

Construction d'outils opérationnels pour l'évaluation du comportement des matériaux cimentaires en réseau d'assainissement

Anaïs Grandclerc, Marielle Gueguen Minerbe, Issam Nour, Nadia Dominique, Patrick Dangla, Thierry Chaussadent

▶ To cite this version:

Anaïs Grandclerc, Marielle Gueguen Minerbe, Issam Nour, Nadia Dominique, Patrick Dangla, et al.. Construction d'outils opérationnels pour l'évaluation du comportement des matériaux cimentaires en réseau d'assainissement. TSM. Techniques Sciences Méthodes – Génie urbain, génie rural, 2018, 10, pp. 75-87. 10.1051/tsm/201810075 . hal-01950107

HAL Id: hal-01950107 https://hal.science/hal-01950107

Submitted on 22 Jan 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers. L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

1 2	CONSTRUCTION D'OUTILS OPERATIONNELS POUR L'EVALUATION DU COMPORTEMENT DES MATERIAUX CIMENTAIRES EN RESEAU D'ASSAINISSEMENT
3 4	OPERATIONAL TOOLS CONSTRUCTION FOR THE EVALUATION OF CEMENTITOUS MATERIALS BEHAVIOUR IN SEWER NETWORKS
5 6	GRANDCLERC Anaïs ^{1*} , GUEGUEN-MINERBE Marielle ¹ , NOUR Issam ¹ , DOMINIQUE Nadia ¹ , DANGLA Patrick ² , CHAUSSADENT Thierry ¹
7	¹ Université Paris-Est, MAST, CPDM, IFSTTAR, F- 77447 Marne-la-Vallée, France
8 9 10 11	² Université Paris-Est, Laboratoire Navier (UMR 8205), CNRS, École des Ponts ParisTech, F-77455 Marne-La-Vallée, France *anais.grandclerc@ifsttar.fr- 0181668402
12	
13	CATEGORIE DE L'ARTICLE : Recherche appliquée

14 **FORMAT DE L'ARTICLE :** Article scientifique/technique

15 Résumé

16 Différentes dégradations des matériaux cimentaires sont observées dans les réseaux 17 d'assainissement. Certaines de ces dégradations sont par exemple provoquées par la présence de 18 l'hydrogène sulfuré dans la partie aérienne des canalisations. En effet, des microorganismes sulfo-19 oxydants, constituant en partie le biofilm déposé sur la paroi cimentaire de cette partie aérienne de la 20 canalisation, consomment l'hydrogène sulfuré et provoquent l'oxydation de ce gaz en acide sulfurique. 21 Cette production d'acide sulfurique entraine la dissolution de la matrice cimentaire et la formation de 22 produits expansifs tels que le gypse et l'ettringite. Ces mécanismes de biodétérioration conduisent à 23 des travaux de réhabilitation onéreux et des solutions efficaces notamment dans le choix des 24 matériaux sont donc essentielles pour une meilleure gestion des réseaux d'assainissement. Le but de 25 cette étude est de déterminer le comportement dans le temps de différents types de matériaux 26 cimentaires exposés aux conditions d'un réseau d'assainissement. Un test en laboratoire ainsi gu'un 27 modèle sont proposés afin de répondre à cette problématique. Le test en laboratoire reproduit et 28 accélère les mécanismes de biodétérioration. Différents types de matériaux cimentaires (mortiers à 29 base de ciments CEM I, CEM III, CEM V et CAC) sont exposés au test de biodétérioration et leur 30 comportement est étudié à partir de trois principaux critères (l'aspect visuel, la mesure du pH de 31 surface et la mesure d'une perte de masse après un traitement aux ultrasons). Le modèle utilisé en 32 parallèle simule l'attaque par l'acide sulfurique de ces mêmes matériaux. Les résultats expérimentaux 33 obtenus ainsi que le modèle, soulignent fortement la meilleure résistance des ciments d'aluminate de 34 calcium par rapport aux ciments Portland. La principale raison justifiant cette meilleure résistance est 35 la composition minéralogique de ce type de ciment. Ces deux outils opérationnels permettent donc de 36 préconiser l'utilisation de certains de ces matériaux dans les conditions agressives d'un réseau 37 d'assainissement.

39	Mots-clés: Réseaux d	l'assainissement,	Biodétérioration,	Matériaux	cimentaires,	Modélisation,	Essai
40	accéléré						

- 41
- 42
- 43
- 44

45 Abstract

46 Several deteriorations of concrete were detected in sewer environment. Some of these deteriorations 47 are due to hydrogen sulphide presence in the aerial part of sewer pipe. Indeed, some microorganisms 48 (mainly sulfur-oxidizing microorganisms) consume H₂S as nutrients and provoke oxidation of H₂S into 49 sulfuric acid. This sulfuric acid production leads to the cementitious matrix dissolution and expansive 50 products formation (gypsum and ettringite). These mechanisms conduct to expensive work of 51 rehabilitation and more efficient solutions are essential, in particular for the choice of materials, to a 52 better management of wastewater collection systems. The aim of this study is to determine the 53 behaviour of different cementitious materials exposed to sewer pipe conditions over time. A laboratory 54 test and a model were proposed to answer to this request. The laboratory test reproduces and 55 accelerates biodeterioration mechanisms. Different cementitious materials (mortars based on CEM I, 56 CEM III, CEM V, and CAC cements) were exposed to this test and their behavior was studied thanks 57 to three sustainability criteria (visual aspect, surface pH, and weight loss). The better resistance of 58 CAC mortars is strongly highlighted with these sustainability criteria. The model used simulates the 59 sulfuric acid attack of the same cements as in the experimental part. This model also highlights the 60 better resistance of CAC cement and the main reason is the mineralogical composition of this type of 61 cement. Consequently, these two technics lead to preconize a chemical composition adapted to these 62 aggressive conditions.

