

Rapport 20191108-01

Essai de résistance à l'acide sulfurique biogène du Sika Mono Top[®]-4400 MIC

Pour :
Sika Services AG
Michel Donadio
Tüffenwies 16
8048 Zürich
SUISSE

Réalisé par :
**Fraunhofer Institute for Environmental, Safety,
and Energy Technology UMSICHT**
Osterfelder Strasse 3
46047 Oberhausen
ALLEMAGNE

Dr. Holger Wack
Département Matériaux et Technologie Haute Pression
Téléphone +49 208 8598-1121

Oberhausen, 8 novembre 2019

Sommaire

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Portée du projet | 1 |
| 2 | Description du banc d'essai et du processus d'essai | 2 |
| 3 | Essai d'vieillissement climatique accélérée | 4 |
| 3.1 | Description des échantillons | 4 |
| 3.2 | Calendrier et paramètres | 4 |
| 3.3 | Mesure de la valeur pH | 5 |
| 3.4 | Définition de la variation de la masse | 5 |
| 3.5 | Analyses microbiologique et chimique | 6 |
| 3.6 | Documentation photo | 7 |
| 3.7 | Microscopie numérique 3D | 8 |
| 3.8 | Scan 3D | 9 |
| 4 | Résumé des résultats | 10 |
| 5 | Coordonnées | 11 |
| 6 | Annexe | 12 |

1 Objet du projet

L'objet de ce projet est de réaliser un essai de vieillissement climatique accélérée sur différents cubes de béton afin d'évaluer leur résistance à la corrosion par l'acide sulfurique biogène.

La chambre d'essai utilisée accélère le vieillissement climatique en fournissant aux bactéries des conditions optimales pour proliférer : concentration de H₂S, teneur en nutriments, humidité et température. D'après des expériences menées par l'Université de Duisburg-Essen (Biofilm Centre, Prof. Wolfgang Sand), le facteur d'accélération des échantillons de béton se situe entre 8 et 10. Cela signifie par exemple qu'une période de 6 mois dans la chambre équivaut à une période de 48 à 60 mois dans un système d'égouts en conditions réelles.

La corrosion par l'acide sulfurique biogène (BSA) est une attaque chimique de la surface de différents matériaux tels que le béton, le fer et les polymères. Elle résulte de la production d'acide sulfurique par des bactéries, du genre Thiobacillus et autres. Elle se produit principalement dans les systèmes d'eaux usées, où les composés soufrés sont dégradés par des micro-organismes. Les composés soufrés gazeux sont libérés et s'accumulent dans l'espace de tête. L'oxydation chimique du H₂S en soufre élémentaire et l'oxydation biologique consécutive via le thiosulfate et autres polythionates entraînent une baisse du pH (< 7). Les composés soufrés réduits sont oxydés en acide sulfurique libérant de l'énergie pour la prolifération des thiobacillus (*T. neapolitanus*, *T. intermedia*), ce qui diminue encore le pH. Si le pH est inférieur à 5,5, des *A. thiooxidans* colonisent la surface. Avec un pH compris entre 2,0 et 3,0, cet organisme bénéficiera de conditions de prolifération optimales. Il en résultera une colonisation des surfaces par différents thiobacillus. L'acide sulfurique est produit sous la forme d'un métabolite de ces organismes, provoquant une attaque des matériaux sensibles.

L'essai de vieillissement climatique accélérée a été mené du 18 juillet 2018 au 18 juin 2019.

Des échantillons individuels ont été examinés pour identifier la croissance microbienne. Ces examens ont été effectués en collaboration avec Brill+Partner GmbH, Bremen.

2 Description du banc d'essai et du processus d'essai

Le banc d'essai utilisé pour l'essai de vieillissement climatique accélérée est installé chez, et exploité par Fraunhofer UMSICHT. La Figure 1 présente le banc d'essai et les chambres d'essai connectées. Dans ce projet, la chambre côté droit a été utilisée pour effectuer l'essai d'vieillesse climatique accélérée.

