

DURABILITÉ DES BÉTONS DANS LES STRUCTURES DES SECTEURS AGRICOLES, AGROALIMENTAIRES ET LA MÉTHANISATION

DURABILITY OF CONCRETE IN AGRICULTURAL, AGROFOOD AND BIOGAS SYSTEM ENVIRONMENTS

Alexandra BERTRON (1)*, Célestine VOEGEL (1,2), Benjamin ERABLE (2), Gilles ESCADEILLAS (1)

(1) Université de Toulouse, UPS, INSA, LMDC (Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions),
135, avenue de Rangueil, F-31 077 Toulouse Cedex 04, France ;

*Auteur correspondant : bertron@insa-toulouse.fr, voegel@insa-toulouse.fr, escadeil@insa-toulouse.fr
(2) Université de Toulouse, INPT, UPS, CNRS, Laboratoire de Génie Chimique, 4 Allée Emile Monso,
31432 Toulouse, France benjamin.erable@ensiacet.fr

1. INTRODUCTION

Les ouvrages agricoles et agroindustriels (bâtiments d'élevage, structures de production, de collecte et traitement des effluents agricoles, ouvrages de méthanisation, ect.) sont majoritairement réalisés en béton car il s'agit d'un matériau économique, étanche, présentant une bonne inertie thermique et permettant de respecter les normes d'hygiène dans ces secteurs.

La durabilité des structures est néanmoins entravée du fait du caractère agressif de ces environnements. Les effluents agricoles et agro-industriels contiennent initialement des matières organiques complexes, qui, sous l'action de microorganismes, sont transformées en métabolites agressifs pour le matériau cimentaire (acides organiques, CO₂, H₂S...). Des dégradations sont engendrées sous l'effet des composantes chimiques et microbiologiques dans les effluents [1]–[4]. Combinées à des actions mécaniques

(circulation des engins dans les ouvrages, nettoyage mécanique), ces phénomènes aboutissent à la perte d'alcalinité, la chute des résistances mécaniques, l'érosion progressive [5], [6] et la perte d'étanchéité du béton, voire la ruine totale de la structure suite à la corrosion des armatures [7]. Les conséquences de ces altérations des structures en béton sont économiques (coût de réparation des structures, coût d'interruption des outils de production pendant les travaux, baisse du rendement du processus de méthanisation du fait des pertes d'étanchéité...), et environnementales (fuites d'effluents polluants).

Si de récentes et pertinentes évolutions dans les prescriptions pour la formulation des bétons dans ces environnements sont à noter [8]–[11], l'environnement normatif reste cependant défaillant. La norme de classification des environnements agressifs pour les bétons classe ces milieux principalement en fonction du pH et l'action des microorganismes n'est pas considérée [9], [10], [12], ce qui est en désaccord avec les résultats des travaux de recherche réalisées sur le sujet au cours de la dernière décennie, que ce soit pour des environnements agricoles [1], [13] ou tout autre milieu chargé en microorganismes [14], [15].

La mise au point de bétons performants pour les secteurs agricoles et agro-industriels – qui est un préalable au développement pérenne de filières en pleine expansion comme la méthanisation – nécessite de comprendre les mécanismes d'altération des bétons dans ces environnements agressifs complexes, multi-composants et variables en composition. L'objet de cette communication est de présenter les travaux de recherche menés au LMDC, et visant à l'exploration des agressions chimiques et biologiques des bétons dans les effluents agro-industriels et au développement de matériaux cimentaires durables. Les travaux ont permis d'identifier les mécanismes d'altération par la composante chimique des effluents - en particulier l'impact des acides organiques produits par les microorganismes, et mettent en évidence l'impact spécifique du biofilm microbien dans la dégradation [12], [13], [16]. Les résultats soulignent la nécessité de faire évoluer la normalisation en termes de classification des milieux agressifs chimiquement et de prendre en compte de l'action des microorganismes dans de tels environnements. L'exposé mettra également en évidence les besoins en termes de recherche sur les prochaines années.

2. MÉCANISMES D'ALTERATION DES BÉTONS DANS LES ENVIRONNEMENTS AGRICOLES ET AGROINDUSTRIELS

À l'état initial, les effluents agro-industriels tels que les lisiers, les mélasses, les jus d'ensilage ou les effluents des installations de méthanisation contiennent, entre autres, de la matière organique plus ou moins complexe (dont des acides organiques) et des microorganismes (bactéries, levures). L'activité de ces microorganismes dégrade la

matière organique et produit des acides organiques à chaîne plus ou moins longue (acétique, lactique, citrique, succinique, oxalique, tartrique etc.) ainsi que des gaz (CO_2 et CH_4). La composition biologique et chimique des effluents est complexe et variable et elle évolue dans le temps. Elle dépend de la nature des effluents, de leurs conditions de conservation, et de différents autres paramètres [16]. En particulier, la concentration en acides est variable et peut atteindre plusieurs millimoles par litres. Le pH de la plupart de ces déchets est compris entre 4 et 8 [4], [16], [17].

Pour comprendre les mécanismes d'altération des matériaux cimentaires dans des environnements aqueux de composition complexe que sont les effluents agroindustriels, la stratégie d'étude a été de découpler les phénomènes chimiques et biologiques et de travailler avec des milieux modèles : acides organiques synthétiques d'une part [16]–[18], [18]–[20] et milieux microbiologiques modèles d'autre part. Les travaux ont ensuite été confrontés à des expériences en milieux réels (lisiers, jus d'ensilage, digestats de méthaniseurs) [1], [4], [21]. Par ailleurs, comme il n'existe pas de méthode d'essai normalisé pour l'étude des performances des matériaux cimentaires en environnement chargé en microorganismes, des protocoles et pilotes expérimentaux ont été développés [4], [13].

2.1. Mécanismes d'altérations par les acides organiques des milieux agroindustriels

2.1.1. Aspects méthodologiques

Une large palette d'acides est présente dans les effluents agricoles et agro-industriels. Les caractéristiques physico-chimiques des acides et des sels ou complexes organo-métalliques qui résultent des réactions entre cations cimentaires et anions des acides sont très diverses [16], [22]. Afin de tendre vers une approche prédictive de l'agressivité de tel ou tel milieu en fonction de sa composition en acide, l'objectif des travaux était d'identifier les liens entre l'agressivité des acides et, d'une part, les propriétés physico-chimiques des acides (pKa , poly-acidité, pH de la solution...), de leurs sels (solubilité, volume molaire...) et, d'autre part, les propriétés de la matrice cimentaire (stabilité des phases, porosité de la matrice...). Les travaux ont été menés, dans un premier temps, sur chaque acide pris séparément [17]–[19], [22]–[26], puis des mélanges d'acides ont été considérés [20], [22], [27]. Un des objectifs était également d'identifier la résistance des liants ordinaires et spéciaux dans ces environnements [25], [27]. Le travail réalisé sur les acides organiques a par ailleurs combiné études expérimentales et modélisation thermodynamique [22]. Les modifications physico-chimiques des matériaux cimentaires exposés aux acides ont été étudiées en utilisant différentes techniques analytiques du liquide et du solide, dont les résultats ont été croisés afin de déterminer les mécanismes d'altération.

