2004).

3.1.2 Cas de l'acide oxalique

Les profils chimiques et minéralogiques des éprouvettes attaquées à l'acide oxalique étaient constants sur l'ensemble de la matrice cimentaire, du fait de l'effet colmatant du sel d'oxalate de calcium précipitant en zone périphérique. Ce résultat est conforme aux observations réalisées durant la campagne expérimentale montrant la précipitation d'oxalate de calcium monohydraté dans les 100 premiers micromètres de la pâte (Chapitre III, paragraphe 2.3.6).

3.1.3 Cas de l'acide citrique

La modélisation par l'acide citrique n'a pas donné de résultats concluants dans un premier temps. En effet, les résultats ont montré la formation du sel de citrate de calcium en surface, sel dont la présence empêchait la progression du front d'altération vraisemblablement du fait d'un effet colmatant de la porosité. Ce résultat n'était pas en accord avec les observations expérimentales montrant une progression très rapide du front d'altération et la précipitation de

sels de citrate de calcium tétra-hydraté dont le très grand volume molaire faisait éclater la matrice.

Par ailleurs, les résultats obtenus avec CHESS sur les phénomènes de spéciation en solution ont montré l'effet particulier de cet acide provoquant la dissolution de la portlandite – même pour des pH correspondant normalement aux domaines de stabilité de cet hydrate – du fait, probablement, de la formation d'un complexe de citrate de calcium.

Le modèle ne permet donc pas de traduire ces phénomènes du fait de l'effet colmatant du sel et de la non-prise en compte des volumes molaires et des pressions internes générées dans la matrice lors de la précipitation du sel. Par conséquent, dans les calculs, nous avons forcé la précipitation des sels de citrate de calcium à l'extérieur de la matrice cimentaire, dans la solution agressive.

3.2 Fronts de précipitation des sels de calcium

Les positions calculées par HYTEC des fronts de précipitation des sels de calcium d'acétate, oxalate et succinate, au bout de 150 jours d'immersion, sont données dans la figure IV-26. La position du front de précipitation du sel de citrate n'a pas été reproduite puisque celle-ci était obtenue en surface comme mentionné au paragraphe précédent.

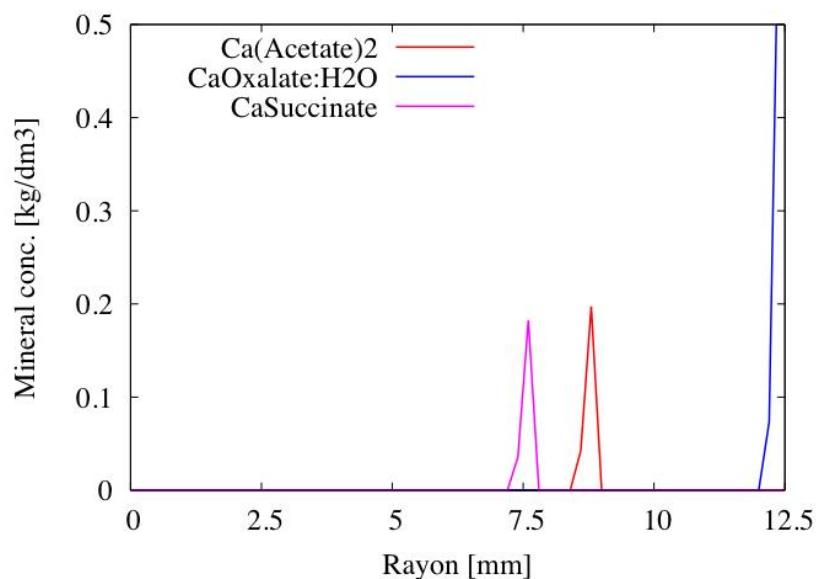


Figure IV-26 : Position des sels de calcium au sein de la matrice cimentaire dans le cas de 150 jours d'attaques par les acides acétique, oxalique et succinique (en fonction de la distance au centre de l'échantillon)

Un sel d'acétate de calcium est détecté dans la modélisation alors qu'il n'a pas été observé en DRX du fait de sa faible solubilité et qu'il n'a pas été détecté en solution d'après les calculs de spéciation (paragraphe 2.1.1 et 2.2.1). Le front d'acétate de calcium se déplace au cours du temps par précipitation/dissolution en suivant le front principal d'altération. Le sel de succinate de calcium est observé dans la matrice au niveau du front de dissolution des C-S-H, ce qui est similaire aux observations expérimentales où le sel de succinate se formait dans la partie interne de la zone dégradée des échantillons (zone 3a de la figure III-10, Chapitre III).

Conformément aux observations expérimentales, l'oxalate de calcium est retrouvé dans la première maille au sein de la pâte de ciment à proximité immédiate de la surface de l'échantillon.

Le cas de l'acide citrique n'est pas reporté, car, comme précisé plus haut, la précipitation du sel a été forcée vers l'extérieur de l'éprouvette parce que le sel colmatait rapidement la matrice, HYTEC sous estimait donc grandement la profondeur dégradée.

3.3 Vitesses de progression des fronts d'altération

La figure IV-27 présente l'évolution des profondeurs dégradées en fonction du temps calculée avec HYTEC pour les acides acétique, citrique, oxalique, succinique et le mélange acétique-oxalique (2/3-1/3). Ces courbes sont superposées à celles obtenues en laboratoire.

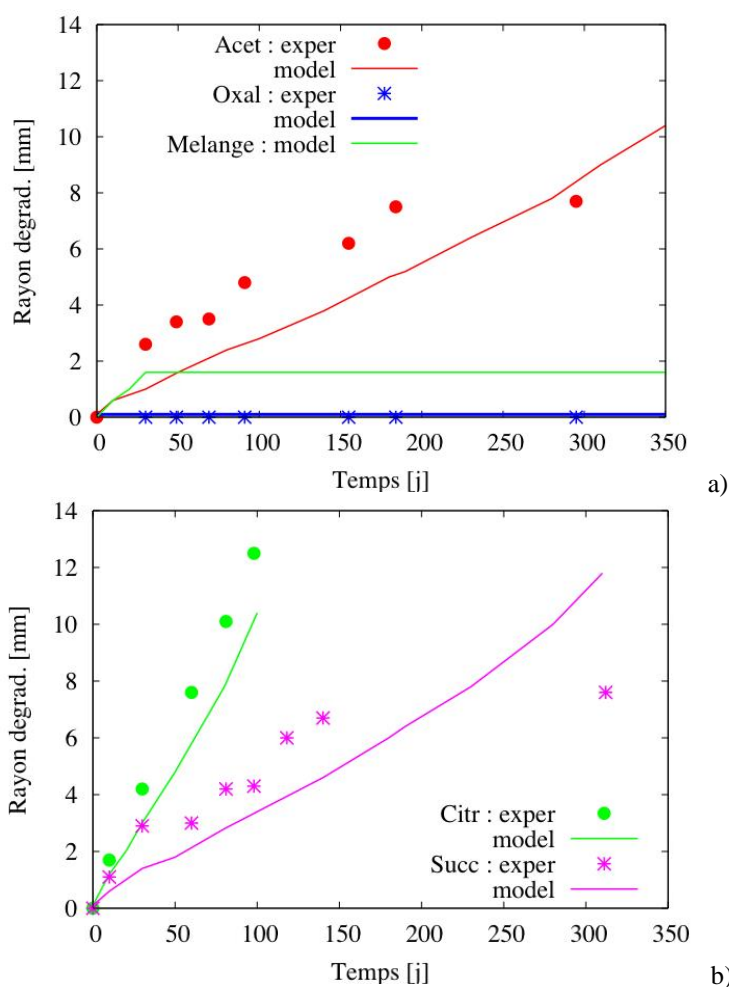


Figure IV- 27: Profondeurs dégradées obtenues en modélisation et expérimentalement pour les acides a) acétique et oxalique et le mélange acétique–oxalique(AO) b) citrique et succinique

L'ordre croissant d'agressivité des acides obtenu en laboratoire et en modélisation est le même, à savoir : acide citrique > acide acétique > acide oxalique.

Pour l'**acide oxalique**, les profondeurs dégradées obtenues dans le modèle et en laboratoire sont quasi-nulles même après 300 jours d'immersion.

Dans le cas de l'**acide acétique**, les résultats de la modélisation sous-estiment légèrement les vitesses de dégradation.

Pour l'**acide citrique**, aussi bien en modélisation qu'expérimentalement, l'échantillon est très largement dégradé et est détruit au bout d'environ 100 jours. Néanmoins, les calculs font apparaître une attaque moins sévère que celle observée expérimentalement. L'écart est certainement dû au fait que le logiciel de calcul ne prend pas en compte les contraintes internes générées par la formation de citrate de calcium. L'écart de volume molaire entre le sel ($588 \text{ cm}^3/\text{mol}$) et les hydrates au dépend desquels il est formé ($\text{CH} - 33 \text{ cm}^3/\text{mol}$ et $\text{C-S-H} 125 \text{ cm}^3/\text{mol}$) peut engendrer des contraintes internes dans le matériau favorisant la propagation de microfissures et fissures et la diffusion des agents agressifs vers l'intérieur de la matrice. HYTEC ne prend pas en compte ces aspects mécaniques et leurs effets sur le transfert de masse. Rappelons en outre que, dans les calculs, nous avons forcé la précipitation des sels de citrate de calcium à l'extérieur de la matrice cimentaire.

Les dégradations modélisées dans le cas de l'**acide succinique** sont elles aussi légèrement moins sévères que celles constatées expérimentalement, au moins jusqu'à 150 jours. La précipitation du sel de succinate a peut-être un effet colmatant dans le cas de l'acide succinique, effet qui n'est pas nécessairement observé dans la réalité du fait de l'effet légèrement gonflant des sels qui provoquent une légère fissuration de la matrice (Chapitre III, tableau III-2) pouvant induire des vitesses d'altération plus rapides.

Les éprouvettes attaquées par le mélange d'**acides acétique-oxalique AO** montrent une profondeur dégradée de 1,5 mm environ (dès 30 jours) en modélisation, alors que celle-ci est nulle dans l'étude expérimentale. La profondeur dégradée n'évolue plus en fonction du temps ce qui suggère que la précipitation d'oxalate de calcium a freiné la dégradation par l'acide acétique commencée dans les 30 premiers jours. L'ajout d'une grande proportion d'acide acétique (2/3 molaire) augmente donc légèrement l'agressivité de la solution acide. Notons par ailleurs que, dans la modélisation, une seule forme de sel d'oxalate de calcium a été observée en surface (l'oxalate de calcium mono-hydraté ou whewellite) alors que, dans la campagne expérimentale, la forme di-hydratée (weddelite) est observée conjointement à la mono-hydratée.

4 Discussion générale

4.1 Phénomènes de spéciation en solution

Les phénomènes de spéciation en solution et de solubilité ont été investigués grâce au module CHESS du logiciel HYTEC pour les acides acétique, succinique, citrique et oxalique. Les calculs ont été réalisés pour des concentrations en bases conjuguées d'acides comprises entre 10^{-5} M et $0,3 \text{ M}$ et pour des pH compris entre 4 et 13 pour les acides acétique, succinique et citrique et 0,85 et 13 pour l'acide oxalique. Les interactions des anions des acides avec les cations Ca et Al de la matrice cimentaire ont été analysées pour trois configurations :

- deux types de solutions interstitielles modèles simulant les conditions de concentrations dans la zone dite saine des échantillons (zones 1 et 2 identifiées au chapitre III). Des concentrations en calcium de 2 et 22 mmol/L et en aluminium de 0,1 mmol/L ont été considérées ;
- une solution agressive modèle : les concentrations moyennes en Ca et Al mesurées expérimentalement dans les différentes solutions acides à chaque renouvellement (dès que le pH atteignait la valeur de 4,5 en solution) ont été choisies.

Les résultats ont montré que la complexation des cations métalliques par les anions acétate, oxalate, succinate et citrate était quasi-totale sur une large portion de la gamme de pH. Le calcium ou l'aluminium ont été retrouvés en partie libres en solution pour les pH très acides (inférieurs au pKa), c'est-à-dire pour des domaines de pH sur lesquels les acides sont peu ou pas dissociés. Parmi tous les acides, le succinate était celui dont le pouvoir complexant était le moins fort : le calcium était retrouvé en partie sous sa forme libre en solution sur toute la gamme de pH.

La variation de la quantité de calcium en solution n'a pas affecté les mécanismes de complexation dans les solutions d'acide acétique. En revanche, les mécanismes de complexation et de précipitation des sels étaient très dépendants de la concentration en calcium pour les acides citrique, succinique et oxalique.

Ainsi, acide par acide, il a été obtenu que :

- dans le cas de l'acide acétique, aucun sel d'acétate ne se formait en solution, le calcium présent en solution interstitielle et dans la solution agressive était sous forme de diacétate de calcium aqueux $\text{Ca}(\text{acétate})_2\text{aq}$. Dans la solution interstitielle et en milieu basique, cette espèce de diacétate de calcium est majoritaire ; néanmoins à pH 4 dans la solution agressive il existe une part non négligeable de calcium libre en solution ;
- pour l'acide succinique, les anions succinate pouvaient complexer le calcium présent dans la solution interstitielle, une partie du calcium restant libre. Avec l'augmentation de la quantité de calcium en solution interstitielle (notamment due à la dissolution de la portlandite), la formation de sel de succinate de calcium tri-hydraté semble être favorisée; le calcium se retrouve alors sous quatre formes : libre, succinate de calcium aqueux, succinate de calcium trihydraté et hydroxyle de calcium $\text{Ca}(\text{OH})^+$. En solution agressive, et dans la zone dégradée, le sel de succinate de calcium trihydraté peut se former mais coexistera toujours avec le calcium libre et le succinate de calcium aqueux. Ainsi, l'acide succinique agit sur la matrice cimentaire par l'intermédiaire du pH et la concentration en acide (comme toute attaque acide), du pouvoir complexant des anions des acides et de la précipitation de sels d'acides (légèrement gonflant comme il a été vu au chapitre III) ;
- les graphes de solubilité de l'acide oxalique ont montré que le sel d'oxalate de calcium monohydraté (identifié expérimentalement dans les zones périphériques et en surfaces des échantillons de pâtes de ciment) est stable sur un très large domaine de pH. Ce

résultat permet d'expliquer au moins en partie le caractère protecteur et la grande stabilité du sel d'oxalate de calcium.

En fonction de l'état de dissociation de l'acide, l'oxalate est retrouvé soit sous forme aqueuse $[\text{Ca}-(\text{oxalate})_2]^{2-}$ soit sous forme de sel. Moins l'acide est dissocié (donc plus la concentration en oxalate est faible), plus la formation d'oxalate de calcium monohydraté semble être favorisée. La limite de solubilité entre les deux phases est très dépendante de la concentration en calcium. Les résultats obtenus ont suggéré qu'une concentration en calcium supérieure à la concentration hypothèse (22 mM) était nécessaire pour précipiter l'oxalate protecteur. Ce résultat rejoint les résultats du chapitre III sur la pâte de CEM I et ceux qui seront vus au chapitre V sur la pâte de CEM III/C suggérant que la présence de portlandite est un facteur favorable à la durabilité de la matrice cimentaire, sa dissolution permettant d'atteindre localement des concentrations en calcium dans la solution interstitielle supérieures ;

- pour l'acide citrique, en solution interstitielle et dans la zone dégradée, le calcium est trouvé sous 3 formes : citrate de calcium $[\text{Ca}-(\text{citrate})]^-$ aqueux, libre et/ou sel de citrate de calcium tétrahydraté. Comme pour l'oxalate, les domaines de prédominance dépendent de la concentration en citrate (et donc du niveau de dissociation de l'acide pour une concentration donnée) et de la concentration en calcium. Les résultats ont en outre montré que le citrate de calcium était en mesure de précipiter dans certaines conditions, dans la zone dite saine des échantillons ($\text{pH} \geq 12,5$). Cette constatation, couplée à celle du très grand volume molaire du sel contribue à expliquer la grande agressivité de l'acide citrique pour la matrice cimentaire.

Pour l'ensemble des acides, les diagrammes de solubilité de l'aluminium ont montré que la zone de stabilité de la gibbsite varie peu. En milieu basique le complexant majoritaire est l'anion hydroxyle tandis qu'en milieu acide, ce sont les anions ou bases conjuguées des acides.

La présence de complexe calcium-base conjuguée dans la solution interstitielle saine ($\text{Ca} = 2 \text{ mmol/L}$) de pâtes de ciment soumises aux acides citrique et oxalique montre que le phénomène de complexation peut amorcer ou participer à l'attaque par les acides organiques jouant ainsi le rôle de pompe à cation. L'attaque par les acides organiques favorise la dissolution de la portlandite par effet de pH mais aussi favorise le départ du calcium et de l'aluminium de la matrice cimentaire sous l'effet de la formation de complexe ou de sels.

Dans la solution interstitielle, les anions OH^- sont en compétition avec les anions des bases conjuguées pour la complexation des cations Ca^{2+} et Al^{3+} . La complexation de ces cations par les bases conjuguées des acides peut favoriser leur départ de la matrice cimentaire saine par migration des complexes en solution vers la zone dégradée. Cette migration peut en outre influencer la stabilité de certaines phases minéralogiques.

4.2 Transport réactif dans la matrice cimentaire

L'outil modélisation permet de calculer l'évolution de la quantité d'oxydes en fonction de la distance à la surface en contact avec la solution agressive de façon analogue aux analyses par microsonde électronique.

L'étude menée dans le cas de l'acide acétique a permis d'avoir accès à des données et a permis de calculer le profil de pH à l'intérieur de l'échantillon. L'étude a montré qu'il y a très peu de variation de pH dans la zone saine de l'échantillon ($\text{pH} \approx 12,5$) d'une part et dans la zone dégradée d'autre part ($\text{pH} \approx 4,3$), la chute de pH se concentrant au niveau du front de dissolution des C-S-H.

Les résultats obtenus en termes de profils de composition chimique et minéralogiques étaient similaires à ceux obtenus expérimentalement. En revanche, une différence a été notée, le calcul faisant apparaître un sel d'acétate de calcium (sel qui apparaissait et disparaissait alternativement en suivant le front d'altération).

La comparaison des vitesses de progression des fronts d'altération obtenues expérimentalement et par le calcul, pour les 4 acides (acétique, citrique, oxalique et succinique) a révélé que les acides ont gardé la même agressivité relative, l'acide citrique étant l'acide le plus agressif et l'acide oxalique étant le moins agressif dans les deux investigations.

Quelques différences apparaissent néanmoins par rapport aux constatations expérimentales :

- concernant les intensités des attaques, le calcul tend à légèrement sous-estimer les profondeurs dégradées et donc l'intensité des attaques par l'acide citrique. Cette sous-estimation a vraisemblablement pour origine le fait qu'HYTEC ne prend pas en compte les contraintes mécaniques internes qui peuvent être générées par la croissance du sel et la différence de volume molaire entre les phases cimentaires et le sel de calcium. Le sel de citrate formé dans le calcul avait pour effet de colmater la porosité. Afin de s'affranchir de ce problème, la précipitation du sel de citrate de calcium a été, dans cette étude, forcée sur l'extérieur des échantillons. Cet aspect est pénalisant pour l'applicabilité du modèle à la problématique de l'attaque des matrices cimentaires par les acides dont les sels de calcium ont des volumes molaires élevés ;
- par ailleurs, dans l'attaque par le mélange d'acide AO (acétique-oxalique 2/3-1/3), le calcul a montré une légère altération de la matrice : la profondeur dégradée était non nulle mais elle restait constante au cours du temps. L'étude expérimentale a, quant à elle, montré que l'attaque par les mélanges d'acides AO et ACO (acétique-citrique-oxalique) ne dégradait pas les matrices cimentaires et s'apparentait à une attaque par l'acide oxalique seul. Cette différence est peut-être liée à un effet de cinétique qui n'est pas pris en compte par HYTEC : l'acide acétique et l'acide oxalique agissent en même temps, le premier forme de l'acétate de calcium qui est re-dissout vraisemblablement pour être utilisé pour la formation d'oxalate de calcium qui colmate la porosité. Dans la réalité, la cinétique des réactions par l'oxalate est

vraisemblablement plus rapide que celle par l'acétate empêchant les altérations par celui-ci de se produire ;

- par ailleurs, HYTEC n'a pas permis de mettre en évidence la présence de weddellite (Ca-oxalate:2H₂O) dans l'attaque par le mélange d'acides alors que celle-ci a été observée en phase expérimentale. Ceci a probablement pour origine le fait que la whewellite (Ca-oxalate: H₂O) est thermodynamiquement plus stable que la weddellite. Rappelons, comme il a été vu au chapitre III que la présence de weddellite est favorisée par un fort rapport Ca/oxalate i.e. une proportion d'oxalate plus faible.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons simulé nos expériences réalisées en laboratoire sur des matrices cimentaires de type CEM I avec quatre acides ayant des propriétés chimiques différentes et des agressivités différentes vis-à-vis des pâtes de ciment : les acides acétique, citrique, succinique et oxalique.

Pour cela, nous avons créé une base de données avec les espèces chimiques d'intérêt du système : complexes, sels, phases cimentaires (tableau IV-3) prenant en compte leurs constantes de formation et leurs propriétés physicochimiques (masse volumique, volume molaire). Ensuite, la pâte de ciment a été modélisée, sa composition chimique obtenue a été vérifiée et comparée à la composition chimique obtenue en phase expérimentale. La porosité a été simulée en utilisant une version modifiée de la loi d'Archie. Une fois le maillage réalisé, les conditions expérimentales (sans agitation, mode de maintien du pH) ont été appliquées.