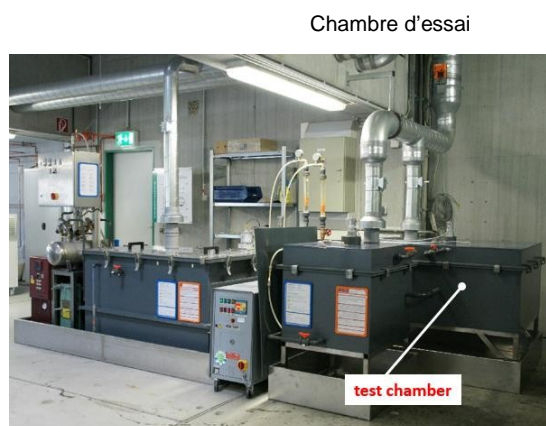


Figure 1 Banc d'essai de Fraunhofer UMSICHT.

Le banc d'essai simule l'attaque de l'acide sulfurique biogène dans un système d'égouts. L'émergence de sulfure d'hydrogène et la corrosion résultante par l'acide sulfurique dans un système d'égouts sont représentées de façon schématique à la figure 2.

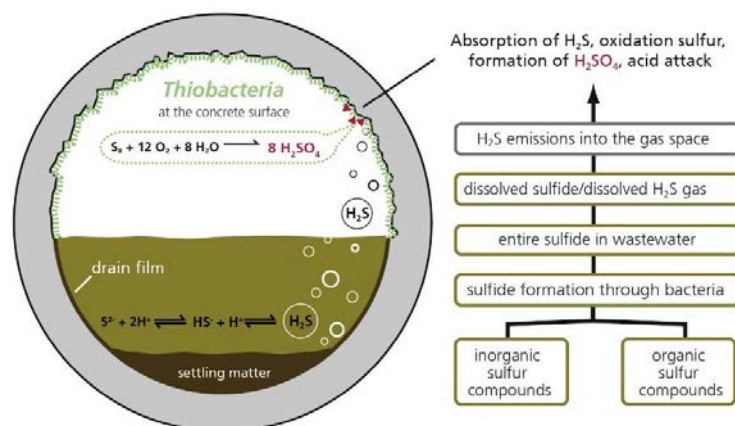


Figure 2 Développement de corrosion par l'acide sulfurique biogène (source : Bock, E., Sand, W., Pohl, A., Bedeutung der Mikroorganismen bei der Korrosion von Abwasserkanälen, TIS Tiefbau – Ingenieurbau – Straßenwesen, Sonderdruck zum 4. Statusseminar «Bauforschung und –technik», 1983, S. 47-49).

LEGENDES SCHÉMA

| | |
|---------------------------------------|---|
| Thiobacillus sur une surface en béton | Absorption de H ₂ S, oxydation avec formation de soufre, formation de H ₂ SO ₄ , attaque acide |
| Biofilm | Émissions de H ₂ S dans l'espace de tête |
| Sédiments | Sulfure dissous/gaz H ₂ S dissous |
| | Sulfure dans les eaux usées |
| | Formation de sulfure par les bactéries |
| | Composés soufrés inorganiques/Composés soufrés organiques |

Pour le vieillissement climatique accélérée, une solution bactérienne, dont la température est contrôlée, est pompée dans le circuit à travers la fosse de la chambre d'essai. Il en résulte une atmosphère saturée en humidité dans la chambre d'essai. Le gaz H₂S est produit dans un réacteur externe, puis expulsé de façon discontinue dans la chambre d'essai par une impulsion de pression utilisant de l'air.

Au début de l'essai, les spécimens ont été placés sous atmosphère gazeuse sur un rack spécial puis humidifiés pendant six jours avec la solution bactérienne de la fosse de la chambre d'essai. Ensuite, un inoculum spécial a été pulvérisé sur le spécimen une fois par semaine pendant six semaines afin de créer un biofilm capable de produire du H₂SO₄ par analogie au processus représenté sur la figure 2.

Le gaz H₂S a été appliqué sur les échantillons dans le compartiment à gaz de la chambre d'essai une fois les échantillons placés dans la chambre. La concentration moyenne de gaz H₂S dans la chambre était de 100 ppm pendant l'essai de vieillissement climatique accélérée.

3 Essai de vieillissement climatique accélérée

3.1 Description des échantillons

Tous les échantillons utilisés lors de l'essai avaient été préparés et livrés par le demandeur. La nomenclature, la taille et la description des échantillons sont répertoriées dans le tableau 1.

| Mélange N° | Forme | Taille [mm] | Description |
|------------|-------|-----------------|---|
| A | Cube | 100 x 100 x 100 | Béton de référence |
| B | Cube | 100 x 100 x 100 | Sika MonoTop-4400 MIC |
| C | Cube | 100 x 100 x 100 | Sika MonoTop-440 MIC + Fibres d'acier |
| D | Cube | 100 x 100 x 100 | Mortier à base de ciment aluminat de calcium + agrégats de silice |
| E | Cube | 100 x 100 x 100 | Béton de référence contenant du laitier broyé + de la fumée de silice |

Tableau 1 Description des échantillons.