2.1.2. Mécanismes et cinétiques de dégradation par les acides organiques

Les cinétiques d'altération varient d'un acide à un autre (The kinetics of cement paste alteration varies greatly from one acid to another (Figure 1). Des expériences d'immersion de pâtes de ciment CEM I dans des acides organiques synthétiques à la même concentration (0.28 M) ont montré que : (i) l'acide le plus agressif était l'acide citrique qui dissout un échantillon de diamètre 25 mm en moins de 4 mois, (ii) l'acide moins agressif parmi ceux testés était l'acide oxalique malgré le pH très faible de la solution (0,85) – contre un pH de 4 pour les autres solutions constituées. Cet exemple montre que le pH n'est pas un paramètre suffisant pour caractériser l'agressivité des milieux acides. La composition en acide (nature des acides et concentrations) doit être considérée dans la perspective de prédire leur agressivité. Rappelons que le pH est cependant le principal critère à considérer selon les normes NF EN 206-1 [9] et FD P 18-011 [10] pour la classification des environnements acides.

Deux groupes d'acides peuvent être distingués : (i) les acides aux sels de calcium solubles (pas de formation de sel durant l'attaque dans des conditions normales de laboratoire, i.e. renouvellement régulier de la solution et/ou ajout d'acide concentré et renouvellement périodique de la solution [28]); (ii) les acides aux sels de calcium légèrement solubles. Dans ce dernier groupe, le sel formé dans les conditions de l'expérience est soit protecteur soit destructeur pour la matrice, en fonction des propriétés des acides et de leurs sels (Figure 1).

Acides aux sels solubles (acides acétique, propionique, butyrique et autres acides gras volatils). Ces acides sont présents dans la plupart des effluents agricoles et agro-alimentaires et dans de nombreux environnements contenant des microorganismes (réseaux d'assainissement, etc.). Les mécanismes d'altération par ces acides ont été décrits par de nombreux auteurs [18], [19], [24], [29], [30]. L'attaque se traduit par la lixiviation du calcium de la matrice et la

formation d'un gel silico-alumineux de porosité élevée [19] et de très faibles caractéristiques mécaniques. La zone d'altération n'est pas dissoute lors de l'attaque. L'agressivité des acides est liée à leur pKa [18] et aux propriétés chimiques et physiques de la matrice [19], [29] et des granulats. L'attaque par les acides aux sels de Ca solubles est similaire à celle induite par des acides forts tels que HCl ou HNO₃ [31]. Notons que ces acides organiques peuvent remplacer avantageusement les acides forts dans des expériences de laboratoire grâce à leur zone tampon (variations de pH limitée pour des quantités d'OH⁻ significatives libérées par la matrice cimentaire dans l'intervalle de pH [pKa-1, pKa + 1]) [28].

Acides aux sels de calcium peu solubles à insolubles (acides oxalique, citrique, succinique, tartrique et malique). Ces acides sont retrouvés dans les effluents agro-alimentaires (effluents vinicoles, vinasses, effluents laitiers) et dans les plantes ou les fruits eux-mêmes. Les acides oxalique et citrique peuvent aussi être excrétés par certains champignons ou lichens et détériorent les matériaux de construction [32]–[35]. L'attaque par ces acides conduit à la formation de sels de Ca [16], [17]. Bien que les propriétés du sel déterminent en grande partie l'intensité de l'attaque, la composition minéralogique de la matrice a également une influence. Deux groupes d'acides peuvent être distingués : ceux dont les sels sont protecteurs pour la matrice et ceux dont les sels aggravent la cinétique de dégradation. Une corrélation entre le volume molaire du sel et la dégradation se produisant sur la matrice a été observée [17]. Le volume molaire de la pâte et la nature des phases au détriment desquelles se forment les sels, sont d'autres paramètres également influents. L'acide citrique, le plus agressif des acides testés, forme du Ca-citrate tétrahydraté lors de la réaction avec la matrice cimentaire. Le volume molaire de ce sel est très élevé (518 cm³/mol) par rapport au volume molaire des phases de C-S-H et Ca(OH)₂ (125 et 33 cm³/mol, respectivement). L'agressivité élevée de l'acide citrique est supposée être

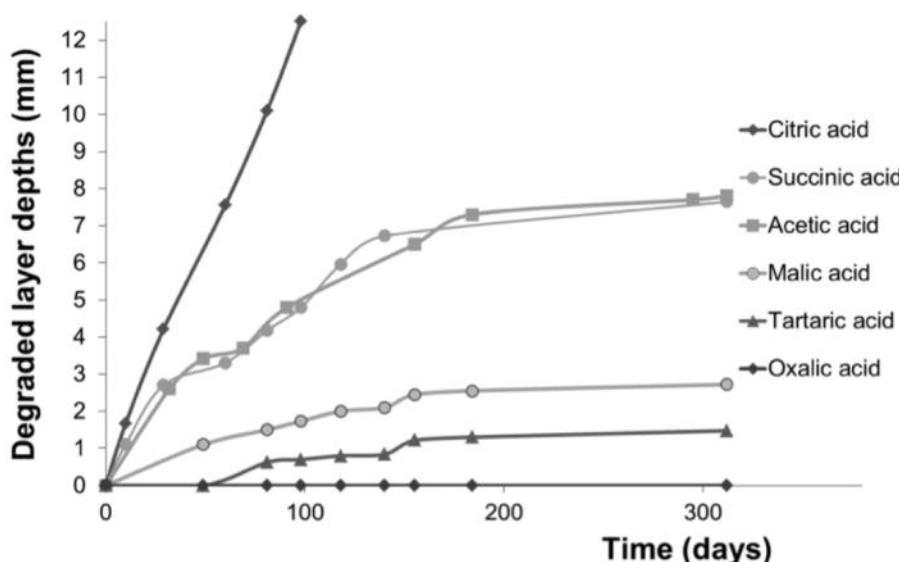
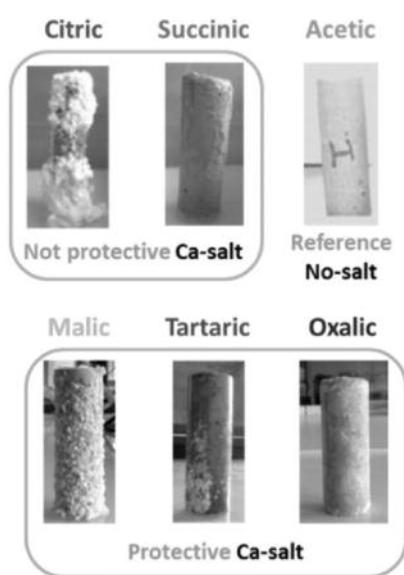


Figure 1. Cinétiques d'altération de différents acides organiques de pâtes de ciment Portland et aspects des échantillons [12], [16]. Toutes les solutions étaient à 0,28 M et à pH 4 (ajusté avec de la soude) excepté l'acide oxalique dont le pH était de 0,85.