Les phénomènes de complexation, et les propriétés de solubilités du calcium et de l'aluminium dans les différents acides ont été étudiés, en se basant sur les données physicochimiques des sels de calcium et des complexes. Les résultats ont montré que la complexation des cations métalliques par les anions acétate, oxalate, succinate et citrate était quasi-totale sur une large portion de la gamme de pH. La complexation peut induire un effet de « pompe à cations » qui peut aggraver les altérations induites par les acides.

Pour les acides acétique, succinique et oxalique et pour le mélange acétique-oxalique, l'outil de modélisation permet dans nos conditions expérimentales de prédire assez efficacement le comportement d'une matrice cimentaire attaquée en termes de vitesses d'altération et de profils de compositions minéralogique et chimique.

Dans le cas de l'acide citrique, le modèle trouve ses limites. Le volume molaire très élevé du sel de citrate de calcium précipitant au cours de l'attaque provoque un colmatage de la porosité de la matrice, les contraintes mécaniques générées par la croissance du sel (provoquant dans la réalité la fissuration puis l'éclatement de la matrice et engendrant des vitesses d'altération très élevées) ne sont pas prises en compte par HYTEC.

Dans le futur, afin d'élargir le spectre des applications, il serait important de modéliser d'autres mélanges d'acides afin de mieux coller à la réalité de la composition en acides des effluents. Par ailleurs, les données liées à la précipitation des sels (surpersaturation), leur

forme, leur affinité pour la matrice, devraient être intégrées au modèle afin de le rendre plus réaliste.

De plus, l'influence du maillage devra être mieux appréhendée car il a été remarqué au cours de cette étude que plus le maillage était petit, plus les sels avaient tendance à colmater rapidement la porosité et donc à ralentir la pénétration des agents agressifs de la matrice cimentaire.

Chapitre V : Durabilité de différents liants soumis aux attaques des acides organiques : vitesses et mécanismes de dégradation

Introduction

Le travail expérimental et de modélisation réalisé sur des pâtes de ciment CEM I et présenté dans les chapitres précédents a permis d'identifier des paramètres-clés gouvernant l'agressivité des acides organiques sur les matrices cimentaires : les caractéristiques chimiques proprement dite de l'acide (polyacidité, pKa) , les propriétés physico-chimiques des sels de calcium formés (solubilité, volume molaire, forme mésoscopique, affinité pour la matrice) et aussi les phénomènes de complexation en solution.

Ainsi, on a pu voir que les acides oxalique, acétique et citrique avaient des effets très différents sur les matrices de CEM I :

- l'agressivité nulle à faible de l'acide oxalique était liée à la formation d'oxalate de calcium monohydraté (ou whewellite) aux dépens de la portlandite. Nous avons supposé que grâce à sa très faible solubilité et à son volume molaire idoine, le sel permettait, dans la zone périphérique de la matrice, de sceller la porosité créée par la disparition de la portlandite ce qui avait pour conséquence d'empêcher la diffusion de l'acide ;
- l'acide citrique était le plus agressif pour les pâtes de CEM I. Nous avons relié cette agressivité au caractère peu soluble et expansif du citrate de calcium (grand volume molaire par rapport aux C-S-H et à $\text{Ca}(\text{OH})_2$) et au fait qu'il n'adhérait pas à la matrice cimentaire ;
- l'acide acétique avait une agressivité intermédiaire. L'attaque entraînait une totale décalcification de la matrice et une totale dissolution des phases hydratées et anhydres.

Au final, les pâtes de ciment de Portland CEM I n'offraient pas une résistance suffisante face aux acides acétique et citrique.

Afin de rechercher une solution industrielle à cette problématique d'attaque acide, nous allons étudier, dans ce chapitre, le comportement de quatre types de liants ordinaires et spéciaux (CEM I substitué par des taux variables de métakaolin, ciments au laitier CEM III, ciment aux laitiers et aux cendres CEM V et ciment alumineux CAC).

Les objectifs du chapitre sont :

- d'évaluer les comportements de ces liants supposés résistants en milieu acide ;
- de compléter la compréhension des mécanismes d'altération par les différents acides.

Les performances des liants seront quantifiées par des mesures de pertes de masses et de profondeurs dégradées. Les mécanismes d'altération seront investigués par des analyses à la microsonde électronique et des caractérisations par DRX.

1 Matériaux et Méthodes

1.1 Matériaux cimentaires

Des pâtes de ciments ont été fabriquées avec les liants suivants :

- un ciment Portland ordinaire CEM I 52,5 N, considéré comme liant de référence de l'étude ;
- un CEM I 52,5 N substitué par 10, 20 et 30% de métakaolin (noté MK par la suite) ;
- deux ciments au laitier : un CEM III/A 52,5 L CE CP1 de l'usine Lafarge du Havre (contenant 40 % de laitier) et un CEM III/C 32,5 N LH CE PM-ES de l'usine Holcim de Lumbres (contenant 82 % de laitier) ;
- un ciment au laitier (22 %) et aux cendres (22 %) : CEM V/A 42,5 (S-V) 42,5 N CE PM-ES-CP1 de l'usine Calcia d'Airvault ;
- un ciment d'aluminates de calcium : ciment fondu[®] Kerneos noté CAC dans l'étude.

Comme il a déjà été mentionné dans le chapitre II, le métakaolin est de plus en plus utilisé comme addition dans les liants cimentaires afin de réduire les émissions de CO₂. Les dosages usuels sont compris entre 10 % et 25 %. La forte teneur en alumine (stable aux pH acides) le rend intéressant, a priori, pour des utilisations en milieu acide.

Les ciments CEM III et CEM V sont recommandés pour les environnements agressifs XA1 (faible agressivité chimique), XA2, XA3 (forte agressivité chimique) de la norme NF EN 206-1 (norme NF P 15-317 et NF P 15-319). Deux teneurs en laitier différentes ont été investiguées en utilisant deux ciments au laitier afin de jouer notamment sur la teneur en portlandite et compléter la compréhension des mécanismes d'altération de l'acide oxalique en particulier.

Le ciment alumineux est reconnu pour sa bonne tenue en milieux acides de par la stabilité de ses phases constituantes aux pH acides.

Le tableau V-1 rappelle les compositions chimiques des différents liants utilisés. Un large spectre de composition chimique est étudié, en particulier en termes de teneurs en oxydes de calcium et d'aluminium.

Le rapport Eau/Liant des pâtes était de 0,27. Les pâtes ont été coulées dans des moules cylindriques de 75 mm de haut et de 25 mm de diamètre. Les échantillons ont été démoulés 24 heures après le coulage et conservés dans l'eau à 20°C pendant 27 jours avant leur immersion dans les différentes solutions acides.

Tableau V-1 : Compositions chimiques des ciments et additions utilisés.

	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	p.a.f
CEM I 52,5 N	66,8	20,8	4,9	2,9	1,4	2,7	0,3	0,1	0,6	traces	2,1
Métakaolin	1,1	67,1	26,8	2,6	0,1	n.d	1,4	traces	n.d	traces	0,8
CEM I + 10% MK	60,2	25,4	7,1	2,9	1,3	2,4	0,4	0,1	0,5	traces	2,0
CEM I + 20% MK	53,7	30,1	9,3	2,8	1,1	2,2	0,5	traces	0,5	traces	1,8
CEM I + 30% MK	47,0	34,7	11,5	2,8	1,0	1,9	0,6	traces	0,4	traces	1,4
CEM III/A 32,5 R	56,2	26,2	7,2	1,4	3,6	2,6	0,3	0,2	0,3	0,1	1,3
CEM III/C 32,5 N	46,2	32,2	9,3	0,9	6,0	1,6	n.a.	0,5	0,5	n.d	1,8
CEM V/A 42,5 N	46,4	30,0	11,2	3,6	2,8	2,8	0,6	0,2	1,2	0,1	2,1
CAC	37,3	4,5	39,3	15,3	1,0	0,3	3,0	0,1	0,2	n,d	n.d

p.a.f = perte au feu ; n.d.: non-disponible.

1.2 Composition des solutions agressives

Les performances des différents liants ont été testées dans les acides acétique, citrique et oxalique. Toutes les solutions avaient une concentration en acide de 0,28 M, identique aux autres parties de l'étude. De la soude a été ajoutée aux solutions acides pour ramener le pH à 4, sauf pour celles contenant l'acide oxalique (l'ajout de NaOH à une solution d'acide oxalique conduit à la formation de précipités d'oxalate de sodium stables en solution). Pour l'acide citrique, du fait de sa tri-acidité, une grande quantité d'hydroxyde de sodium a dû être ajoutée aux solutions agressives. Les compositions et pH des solutions sont données au tableau V-2.

Tableau V-2 : Composition et pH des solutions agressives

Acides	Acétique	Citrique	Oxalique
Concentration en acide (mol/L)	0,28	0,28	0,28
Concentration en NaOH (mol/L)	0,060	0,330	0,000
pH	4,00	4,00	0,85

Les échantillons ont été immergés dans les solutions pendant 3 mois en conditions statiques afin de reproduire les conditions hydrauliques rencontrées dans les cuves. Comme mentionné au chapitre II, les mécanismes d'altération en immersion sans agitation sont similaires à ceux obtenus sous agitation. En revanche, les vitesses d'altération y sont un peu plus faibles (inférieures de 5% après deux mois d'essai).

Les solutions d'acides acétique et citrique étaient totalement renouvelées quand le pH de l'une d'entre elles atteignait la valeur de 4,5.

Le pH de la solution d'acide oxalique n'a pas varié en fonction du temps. Néanmoins, la solution a été renouvelée en même temps que les autres.

1.3 Essais

Au terme des 28 jours de mûrissement, les échantillons de pâtes ont été soumis à des essais de porosité totale par intrusion d'eau réalisés selon la méthodologie AFREM-AFPC « Méthodes recommandées pour la mesure des grandeurs associées à la durabilité » de 1997 (AFPC 1997).

Les vitesses d'altération des échantillons de pâte de ciment exposés aux différents acides ont été quantifiées par la mesure des profondeurs dégradées et des variations de masses selon la méthodologie décrite au chapitre II, paragraphe 2.1.5.

Les modifications minéralogiques et chimiques des échantillons ont été investiguées par microsonde électronique (Cameca SX 50, conditions : 15 kV, 20 nA) et DRX (Siemens D5000, 35 kV, 30 nA) selon les méthodologies décrites au chapitre II, paragraphe 2.1.2.

2 Résultats

2.1 Porosité accessible à l'eau

Les résultats des mesures de porosité accessible à l'eau des différents types de pâtes après 28 jours d'hydratation sont reportés dans le tableau V-3.

Tableau V-3 : Porosités des différentes pâtes selon le liant utilisé après 28 jours d'hydratation

Liants	CEM I	CEM I + 10% MK	CEM I + 20% MK	CEM I + 30% MK	CEM III/A	CEM III/C	CEM V/A	CAC
Porosité (%)	29,5	31,3	31,4	32,5	32,7	39,5	32,3	18,9

Les pâtes de CEM I présentent une porosité de l'ordre de 30%, valeur classique pour un rapport E/C de 0,27.

L'addition de métakaolin a pour effet d'augmenter modérément la porosité (accroissement de 2 à 3%), la porosité augmentant avec la teneur en MK. Ces résultats sont en accord avec les études menées par (San Nicolas 2011) et réalisées sur bétons.

Les pâtes de ciments aux laitiers présentent une porosité supérieure à celle des pâtes de CEM I. Le CEM III/A a une porosité de 32,7%, équivalente à celle du CEM I avec 30% de métakaolin. En revanche, le CEM III/C présente une porosité bien supérieure (39,5%). La plus grande porosité des ciments aux laitiers par rapport aux ciments Portland ordinaires a été mise en évidence par de nombreux auteurs (Divet et Le Roy 2010). Dans ses travaux sur la durabilité de pâtes de ciment au laitier de haut fourneau en milieu acide, Oueslati (2011) justifie l'augmentation de la porosité des pâtes de ciment au laitier de haut fourneau avec l'accroissement de la teneur en laitier, par, (i) un manque d'hydratation associé à l'hydratation lente des laitiers et (ii) le volume restreint des hydrates formés.

Le CEM V/A présente une porosité de 32,3 % équivalente à celles du CEM III/A et du CEM I + 30% MK. Pour ce type de ciment, une étude comparative de porosité accessible à l'eau réalisée par Camps (2008) a mis en évidence une porosité de la matrice de CEM V légèrement

supérieure à celle de la matrice CEM I. Selon Wang et al. (2009), pour un même rapport E/C, les pâtes de ciment CEM V ont toujours une porosité supérieure à celle des pâtes de CEM I.






Enfin, le ciment alumineux présente une porosité nettement inférieure aux autres liants (18,9%). Cette valeur est conforme aux résultats de la littérature. En particulier, Fryda et al. (2008) ont mesuré des porosités après conversion de pâtes de ciment alumineux de l'ordre de 20% pour un rapport E/C de 0,3.

2.2 Observations macroscopiques

Le tableau V-4 montre les faciès des échantillons de pâtes de ciment après deux mois d'immersion dans les différentes solutions agressives.

Cependant, par souci de clarté, tous les échantillons ne sont pas présentés. En effet, pour un acide donné, les échantillons avec métakaolin ont présenté le même faciès d'altération indépendamment du taux de substitution (seule la couleur initiale changeait : les échantillons à fortes teneurs en métakaolin (20 et 30%) présentaient une coloration rosée plus intense que ceux à 10%). Pour cette raison, un seul échantillon sur les trois immergés dans chaque acide est présenté dans le tableau.

Tableau V-4 : Aspect des échantillons de pâtes de ciment après 2 mois d'immersion dans les différentes solutions acides

Acide acétique				
CEM I+30%MK	CEM III/C	CAC	CEM V/A	CEM I
				
Acide citrique				
CEM I+20%MK	CEM III/C	CAC	CEM V/A	CEM I
				
Acide oxalique				
CEM I+10%MK	CEM III/C	CAC	CEM V/A	CEM I
				

2.2.1 Dans l'acide acétique

Tous les types de liants ont été attaqués durant l'immersion dans l'acide acétique et les parties extérieures des échantillons sont devenues poreuses avec une résistance mécanique très réduite.

Néanmoins, les échantillons ont conservé leur forme initiale et aucune dissolution de la zone externe altérée n'a été observée excepté pour les pâtes de CAC dont la couche extérieure a été progressivement dissoute dans cet acide.

De plus, certains échantillons ont changé de couleur :

- les échantillons de CEM I et de CEM I avec métakaolin sont devenus oranges (probablement à cause de l'oxyde de fer) ;
- les pâtes de CEM III présentaient une teinte blanchâtre à l'instar des observations faites par (Bertron et al. 2005c, 2007).

2.2.2 Dans l'acide citrique

Les échantillons de CEM I, CEM I + MK, CEM III, CEM V et CAC ont subi une érosion rapide dans l'acide citrique.

Des sels blanchâtres se sont formés en grande quantité à la surface des échantillons de CEM I + MK, CEM III et CEM V mais n'ont pas adhéré à la matrice (ils se détachaient très facilement de l'échantillon suite à un léger grattage de la surface). Ils se sont accumulés dans le fond du réservoir. .

La formation de sel n'était pas visible à la surface des éprouvettes de ciment alumineux (CAC), mais des sels ont été trouvés en petite quantité au fond des bacs.

2.2.3 Dans l'acide oxalique

L'acide oxalique n'a pas semblé agressif envers les échantillons de CEM I, CEM I + MK, CEM III/A et CAC. Par contre, les échantillons de CEM III/C ont été attaqués et des dégradations macroscopiques ont été observées : des sels non-adhérents se sont formés sur la surface des éprouvettes tandis que la couche extérieure a été progressivement dissoute.

2.3 Vitesses et mécanismes de dégradation

2.3.1 Acide acétique

La figure V-1 montre les évolutions des profondeurs dégradées et des pertes relatives de masse des différents échantillons immergés dans l'acide acétique.

Les courbes du CEM I ont été ajoutées, le ciment Portland servant de liant de référence pour cette étude.

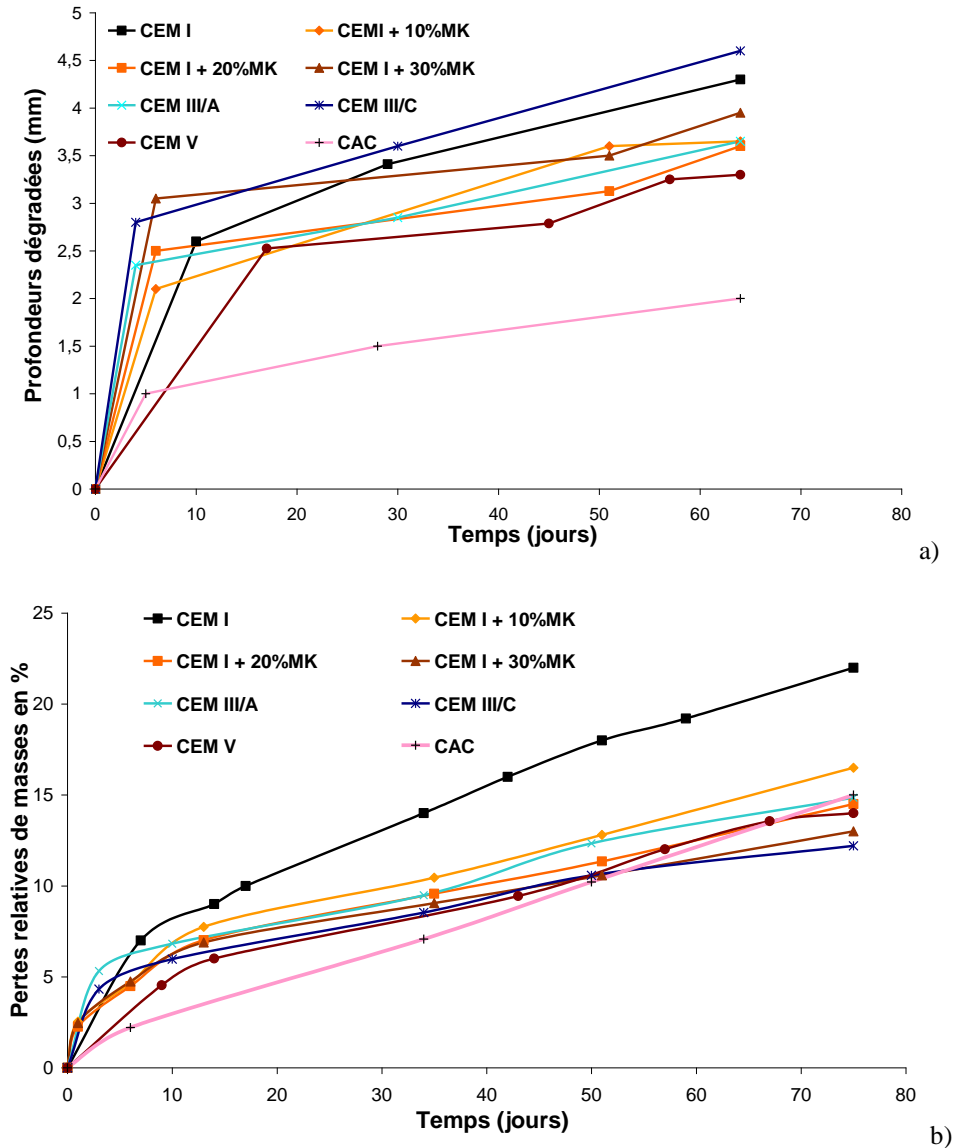


Figure V-1: Evolution des dégradations de différentes pâtes de ciments plongées dans l'acide acétique : a) profondeurs dégradées b) pertes relatives de masses

Tout d'abord, les indicateurs de durabilité que sont la profondeur dégradée et la perte de masse ne donnent pas le même classement des liants en matière de résistance à l'attaque acide.

Le CEM III/C est le plus dégradé en profondeur mais il présente la plus faible perte de masse après 75 jours. Le ciment alumineux (CAC) a une perte de masse intermédiaire mais la profondeur dégradée la plus faible.

La variation de masse dépend (i) de la position du front de dégradation, et (ii) du comportement de la matrice cimentaire durant l'attaque acide qui peut se traduire soit par la dissolution totale de la zone dégradée, soit par la dissolution de certaines phases cimentaires seulement et/ou par la précipitation de sels adhérents ou non à la matrice et/ou par la précipitation d'autres phases néo-formées.

Citons deux exemples. Le premier est celui l'acide acétique. Au cours de l'attaque, aucun sel de calcium ne se forme dans la matrice, le calcium de la zone dégradée est quasi-totalement lixivié mais le squelette de gel silico-alumineux est préservé. Dans ce cas, la perte de masse dans la zone dégradée est directement liée à la quantité de CaO contenue dans le liant. Le deuxième exemple est celui de l'acide citrique. Dans ce cas, la zone dégradée est entièrement dissoute et les sels de citrate de calcium qui se forment ne sont pas adhérents donc ne participent pas à un éventuel gain de masse. Pour cet acide, la perte de masse est directement liée à la masse totale de la zone périphérique dissoute et non à la quantité de calcium initiale du liant.