3.2 Calendrier et paramètres

Le vieillissement climatique accélérée a été effectuée du 18 juillet 2018 au 13 juin 2019 sur les échantillons de béton fournis, cf. chapitre 3.1. Avant de commencer l'essai, tous les échantillons ont été séchés pendant 14 jours à 50°C dans étuve de séchage à recirculation d'air pour liant, et les poids secs ont été documentés.

La nomenclature des échantillons, leur position dans la chambre, le calendrier et le programme d'échantillonnage ont été documentés (cf. Annexe 1, fichier : 01-Sample-Organisation-pH-FINAL.xlsx).

La solution bactérienne a été chauffée à 30°C avec un contrôle de la température durant l'essai. La concentration moyenne de H₂S était de 100 ppm. L'inoculation des échantillons a été effectuée manuellement à l'aide d'une pompe de pulvérisation et a débuté le 18 juillet 2018. Les échantillons ont été inoculés une fois par semaine pendant six semaines. Précédemment, les échantillons ont été humidifiés pendant six jours au moyen d'une pompe de pulvérisation avec la solution bactérienne de la fosse de la chambre d'essai. Une fois l'inoculation réalisée, les échantillons ont été pulvérisés une fois par semaine avec une solution de nutriments.

L'essai de vieillissement climatique accéléré a été accompagné d'une analyse microbiologique effectuée par Brill+Partner, Bremen, pour confirmer la prolifération bactérienne.

3.3 Mesure de la valeur pH

La mesure du pH a été effectuée manuellement à l'aide d'un pH-mètre de surface (Hanna Instruments, Deutschland GmbH, Type HI 99171). Chaque échantillon a été humidifié par pulvérisation d'une petite quantité d'eau désionisée sur la surface de l'échantillon avant réalisation de la mesure. Immédiatement après, le capteur de pH a été placé sur la surface.

Tous les résultats des mesures ont été documentés :

- Annexe 1, fichier : 01-Sample-Organisation-A-E-pH-FINAL.xlsx

3.4 Définition de la variation de la masse

L'étude macroscopique des spécimens a été effectuée à quatre reprises après 10, 25, 37 et 47 semaines d'exposition. Les spécimens ont été inspectés visuellement (documentation photo) et testés pour définir la variation de la masse et le nombre de cellules microbiennes vivantes de SOB, dont des représentants types de la microflore accompagnante, par exemple bactéries chimioorganotrophes (COT) et champignons. L'essai pour le dénombrement des cellules microbiennes vivantes a été mené après 10 semaines (échantillon n°1) et 47 semaines (échantillon n°4).

Des échantillons de 100 x 100 x 100 mm ont été prélevés de la chambre d'essai et placés dans une boîte en plastique, chacun rempli de tampon de lavage stérile. La définition de la variation de la masse a été effectuée selon la méthode décrite dans la norme DIN 19573 (DIN 19573, Mörtel für Neubau und Sanierung von Entwässerungssystemen außerhalb von Gebäuden, Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2016). La matière détachée a été éliminée à l'aide d'une brosse en laiton et collectée dans une boîte de tampon de lavage stérile pour transférer une quantité représentative de cellules microbiennes dans la solution. Le poids des échantillons humides a été mesuré et les échantillons ont été séchés à 50°C. Avec les mesures de poids, le volume de chaque spécimen a été obtenu à l'état humide à l'aide d'une technique de déplacement d'eau.

Il n'a pas été possible de détecter le poids sec résultant car l'échantillon n'a pas atteint l'équilibre même après 30 jours de séchage. Il a donc été décidé de prendre le poids humide pour obtenir les valeurs de variation de la masse.

Le poids humide des spécimens utilisés lors de l'essai n'ayant pas été défini avant l'essai d'vieillesse climatique accélérée, la procédure suivante a été choisie pour obtenir le poids humide : le poids d'un échantillon de réserve de chaque mélange a été mesuré à la livraison. Les échantillons ont ensuite été stockés dans l'eau pendant 7 jours. L'équilibre a été atteint après cette période. Le poids humide a été mesuré et l'absorption d'eau entre l'état de livraison et l'état humide a été calculée. D'après ces données, le poids humide a été calculé pour chaque spécimen et pris comme référence.