également liée à sa tri-acidité : pour une concentration donnée d'acide, trois moles d'ions hydronium sont libérés et participent à l'hydrolyse de la matrice de ciment. L'acide le moins agressif pour les matrices cimentaires à base de liants ordinaires est l'acide oxalique. Dans le cas de l'acide oxalique, la précipitation de l'oxalate de Ca, qui est très peu soluble, protège la matrice. La portlandite Ca(OH)₂ joue, dans ce cas, un rôle sacrificiel lors de l'attaque : les C-S-H sont préservés et la pâte garde son intégrité, même dans la couche altérée extérieure exposée à pH 0,85 [17]. L'effet bénéfique du Ca-oxalate est probablement lié (i) au volume molaire du sel, et (ii) à sa grande stabilité chimique sur un large intervalle de pH et de concentrations d'acides [22]. Par ailleurs l'effet protecteur de l'acide oxalique pour la pierre naturelle est assez largement rapporté dans la littérature [100], [103].

2.1.3. Synthèse des paramètres influençant l'agressivité des acides

Finalement, une classification des paramètres influençant l'agressivité des acides organiques pour les matériaux cimentaires a été entreprise (Figure 2). La phénoménologie de l'attaque des acides organiques est principalement liée à la solubilité du sel d'acide. Lorsque le sel est soluble, les

propriétés chimiques des acides (pKa, polyacidité, ainsi que le pH de la solution par rapport au pKa [18]) et les propriétés de la pâte, ont une influence sur l'agressivité de l'acide [25], [29]. La polyacidité de l'acide peut aussi influencer son agressivité [22], bien qu'aucun polyacide avec un sel de Ca soluble ait été étudié dans la littérature. En outre, il est probable que les phénomènes de complexation ont une incidence sur l'intensité de l'altération de la matrice durcie (par un effet de pompe à cations), mais aucune preuve directe n'a encore été fournie, ni expérimentale [26] ni à partir de la modélisation [36]. Enfin, la composition de la matrice cimentaire et notamment la stabilité chimique des phases calciques ont une influence sur la résistance de la matrice à l'attaque.

Les liants ordinaires avec additions riches en aluminium semblent offrir une bonne résistance à l'attaque, en particulier les laitiers [29], [37], [38]. La stabilité des grains anhydres résiduels peut également influer sur la résistance de la matrice [18], [24], [39]. Dans des conditions très agressives (faible pH, haute teneur en acide), la porosité de la matrice se révèle être un paramètre secondaire de la résistance de la matrice à l'attaque par l'acide acétique [29]. Lorsque les sels sont peu solubles à insolubles, les propriétés des sels influencent grandement leur agressivité.

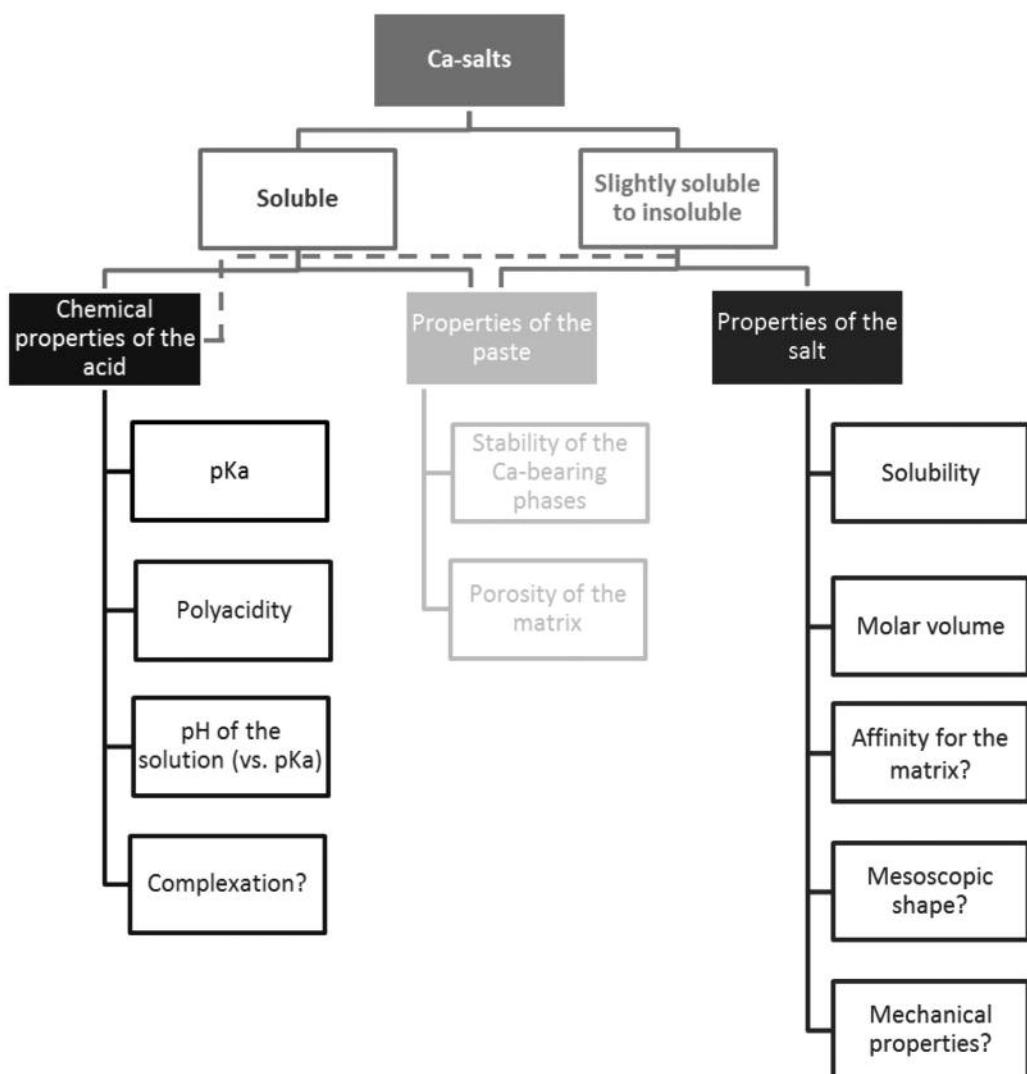


Figure 2. Diagramme synthétique des paramètres influençant l'agressivité des acides organiques vis-à-vis de la matrice cimentaire. La ligne pointillée illustre des paramètres secondaires (voir texte) [12].