Ainsi, pour le classement des performances des liants, le premier paramètre à considérer est celui de la profondeur dégradée car celle-ci traduit la profondeur de pénétration des agents agressifs dans le matériau cimentaire notamment jusqu'aux armatures, qui peuvent alors entraîner la corrosion des aciers et engendrer la ruine de la structure.

La variation de masse des échantillons ne doit être considérée que pour une profondeur dégradée donnée et elle traduit alors l'intensité de l'altération dans la zone dégradée. Néanmoins, la mesure des pertes de masse est avantageuse car il s'agit d'un essai non-destructif.

D'après les résultats de profondeurs dégradées :

- le ciment alumineux a été le plus performant. Il présente des profondeurs dégradées nettement inférieures aux autres liants sur toute la durée de l'expérience (1,7 mm au bout de 2 mois d'immersion contre 3,1 à 4,7 mm pour tous les autres liants) ;
- Le CEM III/C et le CEM I ont été les moins résistants (profondeurs dégradées de 4,7 et 4,2 mm respectivement au bout de 2 mois) ;
- le CEM III/A et les liants CEM I + MK ont présenté des profondeurs dégradées intermédiaires (3,3 mm au bout de deux mois) ;
- le CEM V/A est celui qui, parmi les liants ordinaires, offre les meilleures performances (3,1 mm au bout de 2 mois).

La résistance plus élevée du CEM V par rapport au ciment Portland viendrait de l'ajout des cendres volantes qui permet de réduire la perméabilité et les coefficients de diffusion de pâtes de ciment (Feldmann 1983). Même si la porosité est plus élevée, la répartition de taille des pores dans les matériaux à base de ciments CEM V est plus étroite et plus fine (Bejaoui 2000). Selon Dhir et al. (1993), le coefficient de diffusion des chlorures diminue avec l'augmentation de la quantité en cendres volantes dans l'échantillon.

La substitution de CEM I par du laitier ou du métakaolin n'a donc qu'un effet limité sur les vitesses d'altération par l'acide acétique. Ce résultat est à comparer à celui d'Oueslati (2011) qui obtenait de bien meilleures performances avec ces liants. L'origine du liant ainsi que les différentes additions auraient pu jouer un rôle dans ce résultat. Selon Kostuch (1993) le métakaolin réagit rapidement avec l'hydroxyde de calcium par réaction pouzzolanique stabilise les silicates de calcium hydratés, (Silverlock 1999).

D'après les résultats de variation de masse :

- le CEM I a montré les pertes de masses les plus élevées. Ceci est vraisemblablement lié à la profondeur dégradée élevée et à la teneur en CaO supérieure à celle des autres liants (cf. tableau V-1) ;
- l'ajout de métakaolin réduit la perte de masse mais avec une teneur optimale qui semble être autour de 20 %. En effet, l'augmentation de la teneur en métakaolin de 20 à 30% n'offre pas d'effet bénéfique supplémentaire ;
- le CEM III/C a les plus faibles pertes de masse à la fin de la manipulation, ceci malgré des profondeurs dégradées supérieures aux autres liants, en raison vraisemblablement de son plus faible taux initial en CaO et de la stabilité des grains de laitier résiduels dans ces conditions (Bertron et al. 2005a).

Le meilleur comportement du ciment alumineux face à l'acide acétique à pH 4 provient certainement de la composition chimique et minéralogique de ce dernier. En effet, le constituant majoritaire du liant CAC est l'aluminate monocalcique, noté CA. Son hydratation produit quatre phases hydratées : CAH_{10} , C_2AH_8 , C_3AH_6 et AH_3 . Durant la phase dite de conversion, qui se déroule 14 jours environ après le début de l'hydratation, les phases CAH_{10} et C_2AH_8 sont converties en un assemblage thermodynamiquement plus stable ($C_3AH_6 + AH_3$) (Fryda et al. 2008). Ainsi, durant son hydratation, le ciment alumineux ne produit pas de chaux hydratée (ou portlandite).

La phase AH_3 est stable à des pH avoisinant 3,4. De plus, la dissolution des autres phases de calcium hydratées mène à la formation de cette même phase qui finit, selon Scrivener et al. (1999), par s'infiltrer et boucher la porosité prévenant ainsi la pénétration d'agents agressifs. Par ailleurs, une porosité mal connectée a souvent été observée dans les matériaux à base de ciment alumineux (Ideker 2008). En effet, la phase AH_3 est une phase peu cristallisée (Lamberet 2005) et sa surface spécifique ($285 \text{ m}^2/\text{g}$), un peu plus élevée que celle des C-S-H ($200 \text{ m}^2/\text{g}$) (Kaiser et al. 2003), aurait un effet de cohésion sur la matrice cimentaire réduisant ainsi la porosité. La porosité mal connectée de ces matrices est défavorable à la progression des agents agressifs.

Oueslati (2011) a immergé des pâtes de ciment Portland substituées par 60 et 80 % de ciment alumineux dans des solutions d'acide acétique (0,3 M) à pH 4. Il a été observé la dissolution pure et simple de la couche périphérique du matériau et un taux de lixiviation supérieur à celui des matrices de ciment Portland non substituées. Dans notre cas, les matrices de ciment alumineux ont présenté une meilleure résistance aux attaques par l'acide acétique en termes de profondeur dégradée. L'utilisation du ciment alumineux en substitution du CEM I semble donc être moins favorable à la résistance de la matrice à l'acide acétique que l'utilisation de ciment alumineux seul.

2.3.2 Acide citrique

2.3.2.1 Vitesses de dégradation

La figure V-3 donne les profondeurs dégradées et les pertes de masse des échantillons de pâtes confectionnées avec différents liants et attaqués par l'acide citrique.

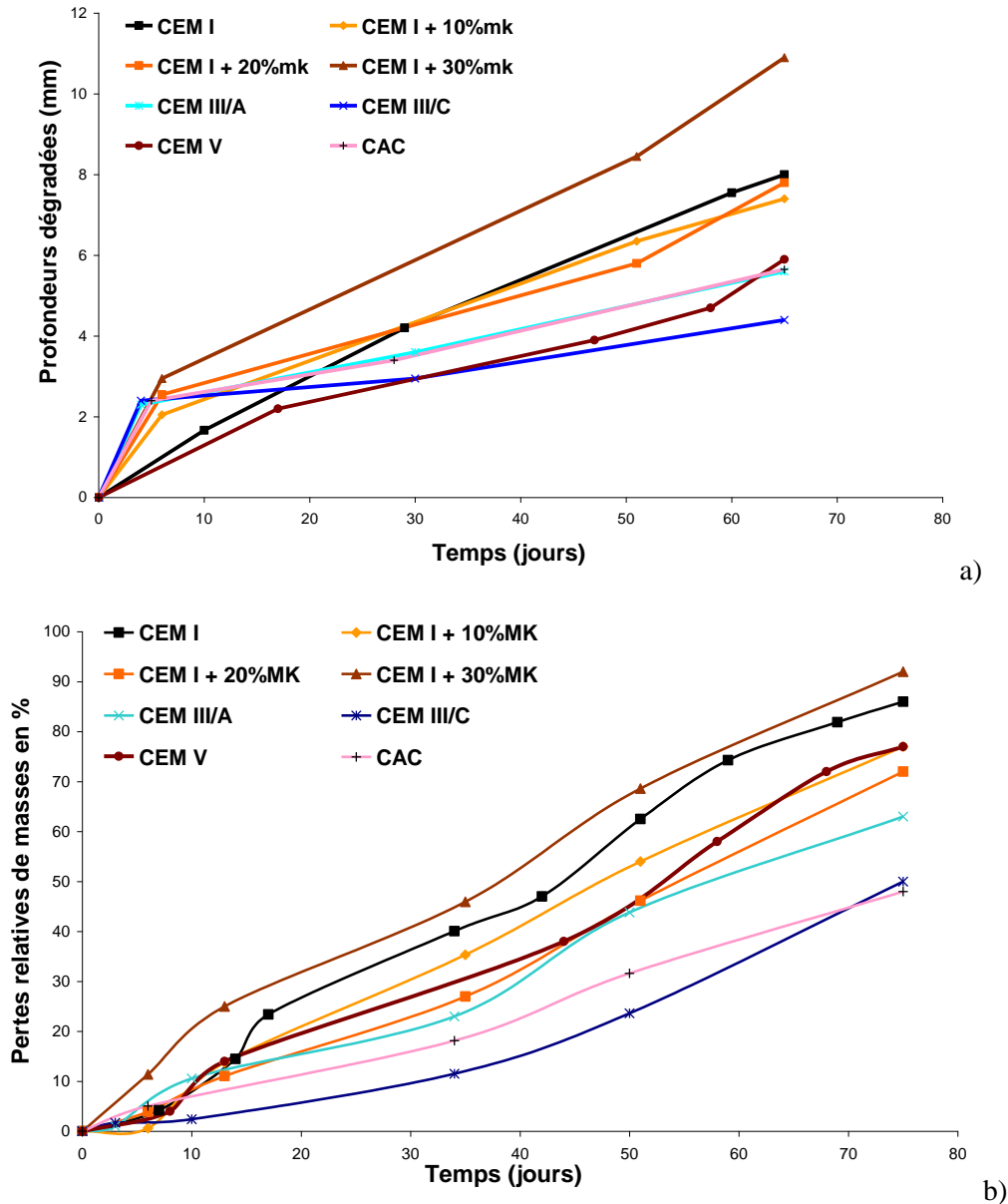


Figure V-2: Evolution des dégradations de différentes pâtes de ciment plongées dans l'acide citrique : a) profondeurs dégradées b) pertes de masse relative

Les profondeurs dégradées et les pertes de masses donnent des résultats relativement proches en termes de résistance des liants car, durant l'attaque par l'acide citrique, la zone extérieure des échantillons a été dissoute.

Après trois mois d'essais, la profondeur dégradée maximale mesurée était de 12 mm pour le liant CEM I + 30% MK (éprouvette quasiment totalement dissoute).

Les pâtes de CEM III/C présentaient la profondeur dégradée minimale : 4 mm au bout de 3 mois d'essais.

Les pâtes de ciment CEM III/A et C ainsi que le ciment alumineux ont été les plus résistants tandis que les éprouvettes de CEM I et de CEM I + 30% MK ont été les plus dégradées. L'addition de métakaolin a permis d'augmenter la résistance de l'éprouvette face à l'attaque de l'acide citrique jusqu'à un taux de substitution de 20%. Au-delà de 20% l'ajout de métakaolin semble être préjudiciable à la résistance.

Des essais réalisés avec des éprouvettes de CEM I à 25% de métakaolin ont montré des profondeurs dégradées proches de celles à 30%. Cela confirme bien que le taux de substitution optimum en métakaolin pour une éprouvette de ciment Portland soumise à une attaque à l'acide citrique, est de 20 %. L'ajout de métakaolin augmente la tortuosité du réseau poreux de l'échantillon (Collin-Fevre, 1992). La précipitation d'un sel de calcium ayant un grand volume molaire (voir chapitre III) dans un espace tortueux pourrait favoriser les contraintes internes.

Ainsi, à l'exception du CEM I + 30% MK et du CAC, à la lumière des résultats de profondeur dégradée, il semble exister une corrélation entre les teneurs en CaO des liants et leur résistance à l'attaque par l'acide citrique. En effet, le classement des résistances des liants à l'acide citrique est le suivant :

$$\text{CEM I (66,8 \% CaO)} < \text{CEM I + 10 et 20\% MK (60,2 et 53,4 \% de CaO)} < \\ \text{CEM III/A (56,2 \%)} < \text{CEM V/A (46,4 \%)} < \text{CEM III/C (46,2\%)}$$

Néanmoins, cette corrélation n'exclue pas l'implication d'autres facteurs dans la résistance des différents liants.

2.3.2.2 Mécanismes de dégradation

Les profils de composition chimique des pâtes de CEM I immergées dans l'acide citrique ont été présentés dans le chapitre III. Les profils de microsonde des pâtes de CEM I substitué par du métakaolin sont similaires à ceux du CEM I non substitué, mise à part la plus grande quantité d'oxyde d'aluminium logiquement observée dans le cas du MK.

Dans la suite, les profils de composition chimique obtenus par microsonde électronique des échantillons de pâtes de CEM III/C, CEM V, et CAC seront présentés aux figures V-3, V-4 et V-5 respectivement.

Pour l'échantillon de CEM III/C plongé dans l'acide citrique (figure V-3), et dans la partie restante non détachée ou non dissoute, un profil à 3 zones très similaire à ce qui avait été obtenu pour le CEM I immergé dans le même acide (tableau III-3) a été observé :

- la zone 1 de composition chimique identique au témoin ;
- la zone 2, périphérique, caractérisée par une légère décroissance de la quantité d'oxyde de calcium et un enrichissement relatif en SiO_2 et Al_2O_3 ;
- la zone 3, largement décalcifiée et composée essentiellement de silice.

Les mécanismes de dégradation des éprouvettes de CEM I et CEM III/C dans l'acide citrique sont donc les mêmes. L'origine de la meilleure résistance du CEM III/C dans l'acide citrique viendrait certainement :

- des propriétés physiques de la pâte de ciment, la porosité supérieure de cette pâte de ciment (39,5%) pourrait offrir plus d'espace à la précipitation du citrate de calcium ;
- de la teneur en calcium plus faible de ce liant, produisant potentiellement moins de citrate de calcium dont la formation est dommageable pour la matrice.

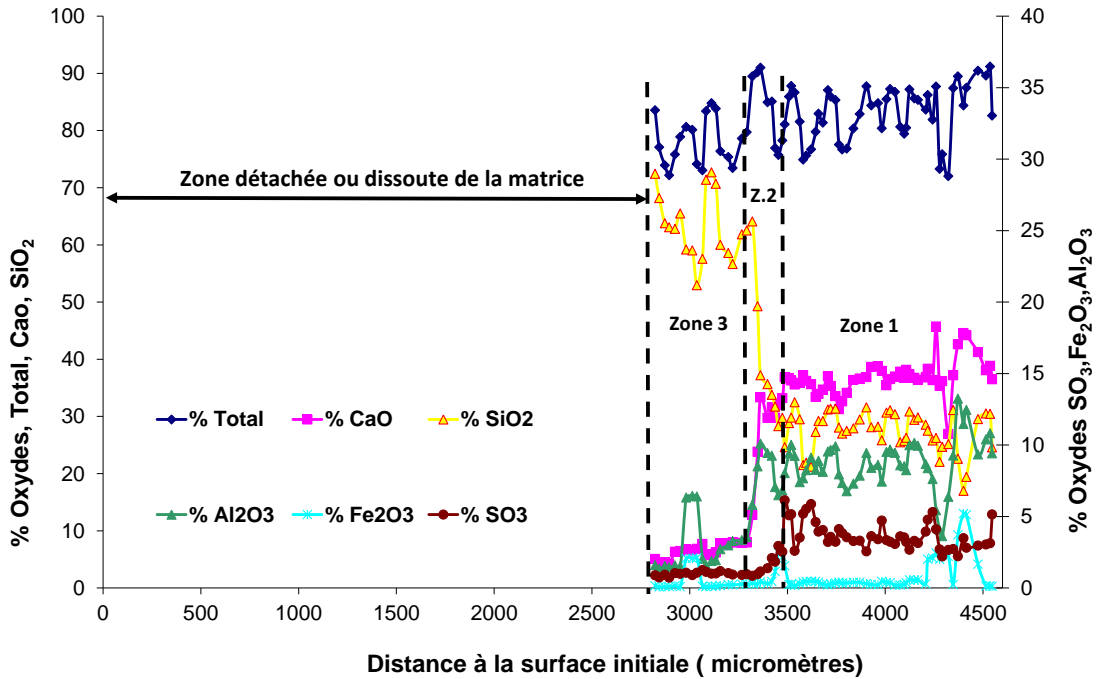


Figure V-3 : Profil de composition chimique d'un échantillon de pâte de ciment CEM III/C immergé dans l'acide citrique pendant 1 mois

Pour la pâte de CEM V/A, après un mois d'immersion, la profondeur dégradée est d'environ 3 mm. La zone périphérique avait été dissoute ou s'était détachée de l'échantillon suite à l'éclatement de la matrice probablement lié aux pressions internes générées par la croissance des sels de citrate de calcium. Cette zone dissoute ou détachée de la matrice cimentaire a été ajoutée sur ce profil afin de rendre compte de la profondeur dégradée réelle.

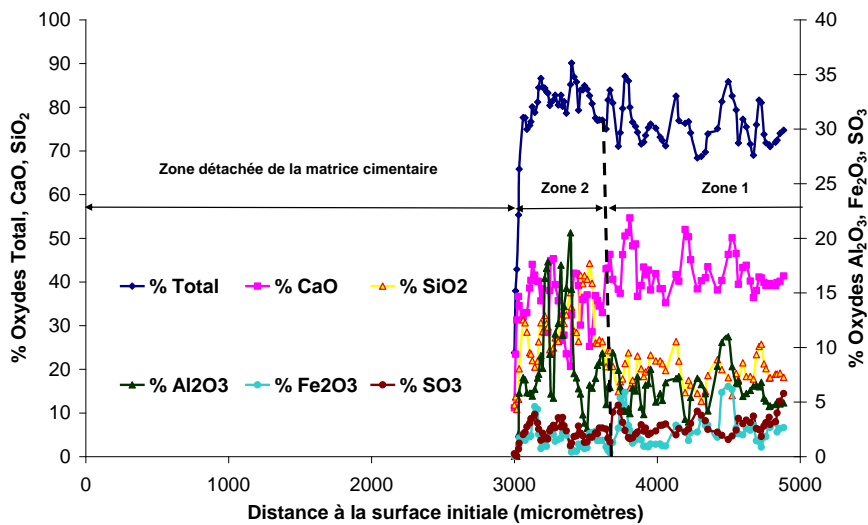


Figure V-4: Profil de composition chimique d'un échantillon de pâte de ciment CEM V immergé dans l'acide citrique pendant 1 mois

Dans la partie restante, on observe un profil à deux zones :

- la zone 1 de composition chimique identique au témoin ;
- la zone 2, périphérique, caractérisée par une légère décroissance de la quantité d'oxyde de calcium et un enrichissement relatif en SiO_2 et Al_2O_3 .

Pour le ciment CAC, aucune modification chimique n'est observée au sein de la portion non dissoute de la matrice cimentaire de CAC immergée dans l'acide citrique à l'exception d'une légère diminution de la teneur en calcium dans la zone périphérique de l'échantillon (figure V-5). Les produits de dégradation de la matrice cimentaire sous l'action de l'acide citrique n'adhèrent pas à la matrice cimentaire.

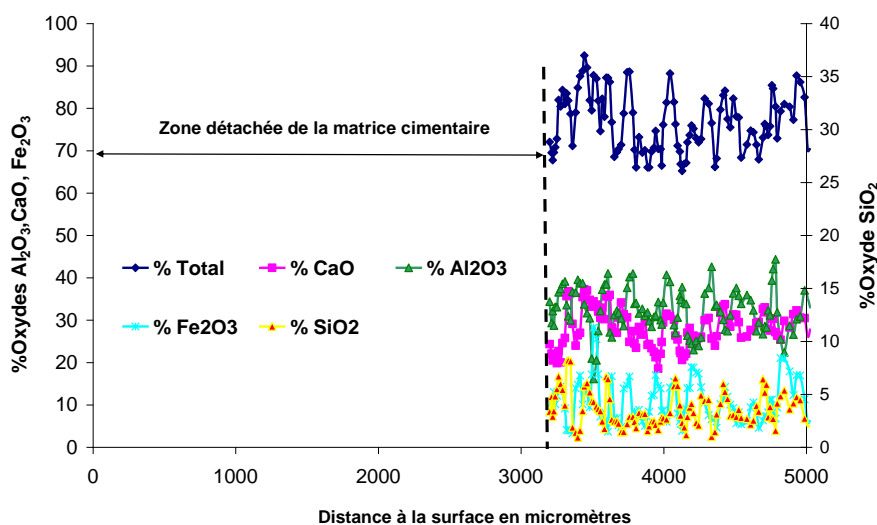


Figure V-5: Profil de composition chimique d'un échantillon de pâte de ciment alumineux (CAC) immergé dans l'acide citrique pendant 1 mois - quantités absolues d'oxydes dans l'échantillon

La disparition progressive de la zone dégradée participe probablement à la vitesse élevée de progression du front d'altération, les phénomènes de diffusion des espèces agressives dans la zone altérée ne prenant pas place dans ce cas. Le meilleur comportement du ciment alumineux vis-à-vis de l'acide citrique par rapport aux autres liants pourrait être lié :

- à la stabilité de la phase AH_3 en milieu acide, cette phase est présente initialement dans la matrice et peut aussi être formée lors de la dissolution d'autres phases hydratées ;
- aux volumes molaires des phases hydratées principales comme C_3AH_6 et AH_3 (150 et $156 \text{ cm}^3/\text{mol}$ (Fryda et al. 2008)) qui sont largement supérieurs à ceux des C-S-H et de CH. L'écart de volume molaire entre le citrate de calcium et les phases hydratées est donc réduit par rapport aux pâtes de ciment Portland.

2.3.3 Acide oxalique

2.3.3.1 Vitesses de dégradation

La figure V-6 présente les variations de masses en fonction du temps pour les différents liants plongés dans l'acide oxalique.