63 **Keywords:** Sewers, Biodeterioration, Cementitious materials, Modelling, Accelerated test

65 Introduction

66 De nos jours, de nombreuses détériorations des matériaux constitutifs des réseaux d'assainissement

- 67 sont détectées. En France, le budget alloué à la réhabilitation de ces réseaux entraîne une durabilité
- 68 acceptable de 100 ans. Mais compte tenu de la durée de vie des réseaux d'assainissement qui est de
- 69 55 ans, la nécessité de mettre en place des réseaux plus durables est actuellement un réel défi.
- 70 Selon une étude allemande, un réseau d'assainissement est dans 46% des cas réalisé en béton, dans
- 71 38% des cas en pierre, dans 6% des cas en brique, dans 5% des cas en fonte et dans 5% des cas en
- 72 polymère (KAEMPFER et BERNDT, 1999). Dans le cas des réseaux en pierre, ce sont des structures
- 73 anciennes qui sont actuellement réhabilitées par des mortiers. De plus, les réseaux en fonte sont pour
- 74 la plupart recouverts d'une couche sacrificielle en mortier. Ainsi, les matériaux cimentaires sont
- 75 largement répandus dans ce domaine et ces structures subissent d'importantes détériorations.
- Cet article se focalise sur les mécanismes de biodétérioration des matériaux cimentaires en présence d'hydrogène sulfuré gazeux (H₂S (g)), c'est-à-dire dans la partie aérienne des réseaux [*BRONGERS et al., 2001 ; ZHANG et al., 2008*] (*figure 1*). Les eaux usées qui stagnent dans les canalisations contiennent des ions sulfates et des bactéries sulfato-réductrices. Les ions sulfates sont réduits en H₂S aqueux par l'intermédiaire de ces bactéries. L'H₂S aqueux va ensuite diffuser à travers les eaux usées puis s'évaporer dans la partie aérienne du réseau [*BOON, 1995*].
- La production d'H₂S dans la partie aérienne des réseaux d'assainissement, entraîne la sélection de micro-organismes sulfo-oxydants, provoquant l'oxydation de diverses espèces soufrées (issues de l'oxydation de l'H₂S due aux conditions aérobies de cette partie aérienne) en acide sulfurique [*ISLANDER et al., 1991 ; OKABE et al., 2007*]. L'acide sulfurique attaque ensuite le matériau cimentaire, ce qui entraîne la formation de produits expansifs tels que le gypse et l'ettringite [*DAVIS et al., 1999 ; ALEXANDER et FOURIE, 2010*] (*figure 1*). L'acide sulfurique est continuellement produit par l'intermédiaire des microorganismes sulfo-oxydants, et diffuse donc à travers la couche de
- 89 détérioration formée pour attaquer de manière continue le matériau sain sous-jacent [PAVLIK, 1994].



BSR signifie bactéries sulfato-réductrices et SOB signifie bactéries sulfo-oxydantes

Figure 1: Mécanismes de biodétérioration en présence d'H₂S dans une canalisation en béton

91 Une meilleure compréhension des mécanismes de biodétérioration des matériaux cimentaires dans 92 les réseaux d'assainissement doit permettre de prédire le comportement dans le temps de différents 93 matériaux cimentaires et plus particulièrement d'estimer leur durée de vie dans ces conditions, afin de 94 proposer des réseaux d'assainissement plus durables.

95 Une étude a été menée à l'Ifsttar (Institut Français des Sciences et Technologies des Transports, 96 Aménagement et Réseaux) et propose de répondre à l'objectif précédemment énoncé par la mise en 97 place de deux principaux outils. Le premier outil concerne l'établissement d'un essai représentatif et 98 accéléré des mécanismes de biodétérioration qui permet de mettre en évidence rapidement la bonne 99 résistance d'un type de matériau cimentaire par rapport à un autre dans ces conditions sévères. Le 100 deuxième outil porte sur le développement d'un modèle qui permet de simuler l'attaque par l'acide 101 sulfurique de différents matériaux cimentaires, couplant à la fois les réactions chimiques et le transport 102 des espèces (modèle de transport réactif).

103 Ainsi, l'objectif de cet article est de décrire l'essai accéléré qui a été mis en place afin de répondre à 104 ces problématiques et de définir un modèle d'attaque acide. Le comportement dans le temps de 105 différents matériaux cimentaires peut ainsi être déterminé afin de préconiser l'utilisation d'un type de

- 106 matériau cimentaire par rapport à un autre, dans les conditions sévères d'un réseau d'assainissement.
- 107

108 1. Matériels et Méthodes

109 1.1. Choix des matériaux cimentaires

Afin de discriminer la résistance d'un type de matériau cimentaire par rapport à un autre, différents matériaux ont été sélectionnés pour cette étude. Ce choix est basé sur les recommandations d'une norme française [norme FD P18-011]. Cette norme préconise l'utilisation de cinq ciments, dans le cas d'une exposition à des conditions acides : le ciment CEM III, le ciment CEM IV, le ciment CEM V, le ciment d'aluminate de calcium (CAC) et le ciment sursulfaté (CSS). Dans le cadre de cette étude, les

115 ciments choisis sont les ciments CEM I comme témoins de dégradation, CEM III, CEM V et CAC.

Le ciment CEM I est un ciment Portland composé de 95% de clinker, avec un ajout de 5% de gypse. Les ciments CEM III et CEM V sont des ciments Portland composés, où le clinker est substitué par différentes additions. Pour le ciment CEM III, le clinker est substitué par du laitier de haut-fourneau (29% de clinker et 71% de laitier de haut-fourneau) et pour le ciment CEM V, le clinker est substitué par un mélange de laitier de haut-fourneaux et de cendres volantes (56% de clinker, 22% de laitier de haut-fourneaux et 22% de cendres volantes).

Les ciments CAC sont des ciments spéciaux, où le clinker n'est pas présent. C'est un liant hydraulique
issu de la fusion d'un mélange d'aluminium, de silice, d'oxydes de fer et de chaux. Le ciment CAC
choisi présente des composés alumineux avec un taux d'alumine de 50%.

Pour les essais de biodétérioration, des mortiers sont utilisés et leur composition est précisée dans le
 tableau I.

Après la gâchée des différents mortiers, les échantillons sont placés en salle brouillard (20°C et 100% d'humidité relative) pendant 24 heures. Cette cure à 100% d'humidité relative permet d'éviter que l'eau perdue par l'échauffement provoqué par le processus d'hydratation, ne vienne perturber l'hydratation de la couche supérieure des échantillons. Ils sont ensuite démoulés puis isolés de l'extérieur (conservation dans des sacs plastiques étanches) pendant 28 jours, puis jusqu'à leur utilisation. Ces mortiers sont ensuite sciés sous forme de cubes de dimension 2x2x2 cm pour être utilisés dans les essais de biodétérioration.

134 1.2. Protocole de l'essai de biodétérioration mis en place en laboratoire et définition d'un 135 critère de durabilité

136 Dans la littérature, de nombreux essais de biodétérioration en laboratoire ont été proposés. Certains 137 consistent à immerger des matériaux cimentaires dans un milieu microbien [MORI et al., 1991; 138 SCHMIDT et al., 1997; VINCKE et al., 1999; AVIAM et al., 2004; DE BELIE et al., 2004; DE MUYNCK et al., 2009; GUADALUPE et al., 2009; WEI et al., 2010 ; YOUSEFI et al., 2014; JIANG et al., 2014; 139 140 LORS et al., 2017]. D'autres tests consistent à étaler à la surface des matériaux cimentaires choisis 141 des boues activées, directement prélevées dans un bassin d'épuration [PEYRE-LAVIGNE et al., 2015] 142 ou à créer à la surface de ces matériaux un biofilm artificiel [WIKTOR et al., 2009]. Enfin, des essais 143 consistent à pulvériser des microorganismes à la surface des mortiers et à générer une atmosphère 144 représentative des conditions réelles d'un réseau d'assainissement, c'est-à-dire avec un flux continu 145 d'hydrogène sulfuré gazeux dans l'environnement du matériau cimentaire [SAND et al., 1997; 146 EHRICH et al., 1999; HERISSON et al., 2013]. Mais seulement un de ces essais propose à ce jour un 147 facteur d'accélération de 24 par rapport à des essais in-situ réalisés en Allemagne [EHRICH et al., 148 1999]. D'autres essais in-situ [WELLS et al., 2014] ont mis en évidence une forte dépendance des 149 détériorations des matériaux constitutifs des réseaux aux conditions environnementales, et plus 150 particulièrement à la concentration en H₂S, remettant en cause le facteur d'accélération obtenu par 151 EHRICH et al. [1999], qui est uniquement basé sur des réseaux d'assainissement précis (situés en 152 Allemagne).