Une forte corrélation a été mise en évidence entre le volume molaire du sel – par rapport à la porosité de la matrice, et l’agressivité de l’acide [17]. La solubilité du sel et sa stabilité en fonction du pH influencent également l’intensité des dégradations. Bien qu’ils ne sont pas encore bien appréhendés, d’autres propriétés du sel pourraient influencer l’agressivité de l’acide, comme l’affinité du sel pour la matrice, sa forme mésoscopique (qui conditionnerait sa capacité à couvrir la matrice de ciment et donc la protéger contre de nouvelles dégradations), ou ses propriétés mécaniques.

Les propriétés de la pâte sont également un paramètre important de l’agressivité des acides. Enfin, les propriétés chimiques des acides (pK_a , polyacidité ...) semblent jouer un rôle secondaire dans l’agressivité des acides aux sels de Ca légèrement solubles à insolubles.

3.4. Effet spécifique des bactéries

Les expériences en milieux réels ont montré que considérer les composés chimiques synthétiques seulement n’est pas suffisant lorsque l’on souhaite comprendre les interactions entre les matériaux et le milieu, en particulier lorsque l’activité microbienne est impliquée [1], [15], [40]. Les micro-organismes peuvent en effet avoir des effets spéci-

fiques sur le matériau, par exemple par la formation d’un biofilm à la surface, ce qui peut aggraver les dégradations par rapport à une attaque purement chimique. Identifier l’impact des micro-organismes sur des substrats nécessite des méthodes de laboratoire spécifiques. À l’heure actuelle, il n’y a pas de méthode normalisée pour qualifier les bétons dans les environnements chargés en micro-organismes. Des travaux sont réalisés par différents groupes de recherche du monde entier pour proposer de telles méthodes, qui soient représentatives des différents environnements à simuler. Ces méthodes mettent généralement en œuvre des métabolismes microbiens spécifiques, et visent à simuler des conditions environnementales caractéristiques (aérobiose/anaérobiose, mode d’approvisionnement en eau : immersion, condensation, remontée capillaire, ruissellement, etc.). Différents environnements ont été considérés dans la littérature à ce jour : réseaux d’assainissement (attaque par l’acide sulfurique biogénique [14], [41]–[43]), murs de parement extérieurs exposés à l’humidité (prolifération d’algues ou de champignons à leur surface [44], [45]), etc.

Pour les environnements agricoles, nous avons proposé une méthode d’essai, le test Build-Mat Bio ou test BMB, visant à imiter les conditions chimiques, hydrauliques, et microbiennes qui se développent dans des silos de stoc-

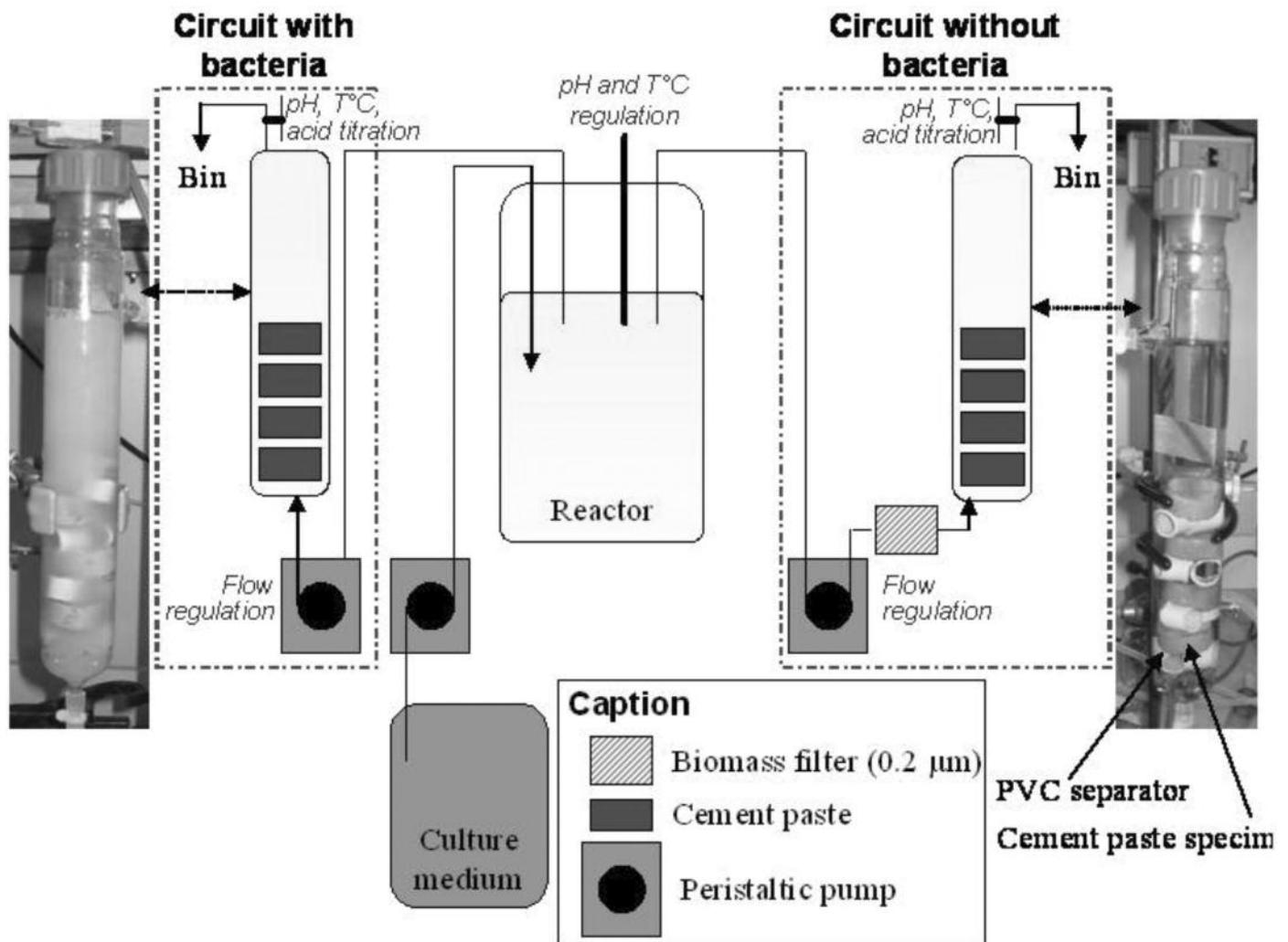


Figure 3. Représentation schématique du Build-Mat Bio-test (test BMB)[13]