Les profondeurs dégradées n'ont pas été présentées car elles sont toutes nulles à l'exception du CEM III/C pour lequel une profondeur dégradée de 1,2 mm a été relevée après 3 mois d'immersion.

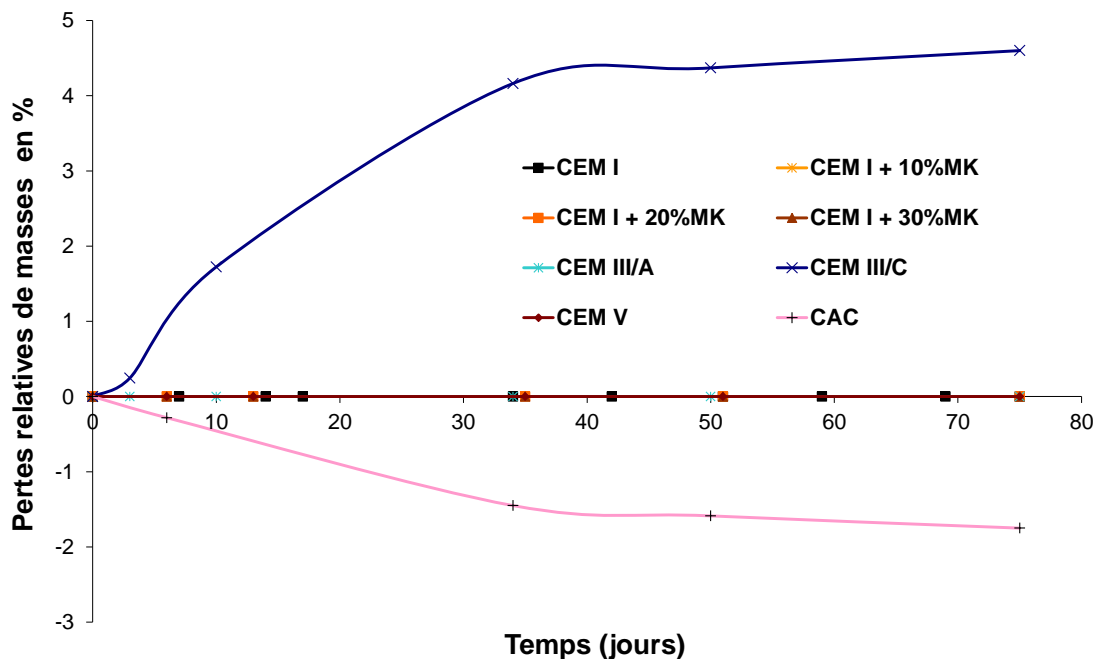


Figure V-6 : Variations relatives de masse des différentes pâtes plongées dans l'acide oxalique

En ce qui concerne les variations de masse, on peut voir :

- aucune perte de masse pour les matrices de CEM I, CEM I + MK, CEM III/A et CEM V ;

- un gain de masse pour les éprouvettes de CAC, ce qui suggère la formation de sels adhérents. Le pH de la solution agressive étant plus bas que le domaine de stabilité des phases hydratées du ciment alumineux C_3AH_6 et AH_3 , elles sont dissoutes et probablement transformées en sels d'oxalate de calcium ou d'aluminium ;
- une perte de masse notable pour les matrices de CEM III/C durant le premier mois (4% de perte de masse) puis les vitesses de dégradation sont largement réduites par la suite.

2.3.3.2 Mécanismes de dégradation

2.3.3.2.1 Ciments aux laitiers

La figure V-7 présente les profils de composition en oxydes en fonction de la profondeur pour la matrice de CEM III/C immergée dans l'acide oxalique pendant 1 mois.

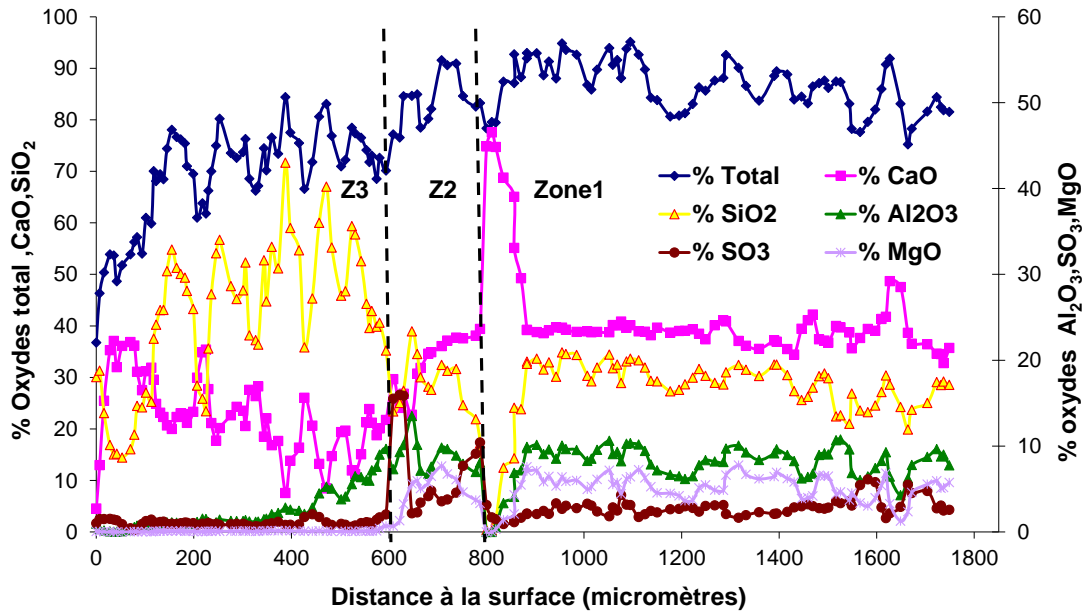


Figure V-7 : Profil de composition chimique d'un échantillon de pâte de ciment CEM III/C immergé dans l'acide oxalique pendant 1 mois

Trois zones ont été observées sur le profil :

- la zone 1, de composition chimique identique au témoin ;
- la zone 2 dont les caractéristiques correspondent à celles classiquement observées pour la zone de transition des échantillons soumis aux attaques acides : enrichissement en SO_3 et légère décalcification associées à la dissolution de la portlandite et à la précipitation d'ettringite néo-formée. Cette zone, comme la zone 1, a causé le changement de couleur de la phénolphtaléine ;
- la zone 3 qui est le siège d'un enrichissement relatif en silicium alors que Al et Fe y sont progressivement dissous. La teneur en CaO est encore inférieure à celle de la zone 2 (ce qui suggère une partielle décalcification des C-S-H), mais le calcium est tout de même présent en quantité significative.

La présence d'une certaine quantité de CaO dans la zone 3 (contrairement à ce qui a été observé pour les attaques par l'acide acétique et citrique) suggère qu'il y a précipitation de produits calciques adhérents à la matrice.

Des analyses DRX ont confirmé la présence d'oxalate de calcium dans cette zone.

Le profil chimique des éprouvettes de CEM III/C plongées dans l'acide oxalique est sensiblement différent de ceux des éprouvettes de CEM I, CEM I + MK, CEM III/A ou de CEM V pour lesquels aucune modification de la concentration en différents oxydes en fonction de la distance à la surface n'a pu être observée.

Au cours de l'hydratation des pâtes de ciment au laitier, la portlandite étant transformée au fur et à mesure en C-S-H (la portlandite agissant comme activateur du laitier), ces liants sont réputés pour être plus stables chimiquement que les pâtes de ciment Portland ordinaires dans le cas d'attaques acides, notamment par l'acide acétique (Oueslati, 2011, Oueslati et Duchesne 2012). Néanmoins, dans le cas de l'attaque par l'acide oxalique, le déficit de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ semble donc préjudiciable à la matrice cimentaire.

La stabilité des phases de calcium dans la matrice cimentaire, leur capacité à se combiner aux anions oxalates est donc une question clé pour la durabilité des matrices cimentaire de type CEM III/C.

Pour que les ions oxalate aient un effet bénéfique sur les matrices cimentaires, il faut que la réaction entre les phases hydratées et l'anion oxalate ait lieu à pH élevé afin de prévenir l'éventuelle hydrolyse de la matrice. Dans la matrice, la présence de portlandite serait donc bénéfique dans le cas de l'attaque par l'acide oxalique. En effet, la portlandite est la phase la moins stable de la matrice cimentaire. Sa dissolution, qui se produit aux environ de $\text{pH} = 12,5$, permettrait de libérer les ions calcium nécessaires à la formation d'oxalate de calcium colmatant la matrice (grâce à un volume molaire idoine – voir paragraphe 3.3.2.1 du chapitre III), ce permettrait de protéger les autres phases hydratées dont les C-S-H. Celle-ci aurait donc un comportement sacrificiel.

La figure V-8 présente le profil de composition chimique pour une pâte de CEM III/A immergée pendant un mois dans l'acide oxalique. Ce ciment contient plus d'oxydes de calcium que le CEM III/C (56,2 contre 46,2) mais sa porosité est plus faible.

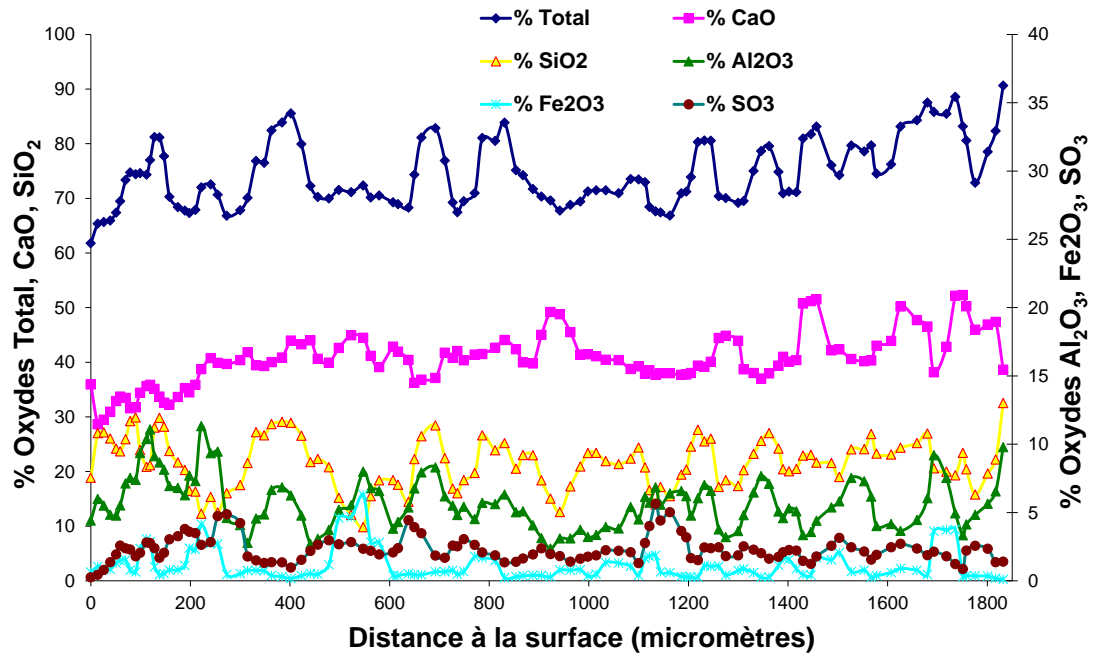


Figure V-8 : Profil de composition chimique d'un échantillon de pâte de ciment CEM III/A immergé dans l'acide oxalique pendant 1 mois

Le profil de composition chimique est sensiblement différent de celui de la pâte de CEM III/C. La composition en oxyde est constante en fonction de la profondeur à l'exception d'une légère baisse de la quantité de calcium dans la zone périphérique de l'échantillon sur une épaisseur d'environ 100 micromètres. Ce résultat semble faire apparaître un effet de seuil sur la teneur en portlandite des liants et leur porosité.

2.3.3.2.2 Ciment alumineux

Les pâtes de ciments alumineux sont les seules à montrer un gain de masse au cours de l'essai d'immersion dans l'acide oxalique.

La figure V-9 présente les résultats de microsonde électronique sur les pâtes de ciment alumineux immergées dans l'acide oxalique pendant un mois.

Seule la zone périphérique des échantillons présente des modifications de composition chimique. En effet, sur les 200 premiers micromètres à partir de la surface, la teneur en CaO est significativement inférieure à celle du cœur de l'échantillon. La teneur en Al_2O_3 n'est en revanche pas modifiée (comme dans le cas de l'acide citrique).

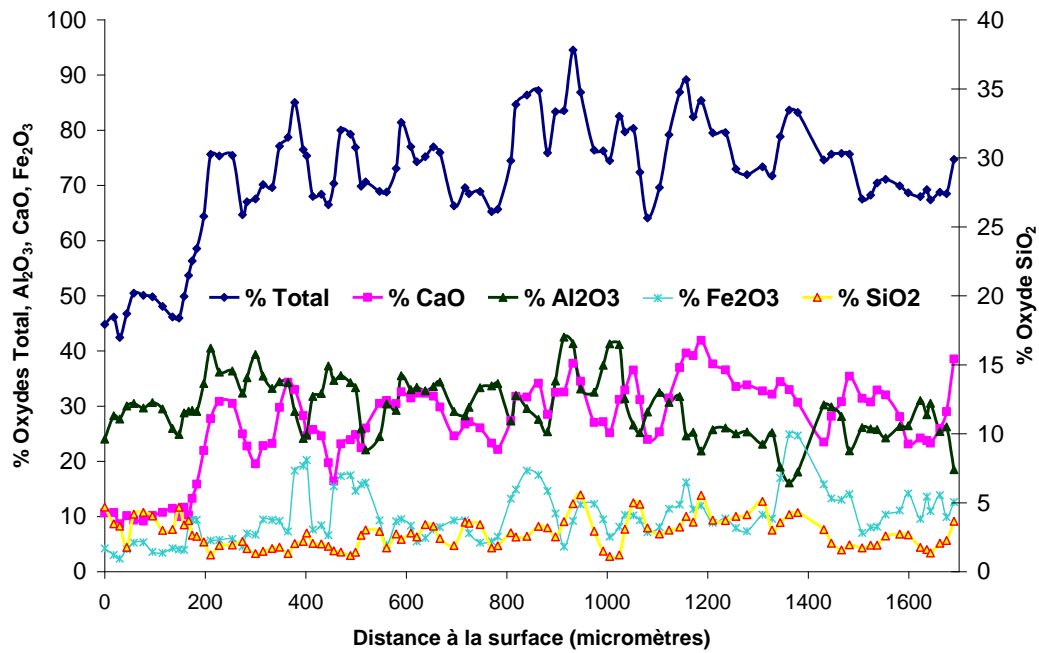


Figure V-9 : Profil de composition chimique d'un échantillon de pâte de ciment alumineux immergé dans l'acide oxalique pendant 1 mois

Les analyses DRX ont montré qu'à la surface de l'échantillon de ciment alumineux plongé dans l'acide oxalique, seule la whewellite (oxalate de calcium monohydraté) était observée. La weddellite, forme dihydratée de l'oxalate de calcium, n'était pas détectée, ni toute forme de sel d'aluminium (figure V-10)

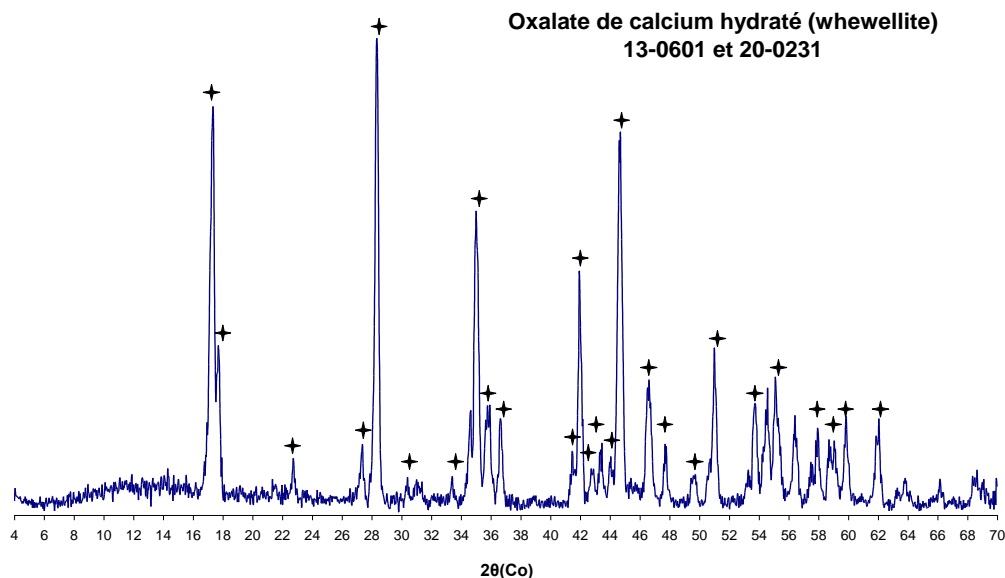


Figure V-10 : Spectre DRX d'un échantillon de pâte de ciment alumineux immergé dans de l'acide oxalique pendant 1 mois

Ainsi, malgré sa forte teneur en oxyde d'aluminium, seul le calcium est réactif dans le cas du CAC, ce qui est conforme aux résultats des calculs de spéciation réalisés dans le chapitre IV.

3 Discussion

L'attaque par l'**acide acétique** n'a pas eu la même agressivité sur les liants. Le ciment alumineux a été le plus performant. Il présente des profondeurs dégradées nettement inférieures aux autres liants sur toute la durée de l'expérience. Le plus altéré a été le ciment CEM I

Parmi les liants ordinaires, le CEM V a été celui qui a présenté le moins de profondeur dégradée, la substitution de CEM I par du laitier ou du métakaolin n'a eu qu'un effet limité sur les vitesses d'altération par l'acide acétique.

Toutes les additions, laitiers, cendres volantes et métakaolin influencent la porosité mais aussi remplacent la portlandite qui est la phase la plus réactive vis-à-vis des attaques acides.

Oueslati (2011) a réalisé des essais d'immersion de différents liants ; selon ses travaux, les performances des cendres volantes peuvent être expliquées d'une part, par la réaction pouzzolanique permettant de diminuer la quantité de portlandite et d'autre part, par l'homogénéisation de la porosité capillaire (Diamond 1981, Jawed et al. 1991).

L'ajout de métakaolin permet d'améliorer la distribution poreuse, selon les travaux de (Kostuch 1993).

Dans les travaux de Oueslati (2011), une diminution de plus de 50% des pertes de masses pour les échantillons de pâte de ciment avec 80% de laitier de haut fourneau attaqué pendant 2 mois par l'acide acétique a été observée. Une diminution de 35% environ des pertes de masses pour le ciment substitué à hauteur de 20% de métakaolin dans les mêmes conditions a été observée. Ces résultats sont proches de ceux obtenus dans notre étude.

Gruyaert et al. (2012) attribuent la bonne résistance chimique du laitier vis-à-vis de l'attaque par l'acide acétique à la faible teneur en portlandite de la pâte.

Dans l'étude réalisée dans le chapitre III sur les pâtes de ciment Portland, l'**acide citrique** a été l'acide le plus agressif, les raisons principales évoquées ont été la formation de sel de calcium insoluble ayant un volume molaire élevé par rapport aux phases cimentaire, générant ainsi des contraintes internes favorisant la dégradation du matériau. L'acide citrique a été bien plus agressif que l'acide acétique et ce, pour tous les liants. Les pâtes de ciment au laitier CEM III/A et C ainsi que le ciment alumineux ont été les plus résistants tandis que les éprouvettes de CEM I et de CEM I + 30% MK ont été les plus dégradées.

L'addition de métakaolin a permis d'augmenter la résistance de l'éprouvette face à l'attaque de l'acide citrique jusqu'à un taux de substitution de 20%. Cette augmentation de la résistance face aux attaques acides est liée au fait que l'ajout de métakaolin réduit la quantité de portlandite réactive dans la matrice cimentaire.

Au-delà de 20% l'ajout de métakaolin semble être préjudiciable à la résistance. Des essais réalisés avec des éprouvettes de CEM I à 25% de métakaolin ont montré des profondeurs dégradées proches de celles à 30%. Cela confirme bien que le taux de substitution optimum

en métakaolin pour une éprouvette de ciment Portland soumise à une attaque à l'acide citrique, est de 20 %.

L'ajout de métakaolin influe sur la tortuosité du réseau poreux de l'échantillon (Collin-Fevre, 1992). La précipitation d'un sel de calcium ayant un grand volume molaire par rapport aux phases cimentaires (voir chapitre III) dans un espace plus tortueux génère plus de contraintes internes donc plus de risques de dégradation. Dans le cas de l'attaque à l'acide citrique, la réactivité des phases constitutives de la matrice cimentaire n'est pas le seul critère à prendre en compte, les propriétés physiques de la pâte de ciment, comme sa porosité, la tortuosité de ce réseau poreux, semblent jouer un rôle important. La tendance actuelle voudrait réduire la porosité afin d'empêcher l'entrée d'agents agressifs, néanmoins dans le cas où il y aurait précipitation de sels de calcium expansifs, la diminution de cette porosité peut aggraver les dégradations. Il faut trouver la balance idéale entre la résistance chimiques des phases cimentaires et les propriétés physiques de la pâte de ciment, même le ciment alumineux réputé résistant en milieu acide est largement attaqué, la stabilité des phases constitutives du CAC n'a pas changé néanmoins sa faible porosité a certainement causé des dommages liés à la précipitation de sels, qui même si elle est plus faible dans le cas d'une pâte de ciment portland, génère plus de contraintes internes.