A partir de ces différents essais de biodétérioration de la littérature, un protocole a été mis en place et des expériences antérieures [GRANDCLERC, 2017] ont permis de montrer la robustesse de cet essai, notamment par la mise en évidence d'une bonne représentativité et d'une accélération des mécanismes de biodétérioration. Les différentes étapes du protocole sont présentées dans les sections suivantes.

158 **1.2.1. Production de l'H₂S gazeux**

159 L'essai de biodétérioration mis en place en laboratoire est réalisé dans une enceinte hermétique 160 (figure 2). De l'H₂S est produit en continu dans l'enceinte grâce à une injection contrôlée via une 161 pompe péristaltique d'une solution de Na2S dans une solution de HCI, placée à l'intérieur de 162 l'enceinte. La réaction chimique entre ces deux solutions provoque la formation d'H₂S aqueux. 163 L'injection d'air en continu dans cette même solution, entraîne l'émanation de l'H₂S gazeux dans 164 l'intégralité de l'enceinte. Une solution d'acétate de zinc est placée à la sortie de l'enceinte, afin de 165 neutraliser l'excès d'H₂S formé par la précipitation du composé ZnS. L'utilisation de cette solution 166 d'acétate de zinc permet d'assurer une sécurité par rapport à la production d'H₂S en enceinte 167 hermétique. La température et l'humidité relative sont respectivement fixées à 30°C et 100%. Un 168 capteur (ODALOG) est placé à l'intérieur de l'enceinte et mesure en continu la concentration en H₂S 169 et la température.

- $170 \qquad \text{Les différents mortiers choisis sont tous prétraités à l'H_2S à une concentration de 100 ppm pendant 2}$
- 171 semaines (sans l'intervention de microorganisme), afin d'atteindre des pH de surface appropriés au
- 172 développement microbien. Après la phase de prétraitement abiotique, la concentration en H₂S est
- 173 fixée à 30 ppm jusqu'à la fin de l'essai.



Figure 2: Schéma de l'enceinte de biodétérioration

174 **1.2.2. Utilisation de la boue activée**

Les différents matériaux cimentaires sont ensuite recouverts d'une boue activée (par étalement simple à l'aide d'un pinceau après centrifugation) directement prélevée dans un bassin d'épuration. Cette boue activée est constituée d'un amas de microorganismes non définis, mais représentatifs de la population microbienne d'un réseau d'assainissement. Les microorganismes contenus dans cette boue sont uniquement caractérisés par la quantité d'acide qu'ils produisent (test d'activité mis en place dans une autre étude [*GRANDCLERC, 2017*]). Les différents mortiers recouverts de boues 181 activées sont ensuite disposés dans l'enceinte de biodétérioration pendant une durée maximale de 6
 182 mois.

183

184 **1.2.3.** Analyses des mortiers

Au cours de l'exposition des mortiers, différentes analyses sont effectuées, afin de caractériser les dégradations de chacun des mortiers et de discriminer un type de matériau cimentaire par rapport à un autre. Dans cet article, les résultats présentés sont focalisés sur les dégradations visuelles obtenues, les pH de surface mesurés, ainsi que sur la définition d'un critère de durabilité. Ce critère de durabilité doit être facilement mesurable et doit permettre de préconiser un matériau cimentaire par rapport à un autre, rapidement et avec précision.

191 Le critère choisi est la mesure de la perte de masse globale des échantillons exposés 6 mois à l'essai 192 de biodétérioration et ayant subi un traitement aux ultrasons. L'utilisation des ultrasons provoque 193 l'arrachement de la couche dégradée formée sur les échantillons de mortiers exposés. La perte de 194 masse globale proposée résulte de l'addition entre la perte de masse obtenue lors de l'exposition à 195 l'essai de biodétérioration pendant 6 mois et celle obtenue lors du traitement aux ultrasons (sonde à 196 ultrasons pendant 1 h avec une fréquence de 20 KHz) (figure 3). Les échantillons sont séchés à 197 chaque étape du protocole (1 semaine à 40°C), afin de s'affranchir de la quantité d'eau présente dans 198 les échantillons. Cette mesure est réalisée sur deux échantillons détériorés par formulation, afin 199 d'assurer la reproductibilité des résultats.



Figure 3: Protocole pour la sonification des échantillons de mortiers soumis à l'essai de biodétérioration

200 **1.3. Choix du modèle de biodétérioration**

Dans la littérature, différents modèles numériques simulant les mécanismes de biodétérioration ou
 l'attaque acide de matériaux cimentaires ont été proposés. L'un de ces modèles, nommé

203 « Wastewater Aerobic/anaerobic Transformations in Sewer » (WATS), simule le procédé biochimique 204 et l'oxydation des sulfides [NIELSEN et al., 2005 ; JENSEN et al., 2009]. Une autre étude propose la 205 simulation de l'attaque par l'acide sulfurique grâce à un modèle basé sur la diffusion-réaction, dans le 206 but de prédire le taux de corrosion des matériaux cimentaires [CHALUPECKY et al., 2012]. Un modèle 207 de transport réactif [HYTEC, VAN DER LEE et al., 2003 ; DE WINDT et DE VILLIERS, 2010] a aussi 208 été mis en place pour simuler l'attaque par différents acides organiques d'un matériau cimentaire. Ce 209 modèle prend en compte les interactions chimiques entre ces différents acides organiques et les 210 hydrates du matériau cimentaire considéré (basé sur des ciments Portland). Un autre modèle a été 211 proposé [YUAN et al., 2013; YUAN et al., 2015] pour simuler l'attaque par l'acide sulfurique d'un 212 matériau cimentaire à base de ciment CEM I. Ce modèle se fonde sur le modèle HYTEC [DE WINDT 213 et De VILLIERS, 2010] et prend en compte la dissolution des principaux hydrates d'un ciment CEM I 214 (portlandite et C-S-H) et la précipitation des produits de détérioration (gypse) formés lors de l'attaque 215 par l'acide sulfurique. Il tient compte des équilibres chimiques associés à des constantes 216 thermodynamiques, ainsi qu'au transport des différentes espèces lors de l'attaque acide.