Tous les résultats ont été documentés :

- Annexe 2, fichier : 02-Results-A-E-FINAL.xlsx

3.5 Analyses microbiologique et chimique

Le dénombrement des microorganismes vivants a été réalisé d'après la technique du nombre le plus probable à l'aide de séries de dilutions et de milieux de culture sélectifs normalisés (liquides ou solides). Les milieux ont été incubés à 28°C sur une période maximum de 6 semaines. Outre les analyses microbiologiques, la quantité de soufre élémentaire formée à la surface du béton par auto-oxydation du H₂S a été définie par chromatographie liquide à haute performance (HPLC).

Après une exposition de 10 semaines, la plupart des spécimens testés ont montré un grand nombre de SOB et de FeOX (jusqu'à 10⁸ cellules/cm²), malgré un nombre modéré de bactéries chimioorganotrophes et de champignons. En raison de l'activité métabolique de la microflore produisant de l'acide minéral, le pH à la surface a diminué à des valeurs de 4 minimum. Cette dernière présentait un nombre comparativement réduit de SOB modérément acidophiles (maSOB, plage de pH physiologique 4 à 6,5). Cependant, le nombre total de thiobacillus corrosives présentes sur le spécimen d'essai doit généralement être considéré comme élevé. Malgré le potentiel métabolique correspondant de cette microflore (ex. : oxydation des composés de soufre réduits formant l'acide sulfurique), la quantité de soufre présente sur les surfaces du béton peut être élevée (quantités jusqu'à environ 1,4 mg/cm² maximum). À mesure du test des matériaux (avec des valeurs de pH de plus en plus réduites favorisant les acidophiles forts), les bactéries ont en fait absorbé la majorité de la charge de soufre, mais n'ont pas été en mesure d'éliminer ce substrat de manière quantitative.

L'évolution du nombre de cellules bactériennes sur les cubes de béton semble indiquer un inoculum microbien stable. Dans les 10 premières semaines d'exposition, les bactéries ont proliféré en continu pour atteindre 10⁸ cellules/cm² au maximum, ce qui équivaut à une densité de cellules se produisant dans des parties fortement menacées d'un système d'égout.

Il existe un autre critère pour l'évaluation de la séquence du processus : la formulation du soufre élémentaire. En présence d'oxygène, de métaux catalytiques et d'un pH alcalin, le H₂S subit une auto-oxydation en soufre élémentaire. Cette réaction est rapide et entraîne une accumulation de soufre sur la surface de la plupart des égouts en béton. Par conséquent, dans la plupart des cas, les micro-organismes ne sont pas recouverts de H₂S, mais de soufre élémentaire. En raison de cette auto-oxydation chimique, les concentrations de H₂S ne peuvent pas être corrélées directement avec le processus de corrosion. Les valeurs de H₂S sont des valeurs dynamiques dépendant de la production de H₂S et de l'auto-oxydation de H₂S. Le composé, qu'utilisent les micro-organismes pour la production d'acide sulfurique, est du soufre élémentaire connu pour être chimiquement inerte dans des conditions environnementales données. Seuls les micro-organismes oxydant le soufre (et l'ozone ou d'autres gaz oxydants tels que les NO_x) sont capables de le convertir en acide sulfurique. Aussi, le soufre élémentaire en lui-même ne peut pas mettre en péril le béton puisqu'aucune acidification ne se produit. Le soufre élémentaire, comme expliqué ci-dessus, est inerte et nécessite une activation pour l'absorption et le métabolisme par les micro-organismes. Par conséquent, ce n'est pas la quantité de soufre présente qui est importante mais la capacité à absorber le soufre (par des biosurfactants), à le métaboliser et à excréter l'acide sulfurique du produit final. Aussi, une concentration de H₂S accrue aboutira uniquement à une formation accrue de soufre élémentaire, mais n'aura aucune influence sur le taux de corrosion. Les taux de corrosion des matériaux bétonnés sont définis par la quantité de micro-organismes actifs, les conditions environnementales telles que la température et la réactivité du béton (réaction de neutralisation de l'acide sulfurique avec le liant, généralement le ciment). Chaque fois que du soufre élémentaire libre est détectable, cela indique que la capacité du système

de biocorrosion complet à produire de l'acide sulfurique est à son maximum (limitée par les facteurs expliqués ci-dessus). Cependant, avec une concentration de H₂S limitée, les taux de corrosion diminueront. Au vu des résultats disponibles des analyses du soufre présentés ici, il est raisonnable de supposer que pendant l'essai, la concentration de H₂S a été ajustée, ne limitant pas le processus de dégradation du béton.