Les analyse microsonde ont montré que les mécanismes de dégradation de l'acide citrique sur l'échantillon de CEM III/C sont les mêmes que sur le CEM I.

Deux hypothèses ont été avancées sur la meilleure résistance du CEM III/C par rapport au CEM I :

- La première hypothèse serait que le ciment au laitier CEM III/C contiendrait moins d'oxyde de calcium réactif ainsi il produirait moins de citrate de calcium ;
- la deuxième étant que du fait de sa plus grande porosité, il serait donc moins sujet aux contraintes internes générées lors de la précipitation de sels de citrate de calcium.

L'attaque par l'**acide oxalique** n'a pas été agressive pour les liants testés sauf pour le CEM III/C pour lequel elle est restée faible (1,2 mm de profondeur dégradée après 3 mois d'immersion). Les pâtes de ciment alumineux ont eu un comportement différent des autres liants, ils ont été les seuls échantillons à prendre de la masse au cours du temps.

Les analyses microsonde ont montré que les profils chimiques des éprouvettes de CEM III/C plongées dans l'**acide oxalique** étaient sensiblement différents de ceux des éprouvettes de CEM I, CEM I + MK, CEM III/A ou de CEM V pour lesquels aucune modification de la concentration en différents oxydes en fonction de la distance à la surface n'a pu être observée.

La présence d'une zone 3 (cf paragraphe 2.3.3.2.1) avec une certaine quantité de calcium montre qu'il y a précipitation d'oxalate de calcium (vérifié en DRX) monohydraté. Le CEM III/A, autre liant au laitier, n'a pas été dégradé par l'acide oxalique, le déficit de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ semble donc préjudiciable à la matrice cimentaire avec ce type d'acide.

Les propriétés physiques de la pâte de CEM III/C peuvent en partie expliquer l'attaque par l'acide oxalique qui a été observée durant notre étude.

Dans le cas de l'étude du chapitre III, l'oxalate de calcium lorsqu'il précipite du fait de son volume molaire idéal est capable de remplir la porosité et donc de protéger la matrice cimentaire de l'entrée d'agent agressif. Dans le cas du CEM III/C, sa porosité étant bien plus élevée que celle des pâtes de ciment Portland et des autres liants de rapport E/C 0,27, il est possible d'imaginer que l'oxalate de calcium ait besoin de plus de temps mais aussi de plus de réactifs calcique (portlandite, C-S-H) pour combler la porosité. Cet argument est étayé par le fait que les dégradations ont surtout été observées au début ; en effet, suivant la figure V-6, les pertes de masses n'ont pas évolué après 1 mois d'immersion dans l'acide oxalique, ce temps correspondant au temps nécessaire à l'oxalate de calcium pour combler la porosité et donc bloquer l'entrée d'agents agressifs.

Dans le cas du ciment alumineux, la masse des échantillons a augmenté. L'origine de cette prise de masse serait que la phase AH₃, qui est une phase peu cristallisée (Lamberet 2005) et de surface spécifique (285 m²/g) plus élevée que celle des C-S-H (200m²/g) que l'on retrouve dans les liants ordinaires, favoriserait la fixation des cristaux d'oxalate de calcium.

Conclusion

Le but de ce chapitre était d'évaluer la durabilité de différents liants vis-à-vis de trois acides aux agressivités significativement différentes : les acides acétique, citrique et oxalique.

Les résultats ont permis d'établir le classement de résistance des différents liants dans les acides acétique et citrique suivant :

$$\text{CAC} > \text{CEM III} \approx \text{CEM V} > \text{CEM I} + \text{MK} > \text{CEM I}$$

Le meilleur comportement du ciment alumineux dans ces acides peut être relié à sa stabilité en milieu acide et au pouvoir de cohésion (provenant de sa grande surface spécifique) de sa phase hydratée AH₃, les pâtes de ciment alumineux sont ainsi moins poreuses et plus stables chimiquement comparativement aux autres liants avec le même rapport E/C.

Les pâtes de ciment CEM V ont une résistance légèrement supérieure par rapport au ciment Portland, ceci est certainement dû à la présence des cendres volantes qui influent sur la porosité réduisant ainsi l'entrée d'agents agressifs (bases conjugués des acides considérés).

L'addition de métakaolin a semblé réduire les dégradations par l'acide citrique. Le taux de substitution de 20% semble optimal. Au-delà de ce taux, la porosité devient trop faible, ceci favorisant les contraintes internes lors de la précipitation de sels de citrate de calcium ayant un volume molaire largement supérieur aux phases cimentaires.

Dans l'acide oxalique seules les éprouvettes de CEM III/C ont été attaquées, probablement à cause de la teneur faible en portlandite des pâtes mais également du fait de leur plus grande porosité. L'oxalate de calcium qui se forme au dépend de la portlandite a un effet protecteur (volume molaire idéal) en scellant la porosité ; dans le cas des pâtes de ciment au laitier de type CEM III/C, la porosité est bien plus élevée que les autres liants, la formation d'oxalate de

calcium protecteur a pris plus de temps du fait du manque de portlandite et du fait de la plus grande porosité.

Ce résultat a permis de mettre en évidence le comportement sacrificiel de la portlandite et son effet bénéfique à la stabilité de la matrice cimentaire soumis à l'attaque par l'acide oxalique.

Ces mêmes critères (plus faible quantité de portlandite et plus grande porosité) ont permis aux pâtes de ciment CEM III/C d'être plus résistantes que les autres liants face à l'acide citrique : en effet du fait de la plus faible quantité de portlandite dans l'échantillon, il y avait moins de citrate de calcium formé et du fait de la plus grande porosité des pâtes de ciment CEM III/C la formation de ce sel n'a pas engendré autant de contraintes internes qu'avec d'autres pâtes ayant une porosité plus faible.

L'attaque par l'acide oxalique sur les matrices cimentaires de ciments alumineux a engendré une augmentation de la masse de l'échantillon, du fait de la formation d'oxalate de calcium montré par analyse DRX. Le fait que la masse des échantillons ait augmenté signifie que les phases constitutives des pâtes de ciment alumineux sont capables de piéger ou de favoriser la fixation des cristaux d'oxalate de calcium, l'origine de cette affinité serait la plus grande surface spécifique de la phase AH_3 par rapport à celle des C-S-H.

Il est important de connaître la composition en acide d'un milieu avant d'utiliser un liant donné avec un rapport E/C donné. En effet un liant comme le CEM III/C peut avoir un très bon comportement face à l'acide citrique et présenter des dégradations face à l'acide oxalique. La connaissance de la composition du milieu et de la réponse spécifique des liants face aux différents acides est donc un paramètre essentiel à prendre en compte pour offrir et proposer la meilleure solution en matière de durabilité des matériaux cimentaires.

Le temps de cure semble jouer un rôle clé d'après les expériences de Oueslati 2011, mais son effet n'a pas été investigué dans cette étude. En effet une amélioration sensible des propriétés de durabilité a été observée avec l'augmentation du temps de cure. Il faudrait aussi voir l'influence de la conversion sur les propriétés de résistance des ciments alumineux.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale

Les industries agroalimentaires et l'agriculture (élevage, agriculture, industrie laitière...) seront amenées à produire de plus en plus d'effluents du fait de l'augmentation de leurs activités consécutive à l'accroissement de la population. Ces effluents (lisiers, jus d'ensilage, lactosérums, vinasses...) sont très polluants du fait de leur charge organique importante. Ils doivent donc être collectés, stockés et/ou traités avant de pouvoir être remis dans le milieu naturel. Les ouvrages de collecte, stockage et traitement des installations agro-industrielles sont souvent réalisés en béton. Mais des dégradations sont constatées sur ces ouvrages, amenant à des sinistres allant de simples pertes d'étanchéité à la ruine complète des ouvrages. Les effluents, de compositions très variables, contiennent, entre autres, des microorganismes et différents acides organiques, responsables de ces attaques sévères sur les structures en béton. La mise au point de bétons performants en environnements agricoles et agro-industriels nécessite de bien appréhender les mécanismes d'altération des matrices cimentaires par la partie acide des effluents.

Les objectifs principaux de cette thèse étaient :

- de déterminer les mécanismes de dégradation des matériaux cimentaires par les acides organiques contenus dans les effluents et notamment d'identifier l'influence des propriétés physico-chimiques des acides et de leurs sels sur ces mécanismes ;
- de déterminer les paramètres physico-chimiques de composition des matériaux cimentaires pouvant influencer leur durabilité en milieu acide.

L'étude bibliographique a permis dans un premier temps de caractériser la partie acide des effluents. Les données recensées ont montré qu'une large palette d'acides organiques y est rencontrée (acides acétique, citrique, oxalique, tartrique...) et les concentrations atteignent des valeurs de l'ordre de plusieurs centaines de millimoles. Le pH des effluents est compris entre 4 et 8. Les acides organiques ont des propriétés chimiques très diverses en termes de solubilités de sels de calcium, de mono ou poly-acidité et de valeurs de pKa. Les mécanismes de dégradations des matériaux cimentaires par les acides aux sels de calcium solubles (acides acétique, lactique, butyrique...) sont bien connus. Ils s'apparentent à l'attaque par les acides forts tels que HNO_3 ou HCl et se traduisent par une zonation physico-chimique de la matrice cimentaire. La zone dégradée subit une décalcification quasi-totale, la dissolution de l'ensemble des phases cimentaires hydratées (C-S-H et $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en particulier), une augmentation très sensible de la porosité, le tout se traduisant par la perte des propriétés mécaniques de la matrice. En revanche, l'attaque des matériaux cimentaires par les acides dont les sels de calcium sont peu solubles à insolubles n'a été que très peu étudiée. Par ailleurs, la détermination des mécanismes d'altération par la partie acide des effluents était complexifiée par la présence conjointe de multiples acides aux propriétés antagonistes dans certains effluents. Les performances des liants courants et spéciaux dans les acides aux sels de calcium soluble ont enfin été examinées. Les ciments aux laitiers offrent les meilleurs comportements parmi les ciments ou liants courants. L'apport de fumée de silice n'amène que

peu ou pas d'amélioration des performances des pâtes de ciment. Enfin, les ciments alumineux permettent d'obtenir des performances supérieures à l'ensemble des ciments et liants courants.

L'étude a porté sur 6 acides ayant des propriétés physico-chimiques différentes en termes de mono/poly-acidité, de valeurs de pKa et de propriétés de sels de calcium : (i) l'acide acétique retrouvé dans la plupart des effluents agricoles, déjà largement étudié, a été utilisé dans cette étude comme acide de référence, (ii) l'acide citrique retrouvé dans les effluents de l'industrie laitière, les acides (iii) malique, (iv) succinique et (v) tartrique retrouvés dans les effluents vinicoles et (vi) l'acide oxalique dans les effluents de canne à sucre. Une étude supplémentaire a été réalisée sur deux mélanges d'acides acétique et oxalique (AO) et d'acides acétique, citrique et oxalique (ACO).

Une étude en modélisation a aussi été menée en utilisant le logiciel HYTEC afin, tout d'abord, de compléter la compréhension des mécanismes d'altération (il s'agissait en particulier d'appréhender l'influence de certains phénomènes chimiques tels que la complexation en solution), d'investiguer les phénomènes sur une large gamme de concentrations en acides et de pH, et, enfin, d'identifier dans quelle mesure il était possible de prédire les dégradations en fonction des propriétés des acides et des sels formés.

La concentration en acide des solutions agressives a été fixée à 280 mmol/L (concentration maximale en acide relevée dans les différents effluents) et le pH a été fixé à 4 (sauf pour l'acide oxalique où le pH était de 0,85), pH jugé très agressif selon la réglementation européenne sur les milieux agressifs. Tous les essais ont été réalisés en conditions statiques afin de reproduire des conditions représentatives du stockage des effluents. L'impact de ce choix opératoire sur les vitesses et mécanismes d'altération a été évalué par une campagne expérimentale.

Les outils et techniques d'analyses utilisés ont été les suivis des pertes de masse et les mesures de profondeurs dégradées, afin de quantifier les vitesses de dégradation, la microsonde électronique pour établir les profils de composition chimique des matrices altérées et la diffraction des Rayons X pour analyser les changements de composition minéralogique.

Enfin, une étude expérimentale a été menée avec différents liants afin d'identifier les liants les plus performants dans les milieux agro-industriels. Les liants étudiés ont été soit obtenus par substitution du ciment Portland ordinaire (CEM I) par une addition pouzzolanique (métakaolin noté MK), soit des ciments commerciaux : des ciments au laitier (CEM III/A, CEM III/C), un ciment au laitier et aux cendres (CEM V/A) ainsi qu'un ciment alumineux (CAC).

Les résultats des essais d'immersion de pâte de ciment Portland dans les 6 acides ont permis de révéler un classement sur l'agressivité relative des acides en considérant les vitesses d'altération :

oxalique < tartrique < malique < acétique \approx succinique < citrique

Les analyses minéralogiques et chimiques des pâtes de ciment altérées ont permis de mettre en évidence les mécanismes d'attaque résumés ci-après :

- l'acide oxalique n'est pas agressif pour les pâtes de ciment, la formation d'oxalate de calcium monohydraté (whewellite) au dépend de Ca(OH)_2 dans une fine couche externe de la matrice de ciment protégeant la matrice cimentaire. Sa faible solubilité et son volume molaire idoïne permettent de sceller durablement la porosité capillaire de la matrice ;
- l'acide tartrique n'est pas très agressif pour la matrice cimentaire. La vitesse de dégradation est modérée et les dommages apparaissent de manière différée (après 50 jours) et se traduisent par une décalcification et une dissolution de la zone externe ;
- dans le cas de l'acide malique, un sel de malate de calcium se forme (ce sel n'a pas été clairement identifié mais une étude comparative a pu prouver que le produit de dégradation était issu d'une réaction entre l'acide malique et le Ca(OH)_2). Ce sel n'adhérait pas à l'échantillon de pâte de ciment ;
- l'acide succinique a un comportement intermédiaire vis-à-vis de la pâte de ciment. Une dissolution de la partie externe de la zone dégradée a été observée ainsi qu'un léger gonflement qui aurait pour origine la formation de succinate de calcium tri-hydraté ;
- l'acide citrique est le plus agressif pour la matrice cimentaire. Le sel de citrate de calcium trihydraté, faiblement soluble, se forme. Il est très expansif (très fort volume molaire par rapport à celui de Ca(OH)_2 et des C-S-H), fait éclater la matrice et n'adhère pas à la matrice de ciment ;
- les mélanges d'acides acétique-oxalique (AO) et d'acides acétique-citrique-oxalique (ACO) n'ont pas dégradé la matrice cimentaire. La surface des échantillons attaqués par ces mélanges d'acides a révélé la présence de deux formes d'oxalate de calcium, à savoir la mono-hydratée (whewellite) et la di-hydratée (weddellite). Cette différence pourrait être liée au rapport calcium/oxalate plus élevé dans les mélanges, l'augmentation de ce rapport favorisant la formation d'oxalate de calcium di-hydraté.

La confrontation des mécanismes et intensités d'altérations et des propriétés des acides et de leurs sels a permis de mettre en évidence que le premier paramètre à considérer pour évaluer l'agressivité des acides est la solubilité de leurs sels de calcium. Si le sel est soluble, il semble que ce sont les propriétés de l'acide (polyacidité, pKa) qui seront prépondérantes. Si le sel de calcium est insoluble alors ce sont les propriétés physico-chimiques des sels qui influenceront grandement l'agressivité de l'acide sur les matrices cimentaires.

Lorsque le sel est soluble, il ne protège pas la matrice cimentaire mais lorsque les sels sont peu solubles ou insolubles, ils ne sont pas forcément protecteurs. Ainsi, une corrélation entre le volume molaire et l'effet protecteur des sels a été mise en évidence : plus l'écart de volumes molaires entre les sels de calcium formés et les phases cimentaires aux dépends desquelles ils se sont formés est élevé, plus l'acide est agressif. Un autre paramètre qui semble influencer l'agressivité de l'acide est celui de l'affinité du sel pour la matrice (qui conditionne l'adhésion

du sel et donc un effet potentiellement protecteur). Néanmoins, cette propriété n'a pas été quantifiée dans cette étude et son influence n'a donc pas pu être réellement appréhendée.

Les résultats ont également permis de souligner que le pH n'est pas le seul critère à considérer pour évaluer l'agressivité d'un milieu acide contrairement aux prescriptions normatives concernant les ouvrages en béton : les solutions constituées d'acide oxalique ou en contenant, dont le pH avoisinait 1, n'étaient pas du tout agressives pour la pâte de ciment Portland. Parmi les paramètres à considérer doivent figurer le pH, la concentration en acide et la nature du ou des acides présents (déterminant le(s) sel(s) susceptibles de se former). Par ailleurs, il a également été montré, grâce aux dosages des éléments relargués en solution, que la quantité de calcium libérée par la matrice n'était pas nécessairement significative de l'agressivité de l'attaque (du fait de la mobilisation du calcium dans les sels formés) et qu'elle ne pouvait donc pas être considérée seule comme critère de classement de l'agressivité des acides.

Le travail de modélisation des attaques a été mené sur quatre acides aux propriétés physico-chimiques différentes : les acides acétique, citrique, oxalique et succinique. Les résultats de l'étude des spéciations en solution ont montré que :

- la complexation des cations métalliques par les anions acétate, oxalate, succinate et citrate est quasi-totale sur une large portion des gammes de pH explorées (1-13 ou 2-13). Le calcium ou l'aluminium ne sont retrouvés libres en solution que pour les pH très acides (inférieurs au pKa), c'est-à-dire pour des domaines de pH sur lesquels les acides sont peu ou pas dissociés. Les anions succinates sont les moins complexants tandis que les anions oxalates sont les plus complexants ;
- la solubilité de l'aluminium dans les différentes solutions agressives varie peu en fonction des acides révélant ainsi la stabilité de l'aluminium face aux attaques acides ;
- certains sels de calcium (citrate, succinate et oxalate) sont capables de se former dans la solution interstitielle : la précipitation de ces sels peut donc se faire au cœur du matériau mais elle doit répondre à certains critères de pH et de concentration en acides.

Le calcul des vitesses de progression des fronts d'altération dans la matrice cimentaire a donné des résultats similaires aux constatations expérimentales et a permis d'obtenir le même classement d'agressivité des acides. Quelques différences sont toutefois apparues :

- le calcul par HYTEC tendait à légèrement sous-estimer les profondeurs dégradées. Ceci est vraisemblablement lié à la non prise en compte des contraintes internes générées par la précipitation de phases de volumes molaires élevés (par rapport aux phases initiales) engendrant une fissuration de la matrice et donc une augmentation des vitesses d'altération. Les sels de fort volume molaire ont donc tendance à colmater la matrice, effet qui, dans le cadre de ce travail, a été contourné en forçant la précipitation de ces sels vers l'extérieur. Le calcul par HYTEC montre ici une limite majeure dans son applicabilité à ce type d'attaque. Un autre paramètre qui n'est pas pris en compte est celui de l'affinité du sel pour la matrice ;

- si en phase expérimentale aucune dégradation n'a été observée pour le mélange d'acides AO (acétique-oxalique), les calculs par HYTEC ont montré une profondeur dégradée, certes faible, mais notable et qui ne semblait pas évoluer au cours du temps ;
- la modélisation de l'attaque par l'acide acétique a montré la formation de sel d'acétate de calcium qui disparaît au fur et à mesure de l'avancée du front de dégradation, alors que dans la campagne expérimentale ce sel n'a jamais pu être identifié. Ces différences n'ont pas été clairement expliquées.

Enfin, dans la dernière partie de l'étude, les performances de différents liants ont été analysées dans trois acides différents : l'acide acétique (monoacide de référence), l'acide citrique (triacide ayant été le plus agressif avec la pâte de CEM I) et l'acide oxalique (biacide protecteur pour les pâtes de ciment Portland).

Pour les acides acétique et citrique le classement des agressivités relatives a été le suivant :

$$\text{CEM I} < \text{CEM I} + \text{MK} < \text{CEM III} \approx \text{CEM V} < \text{CAC}$$

Les explications qui ont été avancées pour expliquer ce classement sont les suivantes :

- le meilleur comportement du ciment alumineux (CAC) est lié à la stabilité chimique de la phase AH_3 et aussi à sa porosité plus faible ;
- les pâtes de ciment CEM V (ciment au laitier et aux cendres) ont une résistance légèrement supérieure à celle du ciment au laitier seul. Ceci est certainement dû à la présence des cendres volantes qui influent sur la porosité réduisant ainsi l'entrée d'agents agressifs (bases conjugués des acides considérés) ;
- les ciments au laitier ont une bonne résistance dans l'acide citrique, cette bonne résistance aurait pour origine la faible teneur en portlandite liée à la présence de laitier mais aussi à la stabilité chimique des hydrates formés au cours de l'hydratation du laitier. Dans le cas du CEM III/C, la plus grande porosité de l'échantillon a été avancée pour justifier le fait que la précipitation du citrate de calcium générerait moins de contraintes internes ;
- l'addition de métakaolin a semblé réduire les dégradations. Dans le cas de l'acide citrique, le taux de substitution de 20% semble optimal. Au-delà de ce taux, la porosité deviendrait trop faible et favoriserait les contraintes internes lors de la précipitation de sels de citrate de calcium ayant un volume molaire largement supérieur aux phases cimentaires.