Le modèle de biodétérioration mis en place dans le cadre de cette étude se base principalement sur le modèle précédemment décrit [*YUAN et al., 2013 ; YUAN et al., 2015*]. Ce modèle de transport réactif modélise l'attaque par l'acide sulfurique de matériaux cimentaires. La version de YUAN et al. [*2013 ; 2015*] était focalisée uniquement sur l'attaque par l'acide sulfurique d'un matériau cimentaire à base de ciment CEM I. La nouvelle version mise en place lors de cette étude a permis l'inclusion de matériaux cimentaires supplémentaires, basés sur les ciments CEM III, CEM V et CAC.

Le modèle de YUAN et al. [2013 ; 2015] repose sur la mise en place du couplage entre le transport et les réactions chimiques des différentes espèces présentes dans le système, avec l'aide du code Bil [DANGLA, 2017]. Ces auteurs ont considéré la diffusion des espèces aqueuses à travers le système poreux saturé, en prenant en compte la dissolution/précipitation des différentes phases cimentaires. Les équations mises en jeu dans ce modèle et gérant le couplage entre les réactions chimiques et la diffusion des espèces aqueuses à travers la porosité du système, sont répertoriées dans des articles antérieures [YUAN et al., 2013 ; YUAN et al., 2015 ; GRANDCLERC et al., 2018].

230 Les matériaux cimentaires simulés sont des pâtes de ciment (la présence de sable n'est pas 231 considérée). Les paramètres retenus pour différencier les matériaux entre eux sont la quantité des 232 principaux hydrates, ainsi que la porosité. Les principaux hydrates pour les matériaux à base de 233 ciments CEM I, CEM III et CEM V sont la portlandite et les C-S-H et pour les matériaux à base de 234 ciment CAC, les composés retenus sont l'hydrogrenat (C₃AH₆) et la gibbsite (AH₃). Le ciment CAC 235 considéré est donc converti, c'est-à-dire qu'il a subi un traitement thermique durant sa cure, menant 236 au phénomène de conversion. Toutes les valeurs sont répertoriées dans le tableau II et sont 237 exprimées en moles par litre de pâte de ciment.

Les quantités de portlandite ont été mesurées expérimentalement par ATG (analyse
 thermogravimétrique). La porosité des matériaux a également été mesurée expérimentalement par la

240 méthode de la porosité à l'eau [NF P18-459, 2010]. La teneur en portlandite diminue, par rapport au 241 ciment CEM I, pour les autres ciments Portland. Cela est dû à la substitution du clinker par du laitier 242 de haut-fourneau pour le ciment CEM III et par du laitier de haut-fourneau combiné avec des cendres 243 volantes pour le ciment CEM V. Mais, les phases anhydres (de laitier par exemple) ou les hydrates 244 issus de ces additions (C-A-S-H notamment) ne sont pas pris en compte dans ce modèle. Pour 245 calculer la quantité de C-S-H, dont le rapport calcium sur silicium est fixé à 1,7, la teneur en calcium, 246 relative à la portlandite et aux C-S-H, est considérée constante pour l'ensemble des matériaux étudiés 247 et est fixée à 6 mol.L-1. La quantité totale de calcium est aussi considérée constante pour les 248 matériaux à base de ciment d'aluminate de calcium. Pour les ciments Portland, des ions aluminium 249 sont présents dans le système à l'état initial, issus des monosulfoaluminate (AFm) dissous, tandis que 250 pour les ciments d'aluminate de calcium l'aluminium est sous forme solide dans la phase cimentaire 251 constitutive de ce type de ciment (hydrogrenat $- C_3AH_6$).

La méthode implémentée pour la décalcification des C-S-H durant l'attaque acide dans la précédente étude [*YUAN et al., 2013 ; YUAN et al., 2015*], est utilisée ici et cette méthode est basée sur la thermodynamique [*DANGLA et al., 2015*]. La dissolution des C-S-H est gouvernée par la diminution du rapport calcium sur silicium. Les C-S-H initiaux considérés dans ce modèle sont sous la forme C_xSH_z avec x égal à 1,7 et z égal à 2,1.

La gibbsite (AH₃) est un hydrate alumineux présent dans le cas des matériaux à base de ciment CAC. Ce composé solide est stable pour un pH de surface du matériau compris entre 4 et 11, suivant la concentration en aluminium [*LAMBERET et al., 2008*]. Or, la surface du matériau cimentaire avant l'attaque acide a un pH aux alentours de 12 dans cette étude. La quantité initiale de gibbsite est donc considérée nulle pour le matériau cimentaire à base de ciment CAC.

Le modèle de transport réactif, défini lors de cette étude, prend en compte les systèmes suivants : CaO-SiO₂-H₂O et CaO-Al₂O₃-SO₃-H₂O. Les ions alcalins sont aussi considérés dans cette nouvelle version du modèle. Les différentes constantes thermodynamiques de dissolution-précipitation pour toutes les phases mises en jeu dans ce système sont issues de la base de données CEMDATA [*CEMDATA14.01, 2014*]. Ces équilibres chimiques ont été détaillés dans une étude antérieure [*GRANDCLERC et al., 2018*].

268 La stabilité de chaque phase solide est décrite par l'égalité entre la constante d'équilibre (K) et le 269 produit d'activité ionique (Q). Le rapport entre ces deux entités représente l'indice de saturation β . Si β 270 est inférieur à 1, les phases solides ne précipitent pas, tandis que si β est supérieur à 1, les phases 271 solides précipitent. Pour chaque phase solide mise en jeu dans ce système, un indice de saturation 272 est défini comme une fonction de β_{CH} , β_{AH3} et a_{H2SO4}. Ces trois principaux paramètres du système sont 273 respectivement l'indice de saturation de la portlandite et de la gibbsite et l'activité de l'acide sulfurique 274 (considérée en première approximation égale à la concentration). Les zones de stabilité des 275 différentes phases solides sont donc définies et sont tracées dans le diagramme de phase présenté 276 dans la figure 4.



Figure 4: Diagramme de phase pour le système CaO-Al₂O₃-SO₃-H₂O

277

278 Dans ce modèle, une loi cinétique simple du premier ordre gouvernée par les réactions d'interface est 279 implémentée pour les dissolutions-précipitations des différentes phases cimentaires. Cette loi 280 cinétique est détaillée dans une étude antérieure [*GRANDCLERC et al., 2018*]. D'autres équations 281 sont aussi implémentées, afin de contrôler l'évolution de la porosité, elle-même générée par l'évolution 282 des volumes des phases solides [*GRANDCLERC et al., 2018*].