kage des effluents et produits agricoles et agro-alimentaires, et à identifier l'impact des micro-organismes dans la dégradation [13] (Figure 3). Le dispositif permet de travailler, soit avec des environnements modèles (souches pures ou mélangées) soit avec des consortiums, dans des conditions biologiques et environnementales contrôlées (température, nutriments, taux, micro-organismes sélectionnés, etc.). Comme il est impossible d'isoler les bactéries de leurs métabolites (acides organiques, CO₂, etc.) car ils sont produits en continu, l'idée était de travailler par différence entre un milieu contenant les bactéries et les métabolites et un autre milieu identique en composition chimique mais dépourvu de bactérie grâce à un filtre à biomasse (Figure 4) [27].

La culture de micro-organismes est découpée de l'exposition aux matrices cimentaires grâce à la mise en œuvre d'une pré-culture dans un bioréacteur à partir duquel les milieux agressifs sont extraits et passent à travers des colonnes contenant des matrices cimentaires. Le système utilise une alimentation dynamique qui empêche l'accumulation des lixiviats de ciments dans les milieux. Dans le cas étudié, le test a été utilisé pour simuler les conditions hydrauliques quasi-statiques représentatives des silos de stockage (lisiers ou ensilages). Cependant, d'autres conditions hydrauliques et biologiques peuvent être simulées dans ce dispositif BMB.

Le dispositif a été utilisé avec *Escherichia coli*, une bactérie facile à cultiver et présente dans de nombreux effluents organiques. Conformément au cahier des charges du dispositif, les caractéristiques chimiques (pH et de la composition des acides) des deux milieux liquides circulant dans

les colonnes de l'essai BMB (avec et sans bactéries) étaient très proches et représentatives d'un lisier, le milieu simulé dans cette étude (pH 8, concentration totale en acides lactique et acétique : 0,12 M). A titre de comparaison, des pâtes de ciment ont été exposées à un milieu synthétique recomposé avec les acides acétique et lactique aux mêmes concentrations et en ajustant le pH à 6 (avec NaOH). L'attaque par les acides synthétiques seuls est apparue sensiblement moins sévère (malgré un pH plus faible) (Figure 4) que celle par les milieux biologiques du BMB test. La profondeur de la couche dégradée était de 0,2 mm après 4 semaines d'exposition. Dans le test BMB, la couche dégradée était deux fois plus profonde en présence de bactéries (1,3 mm) qu'en leur absence (0,65 mm). En outre, les analyses minéralogiques et chimiques ont montré que la couche extérieure des échantillons exposés à des cellules bactériennes avait été décalcifiée et était complètement amorphe tandis que les pâtes de ciment exposées aux métabolites seuls avaient subi une carbonatation très intense et une décalcification seulement partielle. Ces résultats soulignent non seulement l'effet supplémentaire de la respiration bactérienne (par rapport aux seuls constituants acides) mais aussi, et surtout, l'influence de la formation du biofilm à la surface des échantillons, qui intensifie considérablement la dégradation. Ces résultats montrent que de ne considérer seulement la composante chimique des milieux chargés en microorganismes conduit à une sous-estimation de l'intensité et de la cinétique des dégradations. La capacité des bactéries à former des biofilms à la surface des matériaux cimentaires peut être très préjudiciable et ces aspects doivent être pris en compte lors

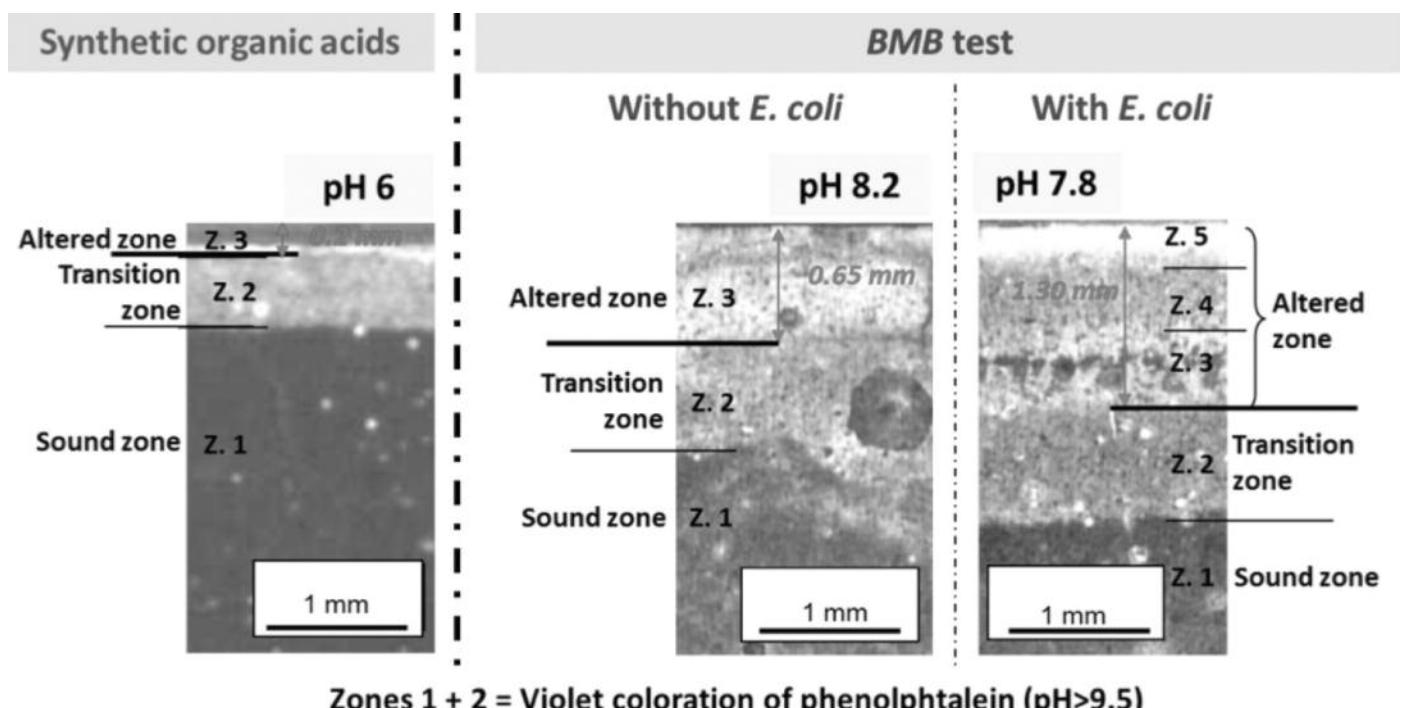


Figure 4. Sections droites d'échantillons de pâte de ciment exposées au test BMB pendant 4 semaines (colonnes avec et sans bactéries) et à des acides organiques synthétiques dans les mêmes conditions hydrauliques. La zone supérieure des images correspondant à la surface de l'échantillon en contact avec les milieux agressifs (de pH indiqué dans les rectangles jaunes) [13].