Tous les résultats ont été documentés :

- Annexe 2, fichier : 02-Results-A-E-FINAL.xlsx

3.6 Documentation photo

Lors de la période d' vieillissement climatique accélérée, des photos ont été prises en cas de variations visuelles significatives, par exemple création de fissures, pores, etc., et après la définition de la variation de la masse.

Un aperçu des spécimens, avant l'essai et après la définition de la variation de la masse, est représenté à la figure 3.

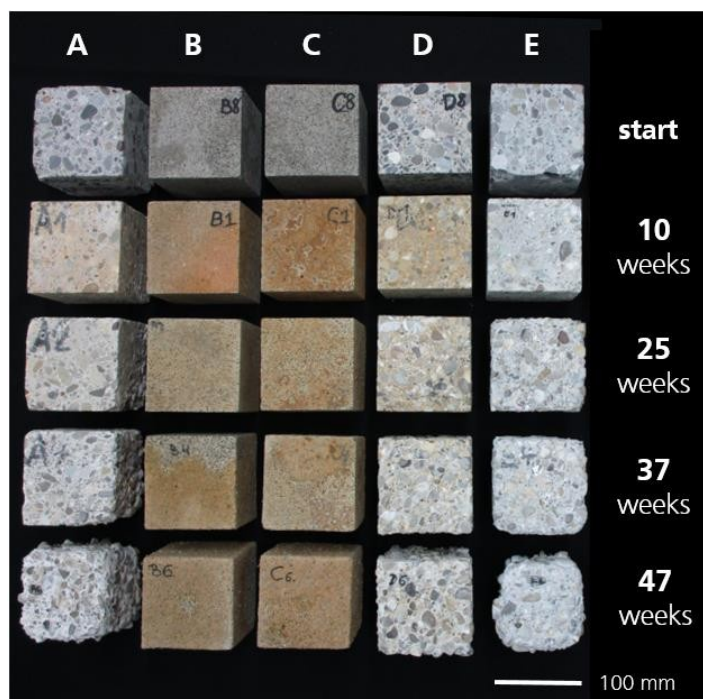


Figure 3 : Aperçu des spécimens, avant l'essai et après 10, 25, 37 et 47 semaines d'exposition (après détermination de la variation de la masse).

Toutes les photos prises après la définition de la variation de la masse ont été synthétisées dans un aperçu. Les versions brutes de toutes les photos ont été répertoriées et synthétisées dans des fichiers .zip* :

- Annexe 3, fichier : 03-Overview-Photo-Documentation-A-E-FINAL.docx
- Annexe 4, fichier : 04-Pictures-Mass-Change-A-E-FINAL.zip

3.7 Microscopie numérique 3D

Des photos de la surface des spécimens ont été prises à l'aide d'un microscope numérique 3D (Keyence Corporation, Type VHX-6000). Des photos ont été prises dans l'état d'origine et après la définition de la variation de la masse. Les photos fournissent des informations sur la topologie 3D de la surface et des mesures de la rugosité de la surface sont possibles. Des mesures de la rugosité de la surface ont été effectuées conformément à la norme DIN EN ISO 25178 (DIN EN ISO 25178, Spécifications géométriques des produits (GPS), Série de normes, Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2016).

Les photos résultantes sont présentées à la figure 4, à titre d'exemple.