Les simulations réalisées sont unidirectionnelles et ont donc pour but de simuler les attaques chimiques des matériaux cimentaires par l'acide sulfurique. La longueur de 2 cm de l'échantillon considéré est discrétisée en 200 éléments (méthode des volumes finis). Pour des raisons de stabilité numérique, la concentration en acide sulfurique est fixée à 10⁻³² mol.L⁻¹ et non à 0, dans la solution contenue dans les pores de la pâte de ciment. Une valeur très faible a été choisie afin d'être cohérent avec le caractère basique du ciment.

289 Dans le modèle utilisé, le flux d'acide sulfurique résultant de l'activité bactérienne n'est pas 290 implémenté, compte tenu essentiellement du manque de données liées à l'activité bactérienne en 291 fonction des conditions environnementales et de la nature du matériau. Le paramètre d'entrée du 292 modèle est donc une concentration en acide sulfurique. L'hypothèse émise à ce sujet est que les 293 microorganismes producteurs d'acide entraînent un maintien de la concentration de la solution d'acide 294 sulfurique en contact avec la pâte de ciment, à une valeur fixe. Ici, la concentration considérée est 295 égale à 10⁻¹ mol.L⁻¹.

Les données d'entrée du modèle sont donc les quantités initiales d'hydrates et la porosité pour chaque type de matériau cimentaire, ainsi que la concentration initiale en acide sulfurique (10⁻¹ mol.L⁻¹). La durée de l'attaque acide simulée est fixée à 1 an. Les données de sortie accessibles à l'issue de cette simulation, sont les évolutions des quantités d'hydrates, de la porosité, du pH global

- du système et des quantités de produits de détérioration formés (ettringite et gypse) lors de l'attaque
 acide, en fonction de la profondeur de la pâte de ciment.
- 302 Pour toutes les simulations, la quantité de calcium dissous par rapport à une quantité de calcium 303 initiale commune entre les différents matériaux cimentaires, est proposée comme indicateur de 304 résistance à l'attaque acide. Dans cette version, aucun modèle d'endommagement provoqué par 305 l'expansion du gypse et de l'ettringite dans la porosité du système n'est implémenté.
- 306

2. Résultats et Discussion

308 2.1. Comportement des différents matériaux cimentaires exposés à l'essai de biodétérioration

309 Le premier indicateur utilisé pour discriminer un matériau cimentaire par rapport à un autre face aux 310 conditions agressives imposées est l'aspect visuel des échantillons (*figure 5*), ainsi que le pH de 311 surface mesuré grâce à du papier pH (*figure 6*).

312 Concernant l'aspect visuel des échantillons (figure 5), pour les mortiers à base de ciment Portland, les 313 dégradations sont détectables à partir de 4 mois pour ceux à base de ciment CEM III, et à partir de 5 314 mois pour ceux à base de ciments CEM I et CEM V. En revanche, bien qu'apparaissant plus tard que 315 pour les mortiers à base de ciment CEM III, les dégradations observées pour les mortiers à base de 316 ciment CEM V après 6 mois d'exposition, paraissent plus importantes que celles observées sur les 317 mortiers à base de ciments CEM I et CEM III. Globalement, quelques différences sont détectées 318 visuellement pour les mortiers à base de ciments CEM I, CEM III et CEM V mais ces mortiers sont 319 considérés dégradés après 6 mois d'exposition à l'essai de biodétérioration. Ce n'est par contre pas le 320 cas des mortiers à base de ciments d'aluminate de calcium, qui n'apparaissent que peu voire pas 321 dégradés après 6 mois d'exposition.

322 Les observations visuelles sont complétées par des mesures de pH de surface des différents 323 matériaux cimentaires (figure 6). Pour les trois mortiers à base de ciments Portland, aucune différence 324 n'est détectée, puisque le pH atteint une valeur identique et inférieure à 3. En revanche, cet indicateur 325 met en évidence un pH de surface égale ou légèrement supérieur à 4, pour les mortiers à base de 326 ciment CAC. Ce pH moins acide, peut justifier en partie les dégradations faibles détectées 327 visuellement pour les mortiers à base de ciment CAC. Des résultats issus de la littérature [LAMBERET 328 et al., 2008; HERISSON et al., 2013] ont précédemment montré un effet tampon provoqué par la 329 présence d'une couche de gel d'alumine (AH₃) en surface, formée lors de l'hydratation des ciments 330 d'aluminate de calcium. De plus, cette couche a potentiellement l'effet d'une barrière physique qui 331 pourrait provoquer un ralentissement de la pénétration de l'acide dans la matrice cimentaire.

L'aspect visuel et le pH de surface sont donc deux indicateurs grossiers qui ne permettent pas de
 différencier avec précision les ciments Portland entre eux, mais qui permettent de mettre fortement en

4 évidence la meilleure résistance des ciments d'aluminate de calcium face aux mécanismes de
 biodétérioration.

336 La mesure de la perte de masse (valeur moyenne sur deux essais) suite à un traitement aux ultrasons 337 pour tous les mortiers exposés 6 mois à l'essai de biodétérioration, permet de confirmer les 338 précédentes observations concernant les mortiers à base de ciment CAC, avec une perte de masse 339 faible atteignant 5,7 % (figure 7). Cet indicateur plus précis permet ensuite de différencier les ciments 340 Portland entre eux. Le mortier exposé à l'essai de biodétérioration, qui subit la perte de masse la plus 341 faible lors de son exposition aux ultrasons est celui à base de ciment CEM I, avec une perte de masse 342 atteignant 13,5% (figure 7). Les mortiers à base de ciment CEM III et CEM V subissent des pertes de 343 masses importantes et plus élevées que celle obtenue pour les mortiers à base de ciment CEM I, 344 respectivement égales à 21,8% et 42,4% (figure 7).

345 La meilleure résistance des mortiers à base de ciment CEM I par rapport aux mortiers à base de 346 ciments Portland composés (CEM III et CEM V) n'a pas été observée dans la littérature lors d'essais 347 in-situ ou en laboratoire [DE BELIE et al., 2004; HERISSON et al., 2017]. En effet, ces deux études 348 montraient une meilleure résistance des mortiers à base de ciment CEM III, par rapport à ceux à base de ciment CEM I. Les résultats obtenus sont donc innovants mais méritent des essais 349 350 supplémentaires afin de confirmer la reproductibilité et d'affirmer ces conclusions. Concernant la 351 meilleure résistance des mortiers à base de ciment CAC par rapport aux mortiers à base de ciments 352 Portland, des études issues de la littérature l'ont précédemment démontrée (GOYNS, 2001; 353 ALEXANDER et al., 2008 ; ALEXANDER AND FOURIE, 2010 ; HERISSON ET AL., 2014 ; 2017).



Figure 5: Aspects visuels des mortiers à base de ciments CEM I, CEM III, CEM V et CAC à chaque échéance, lors d'une exposition de 6 mois à l'essai de biodétérioration.