de l'évaluation de la durabilité des matériaux, produits et structures dans de tels environnements.

3. PERFORMANCES DES LIANTS

La performance des matériaux cimentaires exposés à ces environnements, estimées par les cinétiques d'altération, peut être déterminée, par exemple, par la mesure des profondeurs dégradées et des variations de résistance mécanique et de masse. Le critère de profondeur dégradée devrait être considéré comme le principal indicateur de la résistance du matériau à l'altération car elle traduit le temps pris par le front d'altération pour atteindre les armatures, dans le cas de structures en béton armé (couramment utilisées dans ce type de milieux). Les variations de masse ne doivent être considérées que comme un indicateur secondaire car elles dépendent de la teneur en Ca initiale de la matrice. L'utilisation du critère de pertes de masse au lieu de celui de la profondeur dégradée peut conduire à un classement de performance significativement différent en raison des différents teneurs en Ca des matériaux [25], [28]. Les tests de résistance mécanique doivent également être envisagés avec précaution : la poursuite de l'hydratation dans le cœur non altéré peut biaiser les résultats de l'estimation des vitesses d'altération. En outre, les échantillons soumis aux essais mécaniques doivent être soigneusement préparés (les zones de chargement doivent être protégées de l'attaque chimique). Enfin, l'estimation de la durabilité ne doit pas se baser sur la lixiviation du calcium seulement (mécanismes de dégradation propres à chaque acide) [12]. Idéalement, une combinaison de plusieurs indicateurs de durabilité doit être utilisé. Plusieurs recommandations concernant les méthodes d'essai de matériaux cimentiers exposés à des acides organiques sont émises dans [28].

La plupart des études menées pour évaluer les performances des matériaux cimentaires exposés aux acides organiques ont utilisé l'acide acétique. Sans surprise, les meilleures performances ont été observée pour des matrices à faibles rapports eau/liant, à teneurs réduites en Ca, au profit du Si et Al [19], [24]. Les additions à teneur en Ca réduite et riches en aluminium tels que les laitiers et le métakaolin ont permis une amélioration de la résistance des matériaux [25], [25], [29], [46], [47]. L'allongement des périodes de cure (> 3 mois) améliore considérablement la résistance des phases hydratées [29]. Néanmoins, sans période de cure adaptée, à pH 4 (pH auquel les campagnes expérimentales sont généralement menées), le gain de résistance obtenu par l'utilisation des additions est limité. Les ciments alumineux sont reportés comme les plus résistants dans ces conditions [25], [46]. Les matériaux à activation alcaline pourraient offrir une bonne résistance aux acides organiques [37], [48]–[50], mais plus de données sont nécessaires pour identifier les avantages de tels liants [50]. Peu de données sont par ailleurs disponibles sur la durabilité des matrices cimentaires exposées à des acides organiques avec des sels de Ca légèrement solubles, tels que l'acide citrique ou tartrique [20], [46], ou dans des environnements réels [21].

4. CONCLUSIONS : BESOINS EN RECHERCHE

Les attaques des matériaux cimentaires dans les milieux agro-industriels sont liées, d'une part, à la composante chimique de ces milieux (acides organiques et CO₂, principalement), et, à la composante biologique. Les mécanismes l'altération des bétons par ces deux types de vecteurs agressifs ont été présentés. Concernant l'action des acides organiques sur les matériaux, différents aspects méritent attention dans les futures études. L'influence de certaines propriétés des sels d'acides, telles que l'affinité de la matrice pour le sel, sa forme mésoscopique et ses propriétés mécaniques doivent encore être élucidées. La connaissance des mécanismes d'attaque dans les mélanges d'acides doit également être approfondie pour tendre vers une démarche prédictive de l'agressivité des effluents [20], [22], [27]. La connaissance de l'action combinée des acides et du CO₂ produit par les microorganismes doit également être affinée. La modélisation géochimique des interactions entre acides organiques et matrice cimentaire doit être améliorée. En particulier, l'attaque par les acides organiques créant des sels expansifs qui génèrent des fissures dans la matrice, et à leur tour modifient les propriétés de transfert, doit être modélisée de manière adéquate afin de mieux prédire la durée de vie de produits et structures en béton soumis à des environnements acides. Il a par ailleurs été clairement mis en évidence que le pH ne doit pas être considéré comme le seul indicateur de l'agressivité des milieux acides : la composition en acides doit également être considérée (nature des acides et concentrations). Dans cette perspective, les normes définissant classification des environnements chimiques agressifs au béton devraient être améliorées.

Concernant l'effet spécifique de la composante biologique, il n'y a actuellement aucune méthode d'essai normalisée pour qualifier le béton dans les environnements contenant des microorganismes. Cette lacune doit être comblée dans les prochaines années, notamment sur la base de méthodes d'essai proposées dans la littérature scientifique. Il faut garder à l'esprit que les méthodes d'essai doivent être spécifiques au type d'environnement considéré. En outre, les prescriptions de formulation des bétons dans ces environnements doivent être adaptées pour mieux tenir compte des spécificités des biodéterioration. Par ailleurs, si les mécanismes d'altération des matériaux cimentaires doivent encore être complétées, l'impact des propriétés du matériau (chimique, minéralogique et physique) sur la structuration et l'activité du biofilm doivent être étudiée puisque, dans certains cas, celles-ci semblent jouer un rôle important dans la durabilité des matériaux et des produits [41], [51], [52]. Enfin, si certains liants cimentaires présentent un comportement favorable et prometteur dans ces environnements (ciments alumineux, ciments aux laitiers, etc.), les résultats de la recherche doivent permettre de quantifier ces performances et en expliciter les fondements. C'est l'objectif du comité technique international RILEM TC 253-MCI, récemment créé, de répondre à tous ces questionnements.