L'attaque par l'acide oxalique n'a pas été agressive pour les différents liants sauf pour le CEM III/C. Cette agressivité aurait pour origine :

- d'une part, l'absence de portlandite, qui agirait, dans le cas des pâtes de CEM I en particulier, comme une phase sacrificielle pour la formation d'oxalate de calcium protecteur. L'oxalate se formerait dans le cas du CEM III/C à partir de C-S-H ;
- d'autre part, la plus grande porosité du CEM III/C (comparativement aux autres pâtes avec un même rapport E/C) empêchant les sels formés de sceller correctement la porosité de cette pâte.

Ainsi, compte tenu des résultats divergents en matière de résistance des liants en fonction des acides, la connaissance de la composition des concentrations en acides de l'effluent sont des préalables indispensables aux recommandations en termes de liants résistants dans ces milieux. Sur ce point également, les normes relatives à la prise en compte des milieux chimiquement agressifs dans les prescriptions de formulation devraient évoluer.

Perspectives

Parmi les perspectives de ce travail de thèse, les voies d'étude qui nous sembleraient particulièrement pertinentes seraient les suivantes.

Pour tendre vers une meilleure compréhension de l'influence des propriétés physiques des sels sur l'agressivité des acides, la forme mésoscopique des sels de calcium et leurs propriétés d'adhérence sur la surface de l'échantillon devraient être étudiées. Notons que la forme et la germination des sels de calcium dépendent de nombreux paramètres tels le pH, la concentration en calcium, etc. Afin de quantifier l'adhérence il faudrait pouvoir quantifier les énergies de surface, le type et l'énergie de liaison mises en jeu dans la formation des sels de calcium entre le sel et la matrice cimentaire.

Un travail d'approfondissement de la compréhension des comportements des mélanges d'acides devrait être engagé afin de mieux appréhender les phénomènes régissant certains mécanismes singuliers qui ont pu être observés au cours de cette étude (éclaircissement de l'effet prépondérant de l'acide oxalique, exploration des modifications induites sur la forme des sels qui précipitent...). Ce travail permettrait en outre et surtout de mieux rendre compte de la réalité de la composition en acides des effluents et de leurs effets sur les matrices cimentaires.

De même, et afin de mieux appréhender les paramètres microbiologiques rencontrés dans les effluents (action des bactéries et production d'acides qui varie en fonction du temps), il faudrait être capable de modéliser le comportement bactérien. Ainsi, le modèle utilisé, via HYTEC, serait alors applicable pour déterminer et prédire l'impact de la microbiologie dans la dégradation des matériaux cimentaires et non l'impact des attaques acides seules.

Enfin, l'étude a montré le caractère protecteur de l'acide oxalique pour la majorité des liants testés, et notamment dans le cas des mélanges d'acides acétique-citrique-oxalique et acétique-oxalique, alors que les acides acétique et citrique sont très agressifs pour la matrice cimentaire. On peut se poser la question de savoir si l'acide oxalique ne pourrait pas être utilisé comme traitement de surface préventif pour les ouvrages en contact avec les acides ou les effluents agricoles à l'instar, par exemple de l'affranchissement qui est la méthode de protection (de durée d'efficacité limitée) utilisée dans l'industrie vinicole avec l'acide tartrique. Des campagnes expérimentales devraient être menées pour explorer cette piste.

Références

- Adamiec P, Bennezet J.C, Benhassaine A (2005) Relation entre une cendre volante silico-alumineuse et son charbon. *Poudres & grains* 15 (3):35-46
- Adamo P, Violante P (2000) Weathering of rocks and neogenesis of minerals associated with lichen activity. *Applied Clay Science* 16 (5–6):229–256
- Adenot F (1992) Durabilité du béton : caractérisation et modélisation des processus physico-chimique de dégradation du ciment. Thèse de Doctorat, Université d'Orléans
- AFPC (1997), Méthodes recommandées pour la mesure des grandeurs associées à la durabilité. Compte rendu des Journées techniques AFPC-AFREM «Durabilité des bétons», 11-12 décembre 1997, Toulouse, France
- Albet J, Pislor E and Pontalier PY (2009) Process for recovering carboxylic acids from sugar cane industry by-products. In: Proceedings of the 2nd International Congress on Green Process Engineering, Venice, Italy
- Allison JD, DS Brown, KJ Novo-Gradac (1991), MINTEQA2/PRODEF2, a Geochemical Assessment Model for Environmental Systems: Version 3.0 User's Manual. EPA/600/3 91/021. U.S. EPA, Athens, GA, 30605
- Amyot A, Denoncourt P, Ouattara B, Lacroix M (2003) Qualité de conservation de l'ensilage de maïs protégé avec un bioenrobage. In. Comité des plantes fourragères du Conseil des productions végétales du Québec inc. (ed.) Compte-rendu des Demi-journée d'information scientifique sur les fourrages, Victoriaville, Quebec p.30-34
- Ariño X, Ortega-Calvo JJ, Gomez-Bolea A, Saiz-Jimenez C (1995) Lichen colonization of the Roman pavement at Baelo Claudia (Cadiz, Spain): Biodeterioration vs. bioprotection. *Science of the Total Environment*, 167(1-3):353–363
- Ariño X, Gomez-Bolea A, Saiz-Jimenez C(1997) Lichens on ancient mortars. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 40(2-4):217-224
- Arvanitoyannis I, Demetrios L, Mavromatis (2005) A potential uses and applications of treated wine waste: a review. *International Journal of Food Science and Technology*, 41:475-487
- Bajza A (1989) Corrosion of hardened cement paste by NH_4/NO_3 and acetic and formic acids Pore Structure and Permeability of Cementitious Materials. L.R. Roberts and J.P. Skalny Ed., Materials Research Society Symposia Proceedings, Vol. 137
- Baron J, Ollivier J.P (1992) La durabilité des Bétons. Ed. Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées Paris
- Bejaoui S (2000) Etude du comportement des bétons soumis à des sollicitations climatiques de type gel/dégel. Thèse de Doctorat, INSA de Toulouse, 2000
- Bejaoui S, Bary B (2007) Modeling of the link between microstructure and effective diffusivity of cement pastes using a simplified composite model. *Cement and Concrete Research*, 37:469–480
- Beline F, Martinez J, Burton CH (1998) Traitement aérobie du lisier de porcs. Bases théoriques et techniques. *Vecteur Environnement* 31, 2

- Bennett DG, Read D, Atkins M, Glasser FP (1992) A thermodynamic model for blended cements. II: Cement hydrate phases; thermodynamic values and modelling studies. *Journal of Nuclear Materials*, 190(2):315-325
- Bensted J (1993) Effect of silage upon hardened cement and concrete. *Il Cemento*, 1:3-10
- Berger R.L, Mc Gregor J.D (1972) Influence of admixtures on the morphology of calcium hydroxide formed during tricalcium silicate hydration. *Cement and Concrete Research*, 2 (1): 43-55
- Bernard CR, Heduit M (1979) Evolution du lisier de porc au cours du stockage. Journées de la recherche porcine en France:177-184
- Bertron A (2004a) Durabilité des matériaux cimentaires soumis aux acides organiques, cas particulier des effluents d'élevage. Thèse de doctorat, INSA Toulouse, 256 p.
- Bertron A, Escadeillas G, Duchesne J (2004b) Cement pastes alteration by liquid manure organic acids: Chemical and mineralogical characterization. *Cement and Concrete Research*, 34 (10):1823-1835
- Bertron A, Duchesne J, Escadeillas G (2005a) Attack of cement pastes exposed to organic acids in manure. *Cement and Concrete Composites*, 27 (9-10):898-909.
- Bertron A, Duchesne J, Escadeillas G (2005b) Accelerated tests of hardened cement pastes alteration by organic acids: Analysis of the pH effect. *Cement and Concrete Research*, 35 (1):155-166
- Bertron A, Coutand M, Cameleyre X, Escadeillas G, Duchesne J (2005c) L'attaque chimique et biologique des effluents agricoles et agroalimentaires sur les matériaux cimentaires. *Matériaux et Techniques*, 93:111-121
- Bertron A, Escadeillas G, Duchesne J (2007) Degradation of cement pastes by organic acids. *Materials and Structures*, 40 (3):341-354
- Bertron A, Larreur-Cayol S, Le T, Escadeillas G (2009a) Degradation of cementitious materials by some organic acids found in agroindustrial effluents. In: Alexander MG, Bertron A (ed.) Proceedings of the RILEM TC 211-PAE Final Conference, Toulouse, 1: 96-107
- Bertron A, Escadeillas G, De Parseval P, Duchesne J (2009b) Processing of electron microprobe data from the analysis of altered cementitious materials. *Cement and Concrete Research*, 39 (10):929-935
- Bertron A, Larreur-Cayol S, Escadeillas G (2011) Organic acids' attack on cementitious materials: aggressiveness and degradation mechanisms. In (ed). Proceedings of the XIIIth International Conference on the Chemistry of Cement, Madrid
- Bertron A (2012) Methods for testing cementitious materials exposed to organic acids. In Alexander MG, Bertron A, De Belie N (ed.). Performance of Cement-Based Materials in Aggressive Aqueous Environments, Springer
- Bertron A, Duchesne J (2012) Attack of cementitious materials by organic acids in agricultural and agrofood effluents. In Alexander MG, Bertron A, De Belie N (ed.). Performance of Cement-Based Materials in Aggressive Aqueous Environments, Springer
- Böll S, Schmitt T, Burschka C, Schreier P, Schwappach P, Herrmann JV (2005) Calcium tartrate crystals in the midgut of the grape leafhopper. *Journal of chemical ecology*, 31(12):2847-2856

- Bories A, Sire Y (2004) Effluents vinicoles (caves, distilleries) et nuisances olfactives : origine et traitements. *Revue des Œnologues*, n°113:37-43
- Brindley G.W, Nakahira M. (1959) The kaolinite-mullite reaction series: I survey of outstanding problems. II metakaolin. III the high temperature phase. *Journal of American Ceramic Society* 42:311-324
- Bunte A (2009) Fermentation malolactique : métabolisme bactérien et altérations. Mise au point sur les amines biogènes–Rencontres œnologiques sur les altérations microbiennes et déviations organoleptiques associées : origine et prévention
- Camps (2008) Etude des interactions chemo-mécaniques pour la simulation du cycle de vie d'un élément de stockage en béton. Thèse de Doctorat de l'Université Paul Sabatier
- Cassagnabère F, Escadeillas G and Mouret M, (2009) Study of the reactivity of cement/metakaolin binders at early age for specific use in steam cured precast concrete. *Construction and Building Materials*, 23 (2):775-784
- Celestine-Myrtil D, Parfait A (1988) HPLC determination of organic acids in sugar cane and its industrial by-products. *International Sugar Journal*, 90(1070):28-32
- Chandra S (1988) Hydrochloric acid attack on cement mortar-an analytical study. *Cement and Concrete Research*, 18:193-203
- Chen J, Blume H-P, Beyer L (2000) Weathering of rocks induced by lichen colonization. a review. *Catena*, 39:121-146
- Codina M (2007) Les bétons bas pH Formulation, caractérisation et étude à long terme. Thèse de Doctorat de l'Institut National des Sciences des Appliquées
- Codina M, Cau-dit-Coumes C, Le Bescop P, Verdier J, Ollivier JP (2008) Design and characterization of low-heat and low-alkalinity cements. *Cement and Concrete Research*, 38 (4):437-448
- Colin T, Bories A, Sire Y, Perrin R (2005) Treatment and valorisation of winery wastewater by a new biophysical process (ECCF). *Water Science and Technology*, 51(1):99–106
- Collin-Fevre I (1992) Use of metakaolinite in manufacture of concrete products. Poster 479, CIB, Montreal, Canada
- Cyr M, Rivard P, Labrecque F, Daidie A (2008) High-pressure device for fluid extraction from porous materials: Application to cement-based materials. *Journal of the American Ceramic Society*, 91 (8):2653-2658
- Damidot D, Glasser FP (1992) Thermodynamic investigation of the CaO-Al₂O₃-CaSO₄-H₂O system at 50°C and 85°C. *Cement and Concrete Research*, 22 (6):1179-1191
- Damidot D, Nonat A (1994a) C₃S hydration in diluted and stirred suspensions: (I) study of the two kinetic steps. *Advances in Cement Research*, 6 (21):27-35
- Damidot D, Nonat A (1994b) C₃S hydration in diluted and stirred suspensions: (II) properties of C-S-H precipitated during the two kinetic steps. *Advances in Cement Research*, 6 (22): 83-91
- Damidot D, Nonat A., Barret P, Bertrandie D, Zanni H et Rassem R (1995), C₃S hydration in diluted and stirred suspensions: (III) NMR study of CSH precipitated during the two kinetic steps. *Advances in Cement Research*, 7(25):1-8

- De Belie N, Verselder HJ, De Blaere B, Van Nieuwenburg D, Verschoore R (1996) Influence of the cement type on the resistance of concrete to feed acids. *Cement and Concrete Research*, 26 (11):1717-1725
- De Belie N, Debruyckere M, Van Nieuwenburg D, De Blaere B (1997a) 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 (2):101-108
- De Belie N, De Coster V, Van Nieuwenburg D (1997b) Use of fly ash or silica fume to increase the resistance of concrete to feed acids. *Magazine of Concrete Research*, 49 (181):337-344
- De Belie N, Richardson M, Braam CR, Svennerstedt B, Lenehan JJ, Sonck B (2000a) Durability of Building Materials and Components in the Agricultural Environment: Part I, The agricultural environment and timber structures. *Journal of Agricultural Engineering Research*, 75 (3):225-241
- De Belie N, Lenehan JJ, Braam CR, Svennerstedt B, Richardson M, Sonck B (2000b) Durability of Building Materials and Components in the Agricultural Environment, Part III: Concrete Structures. *Journal of Agricultural Engineering Research*, 76 (1):3-16
- De La Farge B, Heduit M, Brondeau P, Mongin J.P, Saugere D, Cambus L (1983) La méthanisation des lisiers de porcs. Journées de la recherche porcine en France:11-22
- Delair S (2008) Etude de l'atténuation des efflorescences sur les matériaux cimentaires au moyen de matériaux pouzzolaniques. Thèse de l'Ecole des mines de Saint-Etienne, 218p.
- Del Monte et Sabbioni C (1983) Weddellite on limestone in the Venice environment. *Environmental Science and Technology*, 17:518-522
- Del Monte M, Sabbioni C 1987. A study of the patina called scialbatura. *Studies in Conservation*, 32:114-121
- Devatine A, Canselier J-P, Gabaset N, Jaud J (2003) Crystal and molecular structure of calcium L(-)-malate trihydrate. *Journal of chemical crystallography*, 33 (2):85-90
- De Windt L, Van der Lee J, Schmitt J-M (2005) Modélisation en géochimie des eaux - Concepts et applications en environnement. Document techniques de l'ingénieur ref. AF6530
- De Windt L, Devilliers P (2010) Modeling the degradation of Portland cement pastes by biogenic organic acids. *Cement and Concrete Research*, 40(8):1165-1174
- Dhir RK, Jones MR, Elghaly AE (1993) PFA concrete: Exposure temperature effects on chloride diffusion. *Cement and Concrete Research*, 23(5):1105-1114
- Diamond S (1981) The characterization of fly ashes. Proceedings of the Symposium Effects of fly ash incorporation in cement and concrete, Boston:12-23
- Divet L, Le Roy R (2010) Durabilité des structures en béton formulé avec un ciment à forte teneur en laitier de haut fourneau. Journée technique « Bétons environnementaux », 20 décembre 2010
- Doble M, Kumar A (2005) Sugar and Distillery Waste. Biotreatment of Industrial Effluents, chapter 18:189-196

- Doherty B, Pamplona M, Miliani C, Matteini M, Sgamellotti A, Brunetti B (2007) Durability of the artificial calcium oxalate protective on two Florentine monuments. *Journal of Cultural Heritage*, 8 (2):186-192
- Dron R (1974) Mécanisme de la prise du laitier granulé sous activation alcaline. Rapport de Recherche N° 38, Ed. LCPC, Paris
- Dron R (1974) Structure et réactivité des laitiers vitreux. Thèse de Doctorat d'Etat, Université Paris VI
- Echigo T, Kimata M, Kyono A, Shimizu M, Hatta T (2005) Re-investigation of the crystal structure of whewellite $[\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}]$ and the dehydration mechanism of caoxite $[\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot 3\text{H}_2\text{O}]$. *Mineralogical Magazine*, 69 (1):77-88
- Eick MJ, Grossl PR, Golden DC, Sparks DL, Ming DW (1996a) Dissolution of a lunar simulant as affected by pH and organic anions. *Geoderma*, 74(1-2):139-160
- Eick MJ, Grossl PR, Golden DC, Sparks DL, Ming DW (1996b). Dissolution kinetics of a lunar glass simulant at 298 K. The effect of pH and organic acids. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 60(1): 157-170
- Fahrasmane L, Parfait B (2011) Trente ans de recherche en technologie des rhums. *Innovations Agronomiques*, 16:153-164
- Faucon P, Delaye J-M, Virlet J (1996) Molecular dynamics simulation of the structure of calcium silicate hydrates. *Journal of Solid State Chemistry*, 1996, 127, 92
- Faucon P, Adenot F, Jacquinet J-F, Petit J-C, Cabrillac R, Jorda M (1998) Long term behaviour of cement pastes used for nuclear waste disposal: review of physico-chemical mechanisms of water degradation. *Cement and Concrete Research*, 28 (6):847-857
- Feldmann RF (1983) Significance of porosity measurements on blended Cement performance. Proceedings of the First International Conference on Fly Ash, Silica Fume Slag and other Mineral By-Products in Concrete July 31 - August 5, 1983, Montebello, Quebec. Vol. 1, SP 79, p. 415 - 433
- Frias M, Cabrera J (2001) Influence of MK on the reaction kinetic in MK-lime and MK-blended cement systems at 20°C. *Cement and Concrete research*, 31:519-527
- Frost R L, Weier M L (2004) Thermal treatment of whewellite –a Thermal analysis and Raman spectroscopic study. *Thermochimica Acta*, 409 (1):79-85
- Fryda H, Saucier F, Lamberet S, Scrivener K, Guinot D (2008) La durabilité des bétons d'aluminates de calcium. La durabilité des bétons chapitre 14. Ed. Presses de l'école nationale des ponts et chaussées (ENPC)
- Galanos E, Gray K, Biddelstone AJ, Thayanythy K (1995) The aerobic treatment of silage effluent: effluent characterization and fermentation. *Journal of agricultural research*, 62(4):271-279
- Gerin V (2008) Caractéristiques biologiques et signification clinique de la cristallurie et des lithiases urinaires. Présentation séminaire Les Jeudis de Fleurus, 29 Mai 2008, Bruxelles
- Grases F, Melero G et March JG (1993) Kinetics of calcium tartrate crystal growth from supersaturated solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 71:115-121

- Gu J-D, Ford T, Berke N, Mitchell R (1998) Biodeterioration of concrete by the fungus *Fusarium*. *International biodeterioration & biodegradation*, 41(2):101-109
- Gruyaert E., Van den Heede P., Maes M., 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
- Hales TC (2001) The Honeycomb Conjecture. *Discrete Computational Geometry* 25:1-22
- Hatches (1991) Hatches-r10, Database for Radio Chemical Modelling. Tech. rep, NEA.
- Hernanz A, Gavira-Vallejo J-M, Ruiz-Lopez J-F (2007) Calcium oxalates and prehistoric paintings. The usefulness of these biomaterials. *Journal of Optoelectronics and advanced materials*, 9(3):512-521
- Horvath I, Kranz G (1980) A thermoanalytical study of high temperature dehydroxylation of kaolinites with various structural arrangements. *Silikaty*, 24:149-156
- ICV (2006) Institut Coopératif du Vin, fiche technique (I/II) fermentation malolactique.
- Ideker JH (2008) Early-Age Behavior of Calcium Aluminate Cement Systems. Thèse de Doctorat de l'Université d'Austin, Texas
- Iler RK (1979) The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry. Ed. Lavoisier
- Israel D, Macphee DE, Lachowski EE (1997) Acid attack on pore-reduced cements. *Journal of Materials Science*, 32 (15):4109-4116
- Javelle P et Ponteville P (1968) Laitier de haut fourneau. Propriétés et emplois. Dossier Techniques de l'ingénieur, réf. M1850
- Jiang S (2002) Use of blast furnace slag cement for the durability of precast concrete in agricultural applications. Proceedings of the IVth International Symposium: Concrete for a Sustainable Agriculture, 21-24 April 2002, Ghent, Belgium, Ed. Nele De Belie, Ghent University, p. 139-147
- Jawed I, Skalny J, Bach T., Schubert P., Bijen JM, Grube H., Nagataki S, Ohga H, Ward MA, Hardened mortar and concrete with fly ash, In: Fly ash in Concrete. Properties and performance. (Wesche, K. Ed.). London: Chapman and Hall 1991.
- Jini T, Saban KV, Varghese G (2005) Thermal and infrared studies of calcium malate crystals grown in diffusion limited medium. *Crystal Research and Technology*, 40 (12):1155–1159
- Johansen AG, Vegarud GE, Skeie S (2002) Seasonal and regional variation in the composition of whey from Norwegian Cheddar-type and Dutch-type cheeses. *International Dairy Journal*, 12:621–629
- Jorge Villar SE, Edwards HGM, Seaward MRD (2004) Lichen biodeterioration of ecclesiastical monuments in northern Spain. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 60 (5):1229-1237
- Jung T, Kim W-S, Choi CK (2005) Crystal structure and morphology control of calciumoxalate using biopolymeric additives in crystallization. *Journal of Crystal Growth*, 279 (1–2):154-162