355



Figure 6: Evolution du pH de surface en fonction du temps d'exposition à l'essai de biodétérioration pour les mortiers de l'étude (à base de ciments CEM I, CEM III, CEM V et CAC).



Figure 7: Pertes de masse globales moyennées sur deux essais, obtenues après l'exposition des échantillons à l'essai de biodétérioration pendant 6 mois et soumis au traitement aux ultrasons (perte en g% se rapportant à des échantillons cubiques 2x2x2 cm)

357 2.2. Simulations de l'attaque par l'acide sulfurique de différents matériaux cimentaires

358 2.2.1. Evolution des quantités des hydrates responsables de la bonne cohésion du matériau

- 359 Les évolutions de la quantité d'hydrogrenat (C₃AH₆) pour les ciments CAC et du rapport C/S des
- 360 C-S-H pour les ciments CEM I, en fonction de la profondeur du matériau attaqué pendant un an par
- 361 l'acide sulfurique, sont proposées dans la figure 8. Ces deux hydrates sont considérés comme
- 362 responsables de la bonne cohésion de chaque pâte de ciment.



Figure 8: Evolution de la quantité d'hydrogrenat (C₃AH₆) pour le ciment CAC et du rapport C/S pour les C-S-H des ciments CEM I, en fonction de la profondeur du matériau, après 1 an d'attaque par l'acide sulfurique à 10⁻¹ mol.L⁻¹.

363 Lors de l'attaque par l'acide sulfurique, l'hydrogrenat ne se dissout que partiellement, tandis que les C-

364 S-H sont complètement décalcifiés. Cela signifie que l'hydrate principal des ciments d'aluminate de

365 calcium (ici converti), est beaucoup plus stable en milieu acide que l'hydrate responsable de la bonne
366 cohésion d'un ciment Portland. La dissolution de l'hydrogrenat uniquement partielle, peut justifier en
367 partie la meilleure résistance des ciments CAC dans des milieux acides, et met en évidence
368 l'importance du rôle de la composition minéralogique de ce type de ciment face à ces conditions.

369 **2.2.2. Estimation de la perte de masse avec le modèle d'attaque acide**

370 Pour chaque ciment de l'étude, la quantité de calcium dissous est calculée puis tracée en fonction du 371 temps (figure 9). Ce paramètre permet d'estimer une perte de masse. Après 1 an d'attaque acide, la 372 quantité de calcium dissous est plus importante pour les ciments CEM I, CEM III et CEM V que pour 373 les ciments CAC. Ce résultat est cohérent avec le précédent, qui mettait en avant la dissolution 374 partielle de l'hydrogrenat par rapport à la décalcification totale des C-S-H et la dissolution totale de la 375 portlandite, lors de l'attaque par l'acide sulfurique. La meilleure résistance des CAC est donc mise en 376 évidence avec le calcul de la quantité de calcium dissous. Peu de différences sont détectées entre les 377 trois ciments Portland. La quantité de calcium dissous obtenue après 1 an d'attaque acide, est 378 légèrement plus importante pour le ciment CEM I que pour les deux autres ciments.

379 La comparaison avec les pertes de masse obtenues pour les échantillons de mortiers exposés 6 mois 380 à l'essai de biodétérioration et ayant subi un traitement aux ultrasons, mettent en évidence des 381 divergences entre les résultats du modèle et les résultats expérimentaux (tableau III). En effet, les 382 pertes de masse obtenues avec le modèle sont bien plus élevées que celles obtenues 383 expérimentalement. Une raison expliquant ces divergences est que la perte de masse du modèle est 384 calculée à partir de la quantité de calcium dissous, ce qui n'est pas identique à une perte de masse 385 mesurée macroscopiquement. Ce que confirme le modèle est la meilleure résistance des ciments 386 d'aluminate de calcium par rapport aux ciments Portland et elle est principalement justifiée ici, par la 387 dissolution uniquement partielle de l'hydrogrenat par rapport à la décalcification totale des C-S-H, ces 388 deux hydrates étant responsables de la bonne cohésion de chaque matériau cimentaire.

Les pertes de masses calculées avec le modèle sont plus élevées pour les ciments CEM I que pour les ciments CEM III et CEM V (*tableau III*), contrairement à ce qui avait été mis en avant dans la partie expérimentale (*figure 7*). Mais, l'inclusion de phases cimentaires supplémentaires pour les ciments CEM III et CEM V (hydrates issus des additions (laitiers de haut-fourneaux et cendres volantes)), permettrait de mieux représenter ce type de ciment, menant à la reconsidération des résultats obtenus avec le modèle concernant les ciments Portland composés (CEM III et CEM V).



Figure 9: Evolution de la quantité de calcium dissous en fonction du temps pour les ciments CEM I, CEM III, CEM V et CAC attaqués pendant 1 an par l'acide sulfurique à 10⁻¹ mol.L⁻¹.

395

396 Conclusions et perspectives

Cette étude a permis de mettre en place un essai représentatif et accéléré des mécanismes de biodétérioration, afin de prédire le comportement dans le temps de différents matériaux cimentaires et de préconiser l'emploi d'un type de ciment par rapport à un autre dans les conditions d'un réseau d'assainissement sur une durée relativement courte (6 mois). Le critère de durabilité choisi (perte de masse après un traitement aux ultrasons) nécessite des confirmations mais semble très prometteur et facile à mettre en place.

403 Les différents résultats expérimentaux ont permis de mettre en avant la meilleure résistance des 404 ciments d'aluminate de calcium par rapport aux ciments Portland (CEM I, CEM III et CEM V). Cette 405 meilleure résistance peut être expliquée expérimentalement par la présence d'une couche d'AH₃, qui 406 semble provoquer un effet tampon à la surface de ces ciments et qui a de plus potentiellement un 407 effet de barrière physique face à la pénétration de l'acide sulfurique produits par les microorganismes. 408 Cette meilleure résistance a aussi été soulignée avec les résultats obtenus grâce au modèle d'attaque 409 acide. En effet, il montre que l'hydrate principal des ciments CAC convertis (hydrogrenat) subit une 410 dissolution beaucoup moins importante en milieu acide, que les hydrates principaux des ciments 411 Portlands (portlandite et C-S-H).

412 A l'issu de cette étude, différentes perspectives peuvent être envisagées. Pour l'essai de 413 biodétérioration, la représentativité des essais doit encore être évaluée, afin de confirmer les résultats 414 obtenus. De plus, une meilleure compréhension focalisée sur le comportement du biofilm vis-à-vis du 415 matériau cimentaire et de l'environnement, est encore à préciser. Pour le modèle mis en place, des 416 améliorations importantes sont encore à considérer. Le premier point à améliorer est l'inclusion d'un

- 417 modèle d'endommagement mécanique provoqué par l'expansion de l'ettringite et du gypse dans la
- 418 porosité des matériaux cimentaires. Le deuxième point est l'inclusion de phases cimentaires
- 419 supplémentaires (hydrates et anhydres issus des additions constituants les ciments CEM III et CEM
- 420 V), afin de mieux tenir compte des ciments Portland composés. Enfin, le troisième point concerne la
- 421 prise en compte de la croissance bactérienne et des relations entre cette croissance et les quantités
- 422 d'acide sulfurique dans le milieu.