REFERENCES

- [1] A. Bertron, M. Coutand, X. Cameleyre, G. Escadeillas, and J. Duchesne, "Attaques chimique et biologique des effluents agricoles et agroalimentaires sur les matériaux cimentaires," *Matér. Tech.*, vol. 93, p. s.111-s.121, Apr. 2006.
- [2] E. Sanchez Espinosa, A. Moragues Terrades, J. Massana Guitart, R. Antón Fuentes, J. Lopez Dominguez, and M. A. Garcimartin Molina, "Strength and porosity evolution of two cement mortar submerged in pig slurry," 2008.
- [3] J. Bensted, "Effect of silage upon hardened cement and concrete," *Il Cem.*, vol. 1, pp. 3–10, 1993.
- [4] C. Voegel, A. Bertron, and B. Erable, "Biological and chemical attack of cement-based materials in on-farm bio-gas plants," in *Proceedings of the International Conference on Durability of Building Materials and Components*, Sao Paulo, 2014.
- [5] N. De Belie, "A Survey on concrete floors in pig houses and their degradation," *J. Agric. Eng. Res.*, vol. 66, no. 3, pp. 151–156, Mar. 1997.
- [6] N. De Belie, M. Richardson, C. R. Braam, B. Svennerstedt, J. J. Lenehan, and B. Sonck, "Durability of Building Materials and Components in the Agricultural Environment: Part I, The agricultural environment and timber structures," *J. Agric. Eng. Res.*, vol. 75, no. 3, pp. 225–241, Mar. 2000.
- [7] J. Johnson, "Déterioration des silos-tours en béton," Ministère de l'Agriculture, de l'Alimentation et des Affaires Rurales Ontario, Fiche Technique 08-058, 2008.
- [8] CIMBETON, SNBPE, and SNBP, "Ouvrages en béton pour l'exploitation agricoles et les aménagements ruraux, Conception, prescription, réalisations," Collection Technique CIMBETON, 2007.
- [9] AFNOR, *NF EN 206-1 - Béton - Partie 1 : spécification, performances, production et conformité*. 2004.
- [10] AFNOR, *Norme FD P18-011 - Béton - Définition et classification des environnements chimiquement agressifs - Recommandations pour la formulation des bétons*. 2009.
- [11] SETRA, DRTF, *Cahier des clauses techniques générales – Fascicule 74 – Construction des réservoirs en béton*. 1998.
- [12] A. Bertron, "Understanding interactions between cementitious materials and microorganisms: a key to sustainable and safe concrete structures in various contexts," *Mater. Struct.*, vol. 47, no. 11, pp. 1787–1806, Nov. 2014.
- [13] C. Magniont, M. Coutand, A. Bertron, X. Cameleyre, C. Lafforgue, S. Beaufort, and G. Escadeillas, "A new test method to assess the bacterial deterioration of cementitious materials," *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, no. 4, pp. 429–438, avril 2011.
- [14] S. Ehrich, L. Helard, R. Letourneau, J. Willocq, and E. Bock, "Biogenic and Chemical Sulfuric Acid Corrosion of Mortars," *J. Mater. Civ. Eng.*, vol. 11, no. 4, pp. 340–344, 1999.
- [15] M. G. Alexander and C. Fourie, "Performance of sewer pipe concrete mixtures with portland and calcium aluminate cements subject to mineral and biogenic acid attack," *Mater. Struct.*, vol. 44, no. 1, pp. 313–330, Jan. 2011.
- [16] A. Bertron and J. Duchesne, "Attack of Cementitious Materials by Organic Acids in Agricultural and Agrofood Effluents," in *Performance of Cement-Based Materials in Aggressive Aqueous Environments*, M. Alexander, A. Bertron, and N. D. Belie, Eds. Springer Netherlands, 2013, pp. 131–173.
- [17] S. Larreur-Cayol, A. Bertron, and G. Escadeillas, "Degradation of cement-based materials by various organic acids in agro-industrial waste-waters," *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, no. 8, pp. 882–892, août 2011.
- [18] A. Bertron, J. Duchesne, and G. Escadeillas, "Attack of cement pastes exposed to organic acids in manure," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 27, no. 9–10, pp. 898–909, Nov. 2005.
- [19] A. Bertron, J. Duchesne, and G. Escadeillas, "Degradation of cement pastes by organic acids," *Mater. Struct.*, vol. 40, no. 3, pp. 341–354, 2007.
- [20] C. Voegel, A. Bertron, B. Erable, and G. Escadeillas, "Chemical treatment with oxalic acid to improve the durability of cement-based materials in acid environments," in *Proceedings of the International Conference on Durability of Building Materials and Components*, Sao Paulo, 2014.
- [21] C. Voegel, A. Bertron, and B. Erable, "Biodeterioration of cement-based material in anaerobic digestion plant," presented at the 14th International Congress on the Chemistry of Cement, Beijing, 2015.
- [22] L. De Windt, A. Bertron, S. Larreur-Cayol, and G. Escadeillas, "Interactions between hydrated cement paste and organic acids: Thermodynamic data and speciation modeling," *Cem. Concr. Res.*, vol. 69, pp. 25–36, Mar. 2015.
- [23] A. Bertron, G. Escadeillas, and J. Duchesne, "Cement pastes alteration by liquid manure organic acids: Chemical and mineralogical characterization," *Cem. Concr. Res.*, vol. 34, no. 10, pp. 1823–1835, 2004.
- [24] A. Bertron, J. Duchesne, and G. Escadeillas, "Accelerated tests of hardened cement pastes alteration by organic acids: analysis of the pH effect," *Cem. Concr. Res.*, vol. 35, no. 1, pp. 155–166, 2005.
- [25] A. Bertron, J. Duchesne, and G. Escadeillas, "Leaching of cement pastes exposed to the action of manure organic acids: comparison of the relative aggressiveness of the different acids..," in *Cement Combinations for Durable Concrete*, Dundee, 2005, pp. 601–611.
- [26] A. Bertron, S. Larreur-Cayol, and T. M. T. Le, "Degradation of cementitious materials by some organic acids found in agroindustrial effluents," presented at the Final Conference of RILEM TC 211-PAE, Toulouse, 2009, vol. 1, pp. 96–107.
- [27] S. Larreur-Cayol, L. De Windt, A. Bertron, and G. Escadeillas, "Deterioration of cementitious materials by organic acids in agricultural effluents: experiments and modelling," in *Proceedings of the 7th International Symposium on Cement Based Materials for a Sustainable Agriculture ; CIGR International Symposium*, Quebec, 2011, pp. 38–46.
- [28] A. Bertron, "Methods for Testing Cementitious Materials Exposed to Organic Acids," in *Performance of Cement-Based Materials in Aggressive Aqueous Environments*, M. Alexander, A. Bertron, and N. D. Belie, Eds. Springer Netherlands, 2013, pp. 355–387.
- [29] O. Oueslati and J. Duchesne, "The effect of SCMs and curing time on resistance of mortars subjected to organic acids," *Cem. Concr. Res.*, vol. 42, no. 1, pp. 205–214, Jan. 2012.
- [30] V. Pavlšk, "Corrosion of hardened cement paste by acetic and nitric acids part II: Formation and chemical composition of the corrosion products layer," *Cem. Concr. Res.*, vol. 24, no. 8, pp. 1495–1508, 1994.
- [31] J. Duchesne and A. Bertron, "Leaching of Cementitious Materials by Pure Water and Strong Acids (HCl and HNO₃)," in *Performance of Cement-Based Materials in Aggressive Aqueous Environments*, M. Alexander, A. Bertron, and N. D. Belie, Eds. Springer Netherlands, 2013, pp. 91–112.