- Kaiser K. and Guggenberger, G (2003). Mineral surfaces and soil organic matter. *European Journal of Soil Science*, 24:219-236
- Karipides A, Reed T (1980) The structure of Diaquasuccinatocalcium (II) Monohydrate. *Acta Crystallographica B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 36 (6):1377-1381
- Kerner S (2009) Gestions des effluents vinicoles. Document technique de l'Institut Français de la Vigne et du Vin-Pôle durable
- Kok DJ, Khan SR (1994) Calcium oxalate nephrolithiasis, a free or fixed particle disease. *Kidney International*, 46:847-854
- Kostuch JA., Walters GV, Jones TR, High performance concrete incorporating metakaolin-a review, *Concrete 2000*, University of Dundee, September 1993. 1799-1811
- Labhasetwar N K, Shriwastawa O P, Medikov Y Y (1991) Mössbauer study on iron exchanged calcium silicate hydrate. $\text{Ca}_{5-x}\text{Fe}_x\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{H}_{2n}\text{H}_2\text{O}$. *Journal of Solid State Chemistry*, 93, p. 82.
- Lamberet S (2005) Durability of ternary binders based on Portland cement, calcium aluminate cement and calcium sulphate. Thèse de Doctorat de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne
- Lange (1985) Lange's Handbook of Chemistry. 30th Edition, John A. Dean Ed., Mc Graw Hill Book Company
- Larreur-Cayol S, Bertron A, Escadeillas G (2011a) Alteration of cement-based materials by various organic acids in agro-industrial waste-waters. *Cement and Concrete Research*, 41(8):882- 892
- Larreur-Cayol S, Bertron A, De Windt L, Escadeillas G (2011b) Biodeterioration of cementitious matrices by organic acid in agricultural effluents: experiments and modeling. In S. Godbout (ed.) Proceedings of 7th International Symposium on Cement Based Materials for a Sustainable Agriculture, Quebec
- Larreur-Cayol S, Bertron A, San Nicolas R, Escadeillas G (2011c), Durability of different binders in agricultural effluents. In S. Godbout (ed.) Proceedings of 7th International Symposium on Cement Based Materials for a Sustainable Agriculture, Quebec
- Le Cloirec P (1998) Les composés organiques volatils (COV) dans l'environnement (éd. Lavoisier)
- Lide DR (1991) Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, 72nd edition
- Lodi S, Rossin G (1995) Determination of some organic acids in sugar factory products. *Journal of Chromatography A*, 706 (1-2): 375–383
- Lothenbach B, Winnefeld F (2006) Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 36 (2):209-226
- MAAARO (2008)a fiche technique n° 08-058 du Ministère de l'Agriculture de l'Alimentation et des Affaires Rurales de l'Ontario
- MAAARO (2008)b fiche technique n° 03-112 du Ministère de l'Agriculture de l'Alimentation et des Affaires Rurales de l'Ontario

- Magniont C, Coutand M, Bertron A, Cameleyre X, Lafforgue C, Beaufort S, Escadeillas G (2011) A new test method to assess the bacterial deterioration of cementitious materials. *Cement and Concrete Research*, 41(4): 429-438
- Martinez J, Le Bozec G (2000) Déjections porcines et problèmes environnementaux en Europe. *Cahiers Agricultures*, vol 9, 181-190
- Matschei T, Lothenbach B, Glasser P (2007) The AFm phase in Portland cement. *Cement and concrete research*, 37(2):118-130
- Mathew M, Takagi S, Fowler BD, Markovic M (1994) The crystal structure of calcium succinate monohydrate. *Journal of Chemical Crystallography*, 24 (7):437-440
- Medgyesi I (1969) Comparaison de l'effet corrosif de certaines acides organiques. In: Valenta O. (ed.) Final Report of the International Symposium on Durability of Concretes, Prague, C- 431-445
- Menetrier D (1977) Contribution à l'étude cinétique de la période initiale d'hydratation du silicate tricalcique $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, constituant principal du ciment Portland. Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne
- Minteq 2.20: Allison JD, Brown DS, Novo-Gradac KJ, MINTEQA2/PRODEF2, a Geochemical Assessment Model for Environmental Systems: Version 3.0 User's Manual. EPA/600/3-91/021. U.S. EPA, Athens, GA, 30605, 1991
- Moletta R (2006) Gestion des problèmes environnementaux dans les industries agroalimentaires. 2^{ème} édition. Ed. Lavoisier
- Monte M (2003) Oxalate films formation on marble specimens caused by fungus. *Journal of Cultural Heritage*, 4(3):255-258
- Moranville M, Kamali S, Guillon E (2004) Physicochemical equilibria of cement-based materials in aggressive environments—experiment and modeling. *Cement and Concrete Research*, 34 (9):569-1578
- Müller D, Heil M (1998) Distribution of winery wastewater on land; investigations on ecotoxicology. In: Cemagref ed., Proceedings of the 2nd International Specialized Conference on Winery Wastewaters, Bordeaux, 115-122
- Murat M, Bachiorrini A (1982) Corrélation entre l'état d'amorphisation et l'hydraulicité du métakaolin. *Bulletin de Minéralogie*, vol 105 :543-555
- MVAD (2007), Mouvement de Valorisation des déchets de la Chambre d'Agriculture de la Réunion, fiche matières organiques-vinasses de distillerie
- NEA (2009) Thermochemical Database, volume 9, 10, 11
- Nomblot cuves à vin (2009) fiche technique sur les cuves à vin en béton
- O'Donnell C, Dodd VA, O'Kiely P, Richardson M (1995a) A study of the effects of silage effluent on concrete: Part 1, significance of concrete characteristics. *Journal of Agricultural Engineering Research*, 60 (2):83-92
- O'Donnell C, Dodd VA, O'Kiely P, Richardson M (1995b) A study of the effects of silage effluent on concrete: Part 2, significance of environmental factors. *Journal of Agricultural Engineering Research*, 60 (2):93-97

- Ogawa K, Uchikama H, Takemoto K, Yasui I (1980) The mechanism of hydration in the system C_3S -pozzolana, *Cement and Concrete Research*, 10 (5):680-696
- Olbrich H (1963) The molasses. Note technique de l'institut pour l'industrie sucrière allemande, publié par Biotechnologie-Kempe GmbH
- Oueslati O, Duchesne J (2009) Acetic attack of blended cement paste In: Alexander MG, Bertron A (ed.) Proceedings of the RILEM TC 211-PAE Final Conference, Toulouse, 1:108-115
- Oueslati O (2011) Durabilité des matériaux cimentaires soumis aux acides organiques. Résistance chimique, mécanique et de corrosion, Thèse de doctorat de l'Université Laval, Quebec
- Oueslati O, Duchesne J (2012) The effect of SCMs and curing time on resistance of mortars subjected to organic acids. *Cement and Concrete Research*, 42 (1):205-214
- Pandey A, Soccol C.R, Nigam P, Soccol V.T (2000) Biotechnological potential of agro-industrial residues. I: sugarcane bagasse. *Bioresource Technology*, 74 (1):69-80
- Parekh BB, Joshi VS, Pawar V, Thaker VS, Joshi MJ (2009) *Aspergillus Niger* assisted crystal growth of calcium tartrate: an alternative method to grow crystals. *Crystal Research and Technology*, 44 (1):31-35
- Pavlík V (1994a) Corrosion of hardened cement paste by acetic and nitric acids part I: Calculation of corrosion depth. *Cement and Concrete Research*, 24 (3):551-562
- Pavlík V (1994b) Corrosion of hardened cement paste by acetic and nitric acids part II: Formation and chemical composition of the corrosion products layer. *Cement and Concrete Research*, 24 (8):1495-1508
- Pavlik V, Uncik S (1997) The rate of corrosion of hardened cement pastes and mortars with additive of silica fume in acids. *Cement and Concrete Research*, 27 (11):1731-1745
- Paya J, Monzo J, Borrachero M.V, Velazquez S, (2003) Evaluation of the pozzolanic activity of fluid catalytic cracking residue (FC3R), thermogravimetric analysis studies on FC3R-portland cement paste. *Cement and Concrete Research*, 33:603-609
- Pelanda Y (1987) Nettoyage et désinfection des cuves (ciment, ciment verre, inox, peintures époxy, métalliques). *Revue des Œnologues*, n°43:47-48
- Perkins RB, Palmer CD (1999) Solubility of ettringite ($Ca_6[Al(OH)_6]_2(SO_4)_3 \cdot 26H_2O$) at 5-75°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63 (13-14):1969-1980
- Petrova EV, Gvozdev NV, Rashkovich LN (2004) Growth and dissolution of calcium oxalate monohydrate (COM) crystals. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 6 (1):261-268
- Rai S, Chaturvedi S, Singh NB (2003) Examination of Portland cement paste hydrated in the presence of malic acid. *Cement and Concrete Research*, 34 (3):455-462
- Regourd M (1980a) Structure et comportement des hydrates de ciments au laitier. 7^{ème} Congrès International de la Chimie des Ciments, Paris, Rapport principal, Vol. 1. pp. III-2/9 à 26
- Regourd M, Mortueux B, Hornain H, Gautier E, Volant J (1980b) Hydratation et microstructure des ciments au laitier. 7^{ème} Congrès International de la Chimie des Ciments, Paris, Rapport principal

- Rothstein D, Thomas JJ, Christensen BJ, Jennings HM (2002) Solubility behavior of Ca-S-Al-, and Si-bearing solid phases in Portland cement pore solutions as a function of hydration time. *Cement and Concrete Research*, 32 (10):1663-1671
- Rylett 2008 : Photos de Thomas P. Rylett Ltd., ingénieur-conseil en structures
- Sánchez E, Massana J, Garcimartín M.A, Moragues A (2008) Mechanical strength and microstructure evolution of fly ash cement mortar submerged in pig slurry. *Cement and Concrete Research*, 38 (5):717-724
- Sánchez E, Moragues A, Massana J, Guerrero A, Fernandez J Effect of pig slurry on two cement mortars: Changes in strength, porosity and crystalline phases. *Cement and Concrete Research*, 39, (9) 2009, 798-804
- Sandersius S, Rez P (2007) Morphology of crystals in calcium oxalate monohydrate kidney stones. *Urological research*, 35 (6):287-293
- San Nicolas R (2011) Approche performantielle des bétons avec métakaolin obtenus par calcination flash. Thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier, Toulouse, 335p.
- Seidell A (1919) Solubilities of Inorganic and Organic Compounds: A Compilation of Quantitative Solubility Data from the Periodical Literature. Ed. Van Nostrand
- Scrivener K, Cabiron J-L, Letourneux R (1999) High-performance concretes from calcium aluminate cements. *Cement and Concrete Research*, 29(8):1215-1223
- Scrivener K (2003) calcium aluminate cement. *Advanced Concrete Technology Set*, 3:1-31
- Scrivener K, De Belie N (2012) Bacteriogenic sulfuric acid attack of cementitious materials in sewage systems. In Alexander MG, Bertron A, De Belie N (ed.). *Performance of Cement-Based Materials in Aggressive Aqueous Environments*, Springer
- Shed AC (1952) Calcium Acid Malate Hexahydrate. *Analytical Chemistry* 24 (9):1451-1453
- Shippey T (1980) Vibrational studies of calcium oxalate monohydrate (whewellite) and an anhydrous phase of calcium oxalate. *Journal of Molecular Structure*, 63: 157-166
- Sigg L, Stumm W, Behra P, (1994) Chimie des Milieux Aquatiques. 2nd Ed., Masson
- Silverlock R.A, Strengthening applications. *Concrete International*, 1999, p.61-63
- Singh RP, Gaur SS, Sheehan ME, Nancollas GH (1988) Crystal growth of calcium oxalate monohydrate. *Journal of Crystal Growth*, 87(2-3):318-324
- Soyer Y, Koca N, Karadeniz F (2003) Organic acid profile of Turkish white grapes and grape juices. *Journal of Food Composition and Analysis*, 16:629-636
- Streit J, Tran-Ho L-C et Königsberger E (1998) Solubility of the three calcium oxalate hydrates in sodium chloride solutions and urine-like liquors. *Monatshefte fuer Chemie/Chemical Monthly*, 129 (12):1225-1236
- Stronach SA, Glasser FP (1997) Modelling the impact of abundant geochemical components on phase stability and solubility of the CaO-SiO₂-H₂O system at 25°C : Na⁺, K⁺, SO₄²⁻, Cl⁻ and CO₃²⁻. *Advances in cement research*, 9(36):167-181

- Takemoto K (1980) Hydratation des ciments pouzzolaniques. 7^{ème} Congrès International de la Chimie des Ciments, Paris, Rapport principal, Vol. 1. pp. IV-2/1 à 29
- Taylor HFW (1986) Proposed Structure for Calcium Silicate Hydrate Gel. *Journal of the American Ceramic Society*, 69 (6):464-467
- Taylor HFW (1990) Cement Chemistry. 2nd Edition, Ed. Thomas Telford, Londres
- Tennis PD, Jennings HM (2000) A model for two types of calcium silicate hydrate in the microstructure of Portland cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 30 (6):855-863
- Thomas A (2009) Biomimetic Growth and Morphology Control of Calcium Oxalates. Dissertation pour obtenir le grade académique Docteur rerum naturalium (Dr. rer. Nat.) soumise à la Faculté de Mathématiques et Sciences Naturelles Université Technique de Dresde
- Tomazic BB, Nancollas GH (1979) A study of the phase transformation of calcium oxalate trihydrate-monohydrate. *International Urology and Nephrology*, 16(5):329-35
- Touzo B, Gloter A, Scrivener K, Fullman T, Walenta G (2003) Phase composition of 40 % Al₂O₃ calcium aluminate cements. Proceedings of the 11th International Congress on the Chemistry of Cements, 11-16 may 2003, Durban, South Africa, Ed: Dr G. Grieve and G. Owens:1931-1940
- Trotignon L, Devallois V, Peycelon H, Tiffreau C, Bourbon X (2006) Predicting the long term durability of concrete engineered barriers in a geological repository for radioactive waste. *Physics and Chemistry of the Earth*, 32:259-274
- Van Brakel J et Heertjes PM, (1974) Analysis of diffusion in macroporous media in terms of a porosity, a tortuosity and a constrictivity factor, *Journal Heat and Mass Transfer*, 17:1093-1103
- Van der Lee J, De Windt L, Lagneau V, Goblet P (2003) Module-oriented modeling of reactive transport with HYTEC. *Computers and Geosciences*, 29 (3):265-275
- Villar SE, Edwards HG, Seaward MR. (2004) Lichen biodeterioration of ecclesiastical monuments in northern Spain. *Spectrochimica Acta A Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 60 (5):1229-37.
- Walsdorf NB, Alexandrides G, Pak C (1989) Ultradense and more soluble and bioavailable preparations of calcium citrate. US Patent 4,814,177:12p
- Wansbrough H (1998) Chemistry in Winemaking. In: New Zealand Institute of Chemistry (ed), Chemical Processes in New Zealand, 2nd Edition, New Zealand
- Wang LQ (Ed.) 2009 Advances in Transport Phenomena. 2009, Springer-Verlag, Heidelberg, 244p
- Warscheid Th, Braams J (2000) Biodeterioration of stone: a review. *International Biodeterioration & biodegradation*, (46):343-368
- Weast RC, Astel MJ, Beyer WH (1986) CRC handbook of chemistry and Physics. 67th edition, 1986-1987. CRC Press Inc., Boca Raton, Florida
- Wild S, Khatib J.M, (1997) Portlandite consumption in metakaolin cement paste and mortars, *Cement and concrete Research*, 27 (1):137-146
- Zabozlaev AA, Oganesyán ÉT, Pogorelov VI (2007) Solubilization of poorly soluble calcium salts of organic acids with sorbitol. *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 41(8):430-433

Zhang D, Qi L, Ma J, Cheng H (2002) Morphological Control of Calcium Oxalate Dihydrate by a Double-Hydrophilic Block Copolymer. *Chemistry of Materials*, 14:2450-2457

Zhang Z, Zhu J (2006) Characteristics of solids, BOD5 and VFAs in liquid swine manure treated by short-term low-intensity aeration for long-term storage. *Bioresource Technology*, 97(1):140–149

Zhu J, Ndegwa P, Luo A (2003) Temperature effects on pig manure under low level batch aeration. *International Journal of Environmental Studies*, 60 (5):523 – 533

Ziegler D, Heduit M (1991) Engrais de ferme. Valeur fertilisante. Gestion, Environnement. Institut Technique du Porc, 35

Annexes

1 La microsonde électronique

L'analyse d'un échantillon par Sonde Electronique (Electron Probe Micro Analysis) permet de déterminer la composition de roches, pâtes de ciments etc.... Elle s'appuie sur la mesure de l'intensité du rayonnement X caractéristique émis par un élément donné, dans des conditions particulières d'excitation. Castaing a été le premier à établir les bases physiques de l'analyse quantitative en démontrant l'existence d'une relation entre cette intensité et la concentration de l'élément correspondant.

La surface polie d'un échantillon, bombardée par un faisceau d'électrons (5-30 KeV), émet des rayons X dont l'intensité est mesurée par un détecteur (Loi de Bragg).

Le faisceau d'électrons bombarde l'échantillon et les atomes de ce dernier une fois excités, émettent des électrons secondaires, rétrodiffusés, Auger et des rayons X...

Chaque atome émet des rayons X de longueur d'onde précise. L'analyse de ce spectre X permet de déterminer la présence d'un atome particulier. Les photons X peuvent être séparés par diffraction sur un cristal. La figure A-1 ci-dessous montre les interactions liées au bombardement d'électrons sur un échantillon.

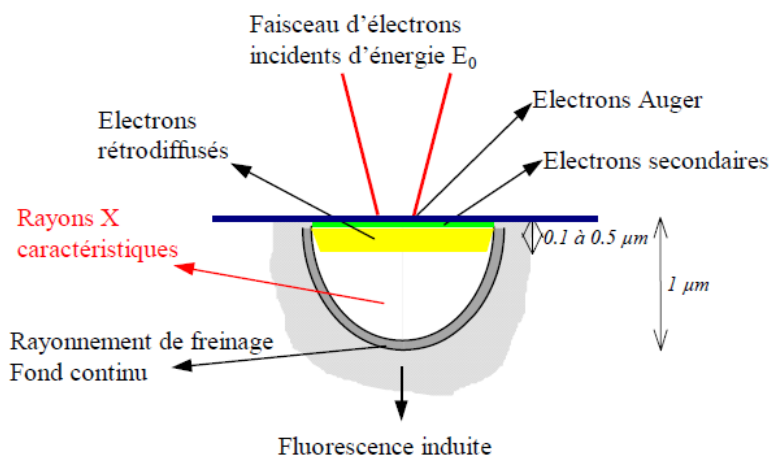


Figure A-1 : Interaction électrons/matière. Les dimensions indiquées sont des ordres de grandeur (document technique service microsonde sud de l'Université de Montpellier).

Pour réaliser une analyse quantitative, on réalise une comparaison entre les concentrations en éléments de l'échantillon analysé et les éléments d'un composé standard (éléments ou composés purs) dont les concentrations sont connues (MgO par exemple) ; les conditions de travail étant les mêmes pour l'échantillon à analyser et le standard.

La microsonde électronique ne permet pas de détecter ou de quantifier les éléments légers dont le numéro atomique est inférieur à 6. Les éléments légers émettent des photons X de faible énergie, ces photons sont facilement absorbés par les autres atomes lors de leur

désexcitation ils émettent un électron Auger plutôt qu'un photon X. Ces deux faits font que les intensités des raies émises par les éléments légers sont de plus faible intensité rendant leur détection et leur quantification plus difficiles.

La surface des échantillons doit être parfaitement plane, en effet les reliefs empêchent les rayons X d'arriver au détecteur et introduisent des contrastes topographiques. La profondeur analysée est d'environ quelques micromètres.

La microsonde fournit une analyse quantitative des différents éléments de la substance. Les résultats sont présentés en pourcentage de poids d'oxydes, la somme représentant la somme des pourcentages des éléments analysés.

2 La diffraction des rayons X

La diffractométrie de rayons X (DRX) est une technique d'analyse basée sur la diffraction des rayons X sur la matière.

Les rayons X, comme toutes les ondes électromagnétiques, provoquent au niveau atomique un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau avec réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence. C'est la diffusion Rayleigh.

La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques Angströms), les interférences des rayons diffusés vont être constructives ou destructives. Ce phénomène a été découvert et étudié dans les années 1914-1915 par Von Laue et Bragg (père et fils).

Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées « pics de diffraction », peuvent être déterminées très simplement par la formule suivante, dite loi de Bragg : $2d \sin\theta = n\lambda$

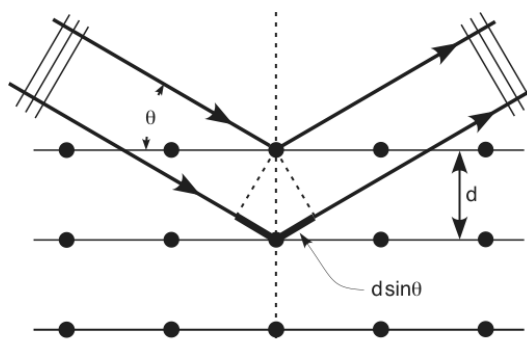


Figure A-2 : Illustration de la Loi de Bragg.

Avec

d = distance inter-réticulaire hkl entre deux plans cristallographiques.

θ = angle d'incidence des Rayons X.

n = ordre de réflexion (nombre entier).

λ = longueur d'onde des rayons X.

Liste des figures

Figure I- 1 : Evolution de la population des levures et bactéries lactiques (nombre/mL) en fonction du temps après l'inoculation des levures (ICV 2006).	25
Figure I-2 : Dégradation d'un silo en béton suite à l'action d'ensilages de maïs (Rylett 2008)	30
Figure I-3 : Mécanisme de détérioration d'un silo d'ensilage (MAAAR0a 2008).....	30
Figure I-4 : Effondrement d'un silo (Rylett 2008).....	31
Figure I-5 : Fosse à lisier (MAAAR0b 2008).....	31
Figure I-6 : Structure du métakaolin (Brindley et al. 1959)	38
Figure I-7 : Situation des laitiers, cendres volantes, des ciments alumineux et du ciment Portland dans le système $\text{CaO-SiO}_2\text{-AL}_2\text{O}_3$ (Javelle et Ponteville 1968).	40
Figure I-8 : Réactions d'hydratation d'un mélange pâte de ciment/métakaolin (San Nicolas 2011)....	44
Figure I-9 : Changements de morphologie et de minéralogie au cours de la conversion des ciments alumineux (Fryda et al. 2008).	46
Figure I-10 : Structure des C-S-H en fonction de la quantité d'oxyde de calcium (Damidot et al 1995)	47
Figure I-11: Courbe de distribution de la porosité pour des pâtes de différents E/C (Baron et al 1992)	50
Figures I-12: Diagramme de prédominance de l'acide citrique en fonction du pH	53
Figures I-13: Courbe de titrage de l'acide acétique par une base forte (NaOH) (Bertron et Duchesne 2012).....	54
Figure I-14 : Observation d'une tranche de pâte de ciment CEM I plongée dans un mélange d'acides typiques du lisier (acétique, butyrique propionique valérique) pendant 4 semaines (Bertron et al. 2005b).....	59
Figure I-15 : Profils de composition chimique d'une pâte de ciment CEM I plongée dans une solution composée d'acides acétique, propionique, butyrique, isobutyrique et valérique (0,28 M) à pH 4 (Bertron 2004, Bertron et al. 2005a)	59
Figure I-16 : Caractérisation minéralogique d'une pâte de ciment CEM I plongée dans une solution agressive composée d'acides acétique, propionique, butyrique, isobutyrique et valérique (0,28 M) à pH 4 et pH 6 (Bertron et al. 2005a).....	60
Figure I-17 : Pertes de masse de pâtes de ciment à la fin de 3 mois d'immersion dans une solution d'acide acétique (0,5 M, pH 4) en fonction du temps de cure. Pâte de ciment Portland (GU : 100 %) ou substitué de FS (fumée de silice), CV (cendre volante), MK (métakaolin), LHF laitier de haut fourneau (Oueslati 2011).....	65
Figure II-1 : Moule en PVC	76
Figure II-2 : Répartition des espèces prédominantes en fonction du pH, cas des acides a) acétique, b) succinique, c) malique, d) fumarique, e) tartrique, f) oxalique et g) citrique	80
Figure II-3 : Courbe de titrage des solutions des acides a) acétique b) succinique c) oxalique d) citrique à 0,28 M.....	84
Figure II-4 : Préparation des échantillons monolithiques pour l'analyse par DRX (Bertron 2004).....	88
Figure II-5 : Evolution du pH des solutions en fonction du temps.....	91
Figure II-6 : Perte de masse en fonction du temps d'immersion des pâtes de ciment immergées pour les trois conditions d'essai.....	93
Figure II-7: Profil de composition chimique d'un échantillon de pâte de ciment CEM I immergé dans une solution d'acide acétique agitée pendant 2 mois (analyse par microsonde électronique)	94
Figure III-1 : Echantillons immergés après une semaine dans différentes solutions agressives (le bac contenant l'acide tartrique est orange, les autres bacs sont blancs).....	108

Figure III-2 : Vitesses d'altération des pâtes de CEM I immergées dans des acides organiques en fonction du temps : a) profondeurs d'altération, b) perte relative de masse.....	110
Figure III-3 : Profil de composition chimique d'un échantillon de pâte de ciment CEM I immergé dans l'acide acétique pendant 4 semaines	112
Figure III-4: Analyses minéralogiques par DRX d'un échantillon de pâte de ciment CEM I immergé dans l'acide acétique pendant 4 semaines	113
Figure III-5 : Profil de composition chimique d'un échantillon de pâte de ciment CEM I immergé dans l'acide citrique pendant 4 semaines - quantité absolue d'oxydes dans la zone saine et dans la zone altérée	115
Figure III-6 : Analyses minéralogiques par DRX d'un échantillon de pâte de ciment CEM I immergé dans l'acide citrique pendant 4 semaines	116
Figure III-7 : Spectre DRX de sels collectés à la surface d'un échantillon de pâte de ciment CEM I immergé dans l'acide citrique pendant 4 semaines	116
Figure III-8 : Diagramme de prédominance de l'acide citrique en fonction du pH	117
Figure III-9 : Profil de composition chimique d'un échantillon de pâte de ciment CEM I immergé dans l'acide succinique pendant 4 semaines - quantités absolues d'oxydes dans la zone saine et dans la zone altérée	118
Figure III-10 : Analyses minéralogiques par DRX d'un échantillon de pâte de ciment CEM I immergé dans l'acide succinique pendant 4 semaines	119
Figure III-11 : Analyses minéralogiques par DRX de la zone 3a de la pâte de ciment CEM I immergée dans l'acide succinique, des sels collectés dans les solutions d'acide succinique (0,28 M) et $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (0,11 M) éventuellement additionnées de NaOH (0,11 M), et raies du sel de succinate de calcium trihydraté d'après Karapides et Reed (1980).....	120
Figure III-12 : Diagramme de prédominance de l'acide succinique en fonction du pH	121
Figure III-13 : Profil de composition chimique d'un échantillon de pâte de ciment CEM I immergé dans l'acide malique pendant 4 semaines	121
Figure III-14 : Spectres DRX d'un échantillon de pâte de ciment CEM I immergé dans l'acide malique pendant 4 semaines et d'un précipité collecté dans un mélange acide malique- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (0,28 M-0,28 M)	123
Figure III-15 : Profil de composition chimique d'un échantillon de pâte de ciment CEM I immergé dans l'acide tartrique pendant 4 semaines.....	124
Figure III-16 : Profil de composition chimique d'un échantillon de pâte de ciment CEM I immergé dans l'acide tartrique pendant 10 mois	124
Figure III-17 : Analyses minéralogiques par DRX d'un échantillon de pâte de ciment CEM I plongé dans l'acide tartrique pendant 10 mois.....	125
Figure III-18 : Diagramme de prédominance de l'acide tartrique.....	126
Figure III-19 : Profil de composition chimique d'un échantillon de pâte de ciment CEM I immergé dans l'acide oxalique pendant 4 semaines	127
Figure III-20 : Analyses minéralogiques par DRX d'un échantillon de pâte de ciment CEM I plongé dans l'acide oxalique pendant 4 semaines.....	128
Figure III-21 : Diagramme de prédominance de l'acide oxalique en fonction du pH.....	129
Figure III-22 : Profil de composition chimique d'un échantillon de pâte de ciment CEM I immergé dans un mélange d'acides AO à 0,28M (acétique 2/3-oxalique 1/3) pendant 4 semaines	129
Figure III-23 : Profil de composition chimique d'un échantillon de pâte de ciment CEM I immergé dans un mélange d'acides ACO à 0,28M (acétique 1/3-citrique 1/3-oxalique 1/3) pendant 4 semaines	130
Figure III-24 : Spectre DRX d'un échantillon de pâte de ciment CEM I plongé dans le mélange d'acides AO (acétique 2/3-oxalique1/3) pendant 4 semaines	131

Figure III-25 : Quantités cumulées de a) Ca, b) Al, c) Fe et d) K libérées dans les solutions d'acides acétique, citrique et oxalique par les pâtes de ciment CEM I (par unité d'aire en contact avec la solution).....	132
Figure IV-1 : Répartition des complexes prédominants en solution en fonction du pL.....	152
Figure IV-2 : Diagrammes de spéciation du calcium a) $2 \cdot 10^{-3}$ M et b) $22 \cdot 10^{-3}$ M dans l'acide acétique (0,28 M) en fonction du pH.....	159
Figure IV-3 : Diagrammes de spéciation de l'aluminium (10^{-4} M) dans l'acide acétique (0,28 M) en fonction du pH.....	159
Figure IV-4 : Diagrammes de spéciation a) du calcium ($53 \cdot 10^{-3}$ M) et b) de l'aluminium ($5,2 \cdot 10^{-4}$ M) dans l'acide acétique 0,28 M en fonction du pH.....	160
Figure IV-5 : Diagrammes de spéciation du calcium a) $2 \cdot 10^{-3}$ M et b) $22 \cdot 10^{-3}$ M dans l'acide oxalique (0,28 M) en fonction du pH.....	161
Figure IV-6 : Diagrammes de spéciation de l'aluminium (10^{-4} M) dans l'acide oxalique 0,28 M en fonction du pH.....	162
Figure IV-7 : Diagrammes de spéciation a) du calcium ($1,2 \cdot 10^{-4}$ M) et b) de l'aluminium ($2,3 \cdot 10^{-5}$ M) dans l'acide oxalique 0,28 M en fonction du pH.....	163
Figure IV-8 : Diagrammes de spéciation du calcium a) $2 \cdot 10^{-3}$ M et b) $22 \cdot 10^{-3}$ M dans l'acide succinique 0,28 M en fonction du pH.....	164
Figure IV-9 : Diagrammes de spéciation de l'aluminium (10^{-4} M) dans l'acide succinique 0,28 M en fonction du pH.....	164
Figure IV-10 : Diagrammes de spéciation a) du calcium ($53 \cdot 10^{-3}$ M) et b) de l'aluminium ($5 \cdot 10^{-4}$ M) dans l'acide succinique 0,28 M en fonction du pH.....	165
Figure IV-11 : Solubilité du calcium à a) $2 \cdot 10^{-3}$ M et b) $22 \cdot 10^{-3}$ M dans l'acide acétique.....	167
Figure IV-12 : Solubilité de l'aluminium (10^{-4} M) dans l'acide acétique.....	168
Figure IV-13 : Solubilité a) du calcium ($53 \cdot 10^{-3}$ M) et b) de l'aluminium ($5 \cdot 10^{-4}$ M) dans l'acide acétique.....	169
Figure IV-14 : Solubilité du calcium a) $2 \cdot 10^{-3}$ M et b) $22 \cdot 10^{-3}$ M dans l'acide oxalique.....	170
Figure IV-15 : Solubilité de l'aluminium (10^{-4} M) dans l'acide oxalique.....	171
Figure IV-16 : Solubilité a) du calcium ($1,2 \cdot 10^{-4}$ M) et b) de l'aluminium ($2,0 \cdot 10^{-5}$ M) dans l'acide oxalique.....	172
Figure IV-17 : Solubilité du calcium a) $2 \cdot 10^{-3}$ M et b) $22 \cdot 10^{-3}$ M dans l'acide succinique.....	173
Figure IV-18 : Solubilité de l'aluminium (10^{-4} M) dans l'acide succinique.....	174
Figure IV-19 : Solubilité a) du calcium ($53 \cdot 10^{-3}$ M) et b) de l'aluminium ($5 \cdot 10^{-4}$ M) dans l'acide succinique.....	175
Figure IV-20 : Solubilité du calcium a) $2 \cdot 10^{-3}$ M et b) $22 \cdot 10^{-3}$ M dans l'acide citrique.....	176
Figure IV-21 : Solubilité de l'aluminium ($1 \cdot 10^{-4}$ M) dans l'acide citrique.....	176
Figure IV-22 : Solubilité a) du calcium ($11 \cdot 10^{-3}$ M) et b) de l'aluminium ($5,5 \cdot 10^{-3}$ M) dans l'acide citrique.....	178
Figure IV-23 : Profils de compositions chimiques obtenus en modélisation après une attaque de 150 jours d'une matrice de CEM I par de l'acide acétique (teneurs ramenées à une matrice saine en fonction de la distance au centre de l'échantillon).....	180
Figure IV-24 : Profils de composition minéralogique obtenus en modélisation après 150 jours d'attaque par l'acide acétique d'une matrice de CEM I : minéralogie a) du calcium et du silicium, b) de l'aluminium et c) du fer (en fonction de la distance au centre de l'échantillon).....	181
Figure IV-25 : Variation du pH en fonction de la distance au centre de l'échantillon après 150 jours d'attaque par l'acide acétique.....	182
Figure IV-26 : Position des sels de calcium au sein de la matrice cimentaire dans le cas de 150 jours d'attaques par les acides acétique, oxalique et succinique (en fonction de la distance au centre de l'échantillon).....	183

Figure IV- 27 : Profondeurs dégradées obtenues en modélisation et expérimentalement pour les acides a) acétique et oxalique et le mélange acétique–oxalique(AO) b) citrique et succinique.....	184
Figure V-1 : Evolution des dégradations de différentes pâtes de ciments plongées dans l’acide acétique : a) profondeurs dégradées b) pertes relatives de masses.....	198
Figure V-2 : Evolution des dégradations de différentes pâtes de ciment plongées dans l’acide citrique : a) profondeurs dégradées b) pertes de masse relative	201
Figure V-3 : Profil de composition chimique d'un échantillon de pâte de ciment CEM III/C immergé dans l'acide citrique pendant 1 mois.....	203
Figure V-4 : Profil de composition chimique d'un échantillon de pâte de ciment CEM V immergé dans l'acide citrique pendant 1 mois.....	204
Figure V-5 : Profil de composition chimique d'un échantillon de pâte de ciment alumineux (CAC) immergé dans l'acide citrique pendant 1 mois - quantités absolues d'oxydes dans l'échantillon.....	204
Figure V-6 : Variations relatives de masse des différentes pâtes plongées dans l’acide oxalique.....	205
Figure V-7 : Profil de composition chimique d'un échantillon de pâte de ciment CEM III/C immergé dans l'acide oxalique pendant 1 mois	206
Figure V-8 : Profil de composition chimique d'un échantillon de pâte de ciment CEM III/A immergé dans l'acide oxalique pendant 1 mois	208
Figure V-9 : Profil de composition chimique d'un échantillon de pâte de ciment alumineux immergé dans l'acide oxalique pendant 1 mois	209
Figure V-10 : Spectre DRX d’un échantillon de pâte de ciment alumineux immergé dans de l’acide oxalique pendant 1 mois.....	209

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Caractéristiques physicochimiques de certains effluents : comparaison avec la réglementation (arrêté modifié du 2 février 1998)	18
Tableau I-2 : Concentration en acides (en mol/L) des lisiers de porcs.....	20
Tableau I-3 : Concentrations en acides (en mol/L) et pH au cours de la phase d'ensilage (Galanos et al. 1995, O'Donnell et al. 1995a, 1995b)	21
Tableau I-4 : Concentration en différents acides (en mol/L) et pH relevés dans le lactosérum du fromage hollandais (données de Johansen et al. 2002)	22
Tableau I-5 : Concentrations en acides dans le jus de canne et dans différentes mélasses de canne (en mol/kg, la masse volumique de la mélasse est comprise entre 1,1 et 1,4) (Celestine-Myrtil et Parfait 1988, Albet et al. 2009).....	23
Tableau I-6 : Gammes de concentrations en acides (en mol/L) dans les vinasses de canne à sucre (Celestine-Myrtil et Parfait 1988, Albet et al. 2009).....	24
Tableau I-7 : Concentrations moyennes en acides (en mol/l) et pH du jus de raisin et d'effluents vinicoles (Soyer et al 2003, Colin et al. 2005)	26
Tableau I-8 : Compositions et concentrations en acides de différents effluents issus des activités agro-industrielles (en mmol/L ou en mmol/kg).....	27
Tableau I-9 : Définition des classes d'exposition de la norme NF EN 206 et prescriptions relatives ..	34
Tableau I-10 : Recommandations pour le choix du ciment en milieux acides selon le fascicule de documentation complémentaire FD P 18-011	34
Tableau I-11 : Intervalles de composition des ciments alumineux les plus répandus en France	39
Tableau I-12 : Valeurs de pKa de différents acides organiques rencontrés dans les effluents agricoles et agro-industriels.....	55
Tableau I-13 : Solubilité des sels de calcium, aluminium, magnésium, fer (ts : très soluble ; ps : peu soluble ; i : insoluble) (Lange 1985, Weast 1986, Lide 1991)	56
Tableau I-14 : Constantes de formation de certains complexes d'acides organiques : log (Ki) à 20 ° C (Lange, 1985, Allison 1991 cité par De Windt et Devillers 2010).....	57
Tableau I-15 : Formulations des bétons utilisés par De Belie et al. 1996	67
Tableau I-16 : Formulations des bétons utilisés par De Belie et al. 1997a	68
Tableau II-1 : Compositions chimiques des ciments et additions utilisés	75
Tableau II-2 : Formules chimiques des acides organiques utilisés	77
Tableau II-3 : Constantes de dissociation des différents acides	78
Tableau II-4 : Solubilités des sels de calcium des acides organiques de l'étude (Seidell 1919, Weast et al. 1986, Lide 1991, Streit et al. 1998)	81
Tableau II-5 : Masse volumique et volume molaire des sels de calcium (Karipides et Reed 1980, Lange 1985, Walsdorf et al. 1989, Kok et Khan 1994, Matthew et al. 1994, Zabozlaev et al. 2007)...	82
Tableau II-6 : Composition et pH des solutions agressives constituées à partir des acides seuls	82
Tableau II-7 : Composition et pH des solutions agressives constituées à partir des mélanges d'acides	82
Tableau II-8 : Témoins d'étalonnage, intervalles de confiance et limites de détection pour chacun des éléments analysés à la microsonde électronique pour une pâte de ciment hydratée	87
Tableau II-9 : Composition, pH et aspect des solutions d'acide acétique pour les trois conditions opératoires explorées	90
Tableau II-10 : Nombre total de moles d'acide acétique utilisées pour ramener le pH à 4 au cours des 2 mois d'essais.....	91

Liste des tableaux

Tableau II-11 : Profondeurs dégradées des pâtes de ciment immergées dans les trois solutions après 2 mois d'immersion.....	93
Tableau II-12 : Composition en phases hydratées de la pâte de ciment CEM I utilisée pour la modélisation	98
Tableau II-13 : Compositions en oxydes, expérimentale et calculée, d'une pâte de ciment CEM I hydratée	98
Tableau III-1 : Composition et pH des solutions agressives d'acides seuls	103
Tableau III-2 : Composition et pH des solutions agressives constituées à partir des mélanges d'acides	103
Tableau III-3 : Echantillons de pâte de ciment CEM I plongés dans les différentes solutions acides après 4 semaines d'immersion (AO : Acétique-Oxalique ; ACO : Acétique-Citrique-Oxalique)	107
Tableau III-4 : Faciès des sections droites de pâtes de CEM I plongées dans différents acides après 4 semaines d'immersion.....	109
Tableau III-5 : Distances réticulaires et intensités des raies du succinate de calcium tri-hydraté (d'après Karipides et Reed 1980).....	119
Tableau III-6 : Volumes molaires de certains sels des acides succinique, malique, tartrique et citrique	138
Tableau III-7 : Formes de quelques sels de calcium	140
Tableau IV-1 : Réactions et constantes de formation des complexes Al, Ca, Mg, Na, Fe des acides considérés dans les calculs	153
Tableau IV-2 : Réactions et constantes de formation des complexes hydroxydes de Al, Ca, Mg et Fe de l'étude.....	155
Tableau IV-3 : Réactions et constantes de formation et masses volumiques des espèces solides considérées dans le modèle (Damidot et Glasser 1992, Bennett et al. 1992, Stronach et Glasser 1997, Perkins et Palmer 1999)	155
Tableau IV-4 : Réactions et constantes de formation, masse volumique et volume molaire des sels de calcium d'acides organiques (Lange 1985, Walsdorf et al. 1989, Kok et al. 1994, Petrova et al. 1994, Boll et al 2005, Sandersius et al. 2007)	156
Tableau IV-5 : Concentrations moyennes en Al et Ca des solutions agressives d'acides acétique, oxalique et citrique des expériences du chapitre III (paragraphe 2.4).....	158
Tableau V-1 : Compositions chimiques des ciments et additions utilisés.....	193
Tableau V-2 : Composition et pH des solutions agressives	193
Tableau V-3 : Porosités des différentes pâtes selon le liant utilisé après 28 jours d'hydratation.....	194
Tableau V-4 : Aspect des échantillons de pâtes de ciment après 2 mois d'immersion dans les différentes solutions acides	196