423 **Remerciements**

- 424 Ce travail a été réalisé dans le cadre d'un projet FUI, nommé Duranet et a été financé par BpiFrance
- 425 (contrat F1409022M).

426 Bibliographie

441

427 ALEXANDER M. G., GOYNS A., FOURIE C.W (2008): « Experiences with a full-scale experimental 428 sewer made with CAC and other cementitious binders in Virginia, South Africa », In *Proceedings,* 429 *calcium aluminate cements, the centenary conference, IHS BRE Press, Bracknell*, 279-292.

430 ALEXANDER M. G., FOURIE C. (2010): « Performance of sewer pipe concrete mixtures with 431 Portland and calcium aluminate cements subject to mineral and biogenic acid attack », *Materials and* 432 *Structures* 44: 313-330.

AVIAM O., BAR-NES G., ZEIRO Y., SIVAN A (2004): « Accelerated Biodegradation of Cement by
 Sulfur-Oxidizing Bacteria as a Bioassay for Evaluating Immobilization of Low-Level Radioactive Waste
 », Applied and Environmental Microbiology 70 (10): 6031-6036.

BRONGERS M., KOCH G., THOMPSON N. (2001): « Corrosion costs and preventive strategies in
 the United States », Report FHWA-RD-01-156, Federal Highway Administration, Washington, DC.

439 BOON A.G. (1995): « Specificity in sewers: causes, consequences and containments », *Water* 440 *Science Technology;* 31: 237-253.

442 CEMDATA 14.01, 2014, available in the GEM-Selektor, 443 (http://www.epma.ch/plugin/template/empa/*/62204/---/1=1). 444

- 445 CHALUPECKY V., FATIMA T., KRUSCHWITZ J., MUNTEAN A. (2012): CASA-Report 12-01. 446
- DAVIS J.L., NICA D., SHIELDS K., ROBERTS D.J. (1998): « Analysis of concrete from corroded
 sewer pipe », *International Biodeterioration & Biodegradation* 42: 75-84.
- 450 DANGLA P (2017): Bil-2.4, « A modeling platform based on finite volume/element method », doi:
 451 10.5281/zenodo.1039729.
 452
- 453 NF P18-459 (2010): Béton Essai pour béton durci Essai de porosité et de masse volumique.
- 454 DANGLA P., THIERY M., MORANDEAU A. (2015): « Thermodynamic of incongruent solubility of C-S-455 H », *Advances in Cement Research* 27 (10): 601-609.

456 DE BELIE N., MONTENY J., BEELDENS A., VINCKE E., VAN GEMERT D., VERSTRAETE W. 457 (2004): « Experimental research and prediction of the effect of chemical and biogenic sulfuric acid on 458 different types of commercially produced concrete sewer pipes » *Cement and Concrete Research* 34 459 (12): 2223-2236.

- 460 DE MUYNCK W., DE BELIE N., VERSTRAETE W. (2009): « Effectiveness of Admixtures, Surface 461 Treatments and Antimicrobial Compounds against Biogenic Sulfuric Acid Corrosion of Concrete », 462 *Cement and Concrete Composites* 31 (3): 163-170.
- 463 DE WINDT L., DEVILLIERS P. (2010): « Modeling the degradation of Portland cement pastes by 464 biogenic organic acids », *Cement and Concrete Research* 40: 1165-1174.
- 466 EHRICH S., HELARD L., LETOURNEUX R., WILLOCQ J., BOCK E. (1999): « Biogenic and chemical
 467 sulfuric acid corrosion of mortars », *Journal of materials in civil engineering* 11 (4): 340-344.
 468
- 469 FD P18 011, (2009) : « Définition et classification des environnements chimiquement agressifs –
 470 Recommandations pour la formulation des bétons ».
 471
- 472 GOYNS, A. (2001): «Calcium aluminate cement linings for cost-effective sewers », In *International* 473 *conference on calcium aluminate cements*, IOM communications, London, 6317-6319.
 474
- 475 GRANDCLERC A (2017): Compréhension des mécanismes de biodétérioration des matériaux
 476 cimentaires dans les réseaux d'assainissement : Etude expérimentale et Modélisation [thèse],
 477 Doctorat de l'Université Paris-Est, 383 p.
- 478

- GRANDCLERC A., GUEGUEN-MINERBE M., DANGLA P., CHAUSSADENT T. (2018): « Modelling of
 the sulfuric acid attack on different types of cementitious materials », *Cement and Concrete Research*,
 https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.01.014
- 482 GUADALUPE M., BIELEFELT A., HERNANDEZ M., SILVERSTEIN J. (2009): « Biogenic Sulfuric Acid
 483 Attack on Different Types of Commercially Produced Concrete Sewer Pipes », Cement and Concrete
 484 Research 40 (2): 293-301.
- HERISSON J., VAN HULLEBUSCH E., MOLETTA-DENAT M., TAQUET P., CHAUSSADENT T.
 (2013): « Toward an Accelerated Biodeterioration Test to Understand the Behavior of Portland and Calcium Aluminate Cementitious Materials in Sewer Networks », *International Biodeterioration & Biodegradation* 84: 236-243.
- HERISSON J., GUEGUEN-MINERBE M., VAN HULLEBUSCH E., CHAUSSADENT T. (2014): «
 Behaviour of Different Cementitious Material Formulations in Sewer Networks », *Water Science* &
 Technology 69 (7): 1502-1508.
- HERISSON J., GUEGUEN-MINERBE M., VAN HULLEBUSCH E., CHAUSSADENT T. (2017): «
 Influence of the binders on the behavior of mortars exposed to H₂S in sewer networks: a long-term
 durability study », *Materials and Structures 50*: 8.
- 496 ISLANDER R.L., DEVINNY J.S., MANSFELD F., POSTYN A., SHIH H. (1991): « Microbial ecology of 497 crown corrosion in sewers », *Journal of Environmental Engineering* 117: 761-770.
- JAHANI F., DEVINNY J.S., MANSFELD F., ROSEN I.G., SUN Z., WANG C. (2001): « Investigations
 of sulfuric acid corrosion of concrete. II: electrochemical and visual observations », *Journal of environmental engineering* 127 (2001): 580–584.
- 502 JENSEN H.S., NIELSEN A.H., HVITVED-JACOBSEN T., VOLLERSTEN J. (2009): « Modeling of 503 hydrogen sulfide oxidation in concrete corrosion products from sewer pipes » *Water Environment* 504 *Research* 81: 365-373.
- 505 JIANG G., WIGHTMAN E., BOGDAN C. D., YUAN Z., BOND P.L., KELLER J. (2014): « The role of 506 iron in sulfide induced corrosion of sewer concrete » *Water Research* 49: 166 - 174.
- 507 KAEMPFER W., BERNDT M. (1999): « Estimation of service life of concrete pipes in sewer 508 networks», *Durability of Building Materials and Components* (8): 36-45.