- [32] G. M. Gadd, "Fungal Production of Citric and Oxalic Acid: Importance in Metal Speciation, Physiology and Biogeochemical Processes," in *Advances in Microbial Physiology*, vol. Volume 41, R.K. Poole, Ed. Academic Press, 1999, pp. 47–92.
- [33] H. S. Grewal and K. L. Kalra, "Fungal production of citric acid," *Biotechnol. Adv.*, vol. 13, no. 2, pp. 209–234, 1995.
- [34] M. Monte, "Oxalate film formation on marble specimens caused by fungus," *J. Cult. Herit.*, vol. 4, no. 3, pp. 255–258, juillet 2003.
- [35] M. A. de la Torre, G. Gomez-Alarcon, C. Vizcaino, and M. T. Garcia, "Biochemical mechanisms of stone alteration carried out by filamentous fungi living in monuments," *Biogeochemistry*, vol. 19, no. 3, pp. 129–147, Jan. 1992.
- [36] L. De Windt and P. Devillers, "Modeling the degradation of Portland cement pastes by biogenic organic acids," *Cem. Concr. Res.*, vol. 40, no. 8, pp. 1165–1174, août 2010.
- [37] C. Shi and J. Stegemann, "Acid corrosion resistance of different cementing materials," *Cem. Concr. Res.*, vol. 30, no. 5, pp. 803–808, mai 2000.
- [38] E. Gruyaert, P. Van den Heede, M. Maes, and N. De Belie, "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," *Cem. Concr. Res.*, vol. 42, no. 1, pp. 173–185, Jan. 2012.
- [39] O. Oueslati and J. Duchesne, "Resistance of blended cement pastes subjected to organic acids: Quantification of anhydrous and hydrated phases," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 45, pp. 89–101, Jan. 2014.
- [40] E. Sánchez, A. Moragues, J. Massana, A. Guerrero, and J. Fernandez, "Effect of pig slurry on two cement mortars: Changes in strength, porosity and crystalline phases," *Cem. Concr. Res.*, vol. 39, no. 9, pp. 798–804, Sep. 2009.
- [41] M. Peyre Lavigne, A. Bertron, L. Auer, G. Hernandez-Raquet, J.-N. Foussard, G. Escadeillas, A. Cockx, and E. Paul, "An innovative approach to reproduce the biodeterioration of industrial cementitious products in a sewer environment. Part I: test design," *Cem. Concr. Res.*, vol. Accepted for publication, 2015.
- [42] J. Herisson, M. Guegen-Minerbe, T. Chaussadent, and E. van Hullebusch, "Development of a biogenic corrosion test to deliver durable structures in sewer networks," presented at the International Conference on Calcium Aluminates, Avignon, 2014.
- [43] E. Vincke, S. Verstichel, J. Monteny, and W. Verstraete, "A new test procedure for biogenic sulfuric acid corrosion of concrete," *Biodegradation*, vol. 10, no. 6, pp. 421–428, Nov. 1999.
- [44] T. H. Tran, A. Govin, R. Guyonnet, P. Grosseau, C. Lors, E. Garcia-Diaz, D. Damidot, O. Devès, and B. Ruot, "Influence of the intrinsic characteristics of mortars on biofouling by Klebsormidium flaccidum," *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, vol. 70, pp. 31–39, mai 2012.
- [45] T. H. Tran, A. Govin, R. Guyonnet, P. Grosseau, C. Lors, D. Damidot, O. Devès, and B. Ruot, "Influence of the intrinsic characteristics of mortars on their biofouling by pigmented organisms: Comparison between laboratory and field-scale experiments," *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, vol. 86, Part C, pp. 334–342, Jan. 2014.
- [46] S. Larreur-Cayol, A. Bertron, R. San Nicolas, and G. Escadeillas, "Durability of different binders in synthetic agricultural effluents," in *Proceedings of the 7th International Symposium on Cement Based Materials for a Sustainable Agriculture ; CIGR International Symposium*, Quebec, 2011, pp. 56–66.
- [47] E. Gruyaert, P. Van den Heede, M. Maes, and N. De Belie, "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," *Cem. Concr. Res.*, vol. 42, no. 1, pp. 173–185, Jan. 2012.
- [48] T. Bakharev, J. G. Sanjayan, and Y.-B. Cheng, "Resistance of alkali-activated slag concrete to acid attack," *Cem. Concr. Res.*, vol. 33, no. 10, pp. 1607–1611, Oct. 2003.
- [49] S. A. Bernal, E. D. Rodríguez, R. Mejía de Gutiérrez, and J. L. Provis, "Performance of alkali-activated slag mortars exposed to acids," *J. Sustain. Cem.-Based Mater.*, vol. 1, no. 3, pp. 138–151, 2012.
- [50] S. A. Bernal and J. L. Provis, "Durability of Alkali-Activated Materials: Progress and Perspectives," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 97, no. 4, pp. 997–1008, avril 2014.
- [51] M. Peyre Lavigne, A. Bertron, C. Botanch, L. Auer, G. Hernandez-Raquet, A. Cockx, J.-N. Foussard, G. Escadeillas, and E. Paul, "An innovative approach to reproduce the biodeterioration of industrial cementitious products in a sewer environment. Part II: validation on CAC and BFSC linings," *Cem. Concr. Res.*, vol. Submitted, 2015.
- [52] J. Herisson, E. van Hullebusch, M. Guegen-Minerbe, and T. Chaussadent, "Biogenic corrosion mechanism: study of parameters explaining calcium aluminate cement durability," presented at the International Conference on Calcium Aluminates, Avignon, 2014.