509 LAMBERET S., GUINOT D., LEMPEREUR E., TALLEY J., ALT C. (2008): « Fields investigations of 510 high performance calcium aluminate mortar for wastewater applications », *Calcium aluminate* 511 *cements, proceeding of the centenary conference, Avignon, IHS BRE Press.*

LORS C., MIOKONO D.H.E, DAMIDOT D. (2017): « Interaction between *Halothiobacillus neopolitanus* and mortars: Comparison of the biodeterioration between Portland cement and calcium aluminate
 International Biodeterioration & Biodegradation 121: 19-25.

- 515 MORI T., NONAKA M., TAZAKI K., KOGA M., HIKOSAKA Y., NODA S. (1991): « Interactions of 516 nutrients, moisture and pH on microbial corrosion of concrete sewer pipes », *Water Research* 26: 29-517 37.
- 518 NIELSEN A.H., HVITVED-JACOBSEN T., VOLLERSTEN J. (2005): « Kinetics and stoichiometry of 519 sulfide oxidation by sewer biofilms » *Water Research* 39: 4119-4125.
- 520 OKABE S., ODAGIRI M., ITO T., SATOH H. (2007): « Succession of sulfur-oxidizing bacteria in the 521 microbial community on corroding concrete in sewer systems », *Applied and Environmental* 522 *Microbiology* 73: 971-980.
- 523 PAVLIK V. (1994): « Corrosion of hardened cement paste by acetic and nitric acids part I: Calculation 524 of corrosion depth », *Cement and Concrete Research* 24: 551-562.
- 525 PEYRE-LAVIGNE M., BERTRON A., AUER L., HERNANDEZ-RAQUET G., FOUSSARD J.N., 526 ESCADEILLAS G., COCKX A., PAUL E. (2015): « An innovative approach to reproduce the 527 biodeterioration of industrial cementitious products in a sewer environment. Part I: Test design » 528 *Cement and Concrete Research* 73: 246-256.
- 529 SAND W. and BOCK E. (1997): « Biotest system for rapid evaluation of concrete resistance to sulfur-530 oxidizing bacteria » *Materials Performance* 26 (3): 14–17.

SCHMIDT M., HORMANN K., HOFMANN F. (1997): « Stability of concrete against biogenic sulfuric
 acid corrosion, a new method for determination », *In Proceedings of the 10th international congress* on the chemistry of cement, Gothenburg.

- VAN DER LEE G., DE WINDT L., LAGNEAU V., GOBLET P. (2003): « Module-oriented modeling of reactive transport with HYTEC » *Computers & Geosciences* 29: 265-275.
- 536 VINCKE E., VERSTICHEL S., MONTENY J., VERSTRAETE W. (1999): « A new test procedure for 537 biogenic sulfuric acid corrosion of concrete » *Biodegradation* 10 (6): 421–428.
- 538 WEI S., SANCHEZ M., TREJO D., GILLIS C. (2010): « Microbial mediated deterioration of reinforced 539 concrete structures » *International Biodeterioration & Biodegradation* 64 (8): 748-754.
- 540 WELLS P.A.T., MELCHERS R.E. (2014): « Findings of a 4 year study of concrete sewer pipe 541 corrosion », Corrosion&Prevention 22: 1.
- 542 WIKTOR V., LEO F.D., URZI C., GUYONNET R., GROSSEAU P., GARCIA-DIAZ E. (2009):
 543 « Accelerated laboratory test to study fungal biodeterioration of cementitious matrix », *International biodeterioration and biodegradation* 63: 1061-1065.

545 YOUSEFI A., ALLAHVERDI A., HEJAZI P. (2014): « Accelerated Biodegradation of Cured Cement 546 Paste by *Thiobacillus* Species under Simulation Condition » *International Biodeterioration* & 547 *Biodegradation* 86: 317-326.

548 YUAN H., DANGLA P., CHATELLIER P., CHAUSSADENT T. (2013): « Degradation modelling of 549 concrete submitted to sulfuric acid attack » *Cement and Concrete Research* 53: 267-277.

551 YUAN H., DANGLA P., CHATELLIER P., CHAUSSADENT T. (2015): « Degradation modeling of 552 concrete submitted to biogenic acid attack » *Cement and Concrete Research* 70: 29-38.

ZHANG L., DE SCHRYVER P., DE GUSSEME B., DE MUYNCK W., BOON N., VERSTRAETE W.
 (2008): « Chemical and biological technologies for hydrogen sulfide emission control in sewer
 systems: a review », *Water Research* 42: 1-12.

557 Tableaux

Appellation	Type de ciment	Type de granulat	E/C	S/C	% Adjuvants/C
CEM I	CEM I	Sable			
CEM III	CEM III/B	normalisé	0.4	2 35	-
CEM V	CEM V/A	AFNOR	0,1	2,00	
CAC	CALCOAT® RG				0,11%

558

Tableau I: Descriptif de la formulation des mortiers utilisés

559

Cimonts	N _{CH}	Ncsh	N _{C3AH6}	Ν _{ΑΗ3}	Porosité
Ciments	(mol.L ⁻¹)	(mol.L ⁻¹)	(mol.L ⁻¹)	(mol.L ⁻¹)	(%)
CEM I	1,84	2,45	-	-	11
CEM III	1,18	2,83	-	-	14
CEM V	1,19	2,84			11
CAC	-	-	2,00	0,00	10

560Tableau II: Quantités d'hydrates et porosités pour les matériaux cimentaires à base de ciments561CEM I, CEM III, CEM V et CAC.

562

	Pertes de masse	Pertes de masse mesurées	
Ciments	calculées avec le modèle		
	(%)	expérimentalement (%)	
CEM I	36,7	9,9	
CEM III	32,6	19,9	
CEM V	33,7	31,7	
CAC	8,4	5,9	
Tabless III. Dentes de mese			

563 564

565

Tableau III: Pertes de masse calculées avec le modèle à partir de la quantité de calcium dissous pour les ciments CEM I, CEM III, CEM V et CAC après 6 mois d'attaque par l'acide sulfurique à 10⁻¹ mol.L⁻¹, et comparaison avec les pertes de masse obtenues

566expérimentalement après 6 mois d'exposition à l'essai de biodétérioration (traités aux567ultrasons).