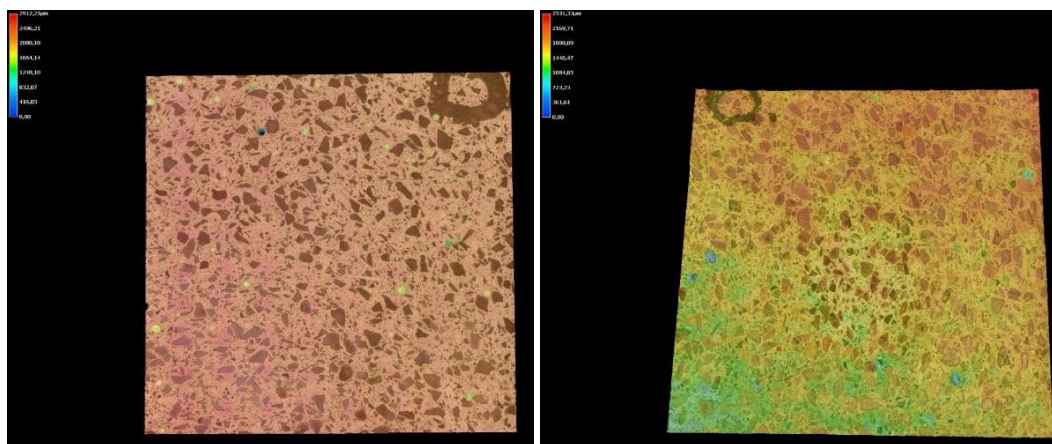


Figure 4 : Photos prises par le microscope 3D. Échantillon B8 à l'état d'origine (gauche) et échantillon B6, 47 semaines d'exposition (droite).

Les valeurs de la hauteur arithmétique moyenne S_a sont répertoriées dans l'aperçu des résultats (cf. Annexe 2).

Toutes les photos sont répertoriées dans des fichiers .zip* :

- Annexe 5, fichier : 05-Pictures-Digital-Microscopy-A-E-FINAL.zip

3.8 Scan 3D

Des photos des spécimens ont été prises à l'aide d'un scanner 3D (Artec Europe, Type Spider). Outre la documentation photo et la microscopie 3D, les photos fournissent une bonne visualisation de la variation des spécimens lors de l'essai d'vieillesse climatique accélérée.

Les photos résultantes sont présentées à la figure 5, à titre d'exemple.

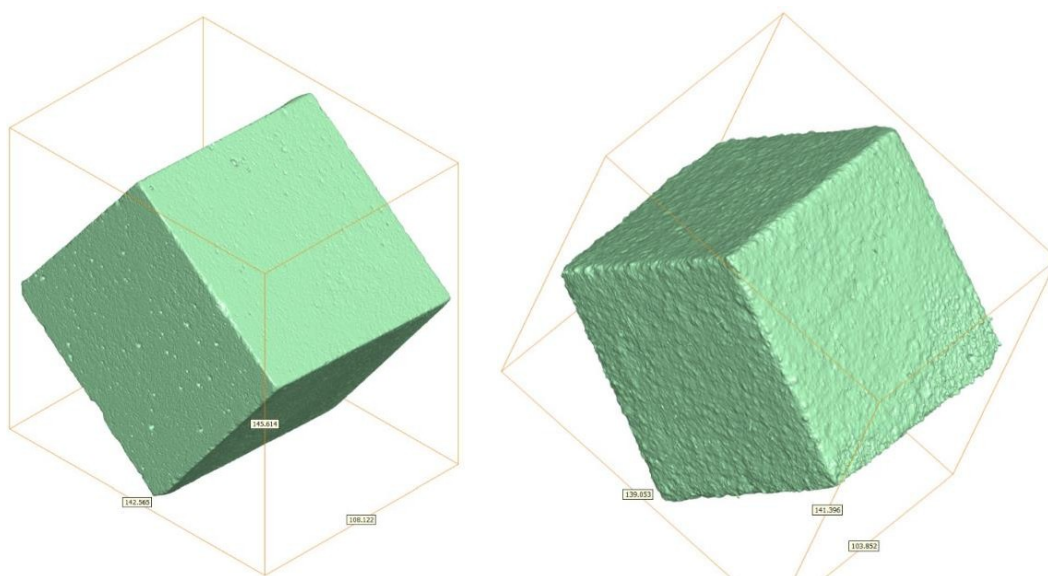


Figure 5 : Photos prises par le microscope 3D. Échantillon B1, 10 semaines d'exposition (gauche) et échantillon B6, 47 semaines d'exposition (droite).

Toutes les photos sont répertoriées dans des fichiers .zip* :

- Annexe 6, fichier : 06-Pictures-3D-Scan-A-E-FINAL.zip

4 Résumé des résultats

Dans le tableau 2 sont résumés les résultats relatifs à la variation de la masse M_C , à la variation de la rugosité de la surface S_C et à la valeur finale du pH obtenue à la fin de l'essai d'vieillesse climatique accélérée (47 semaines). Tous les résultats présentés sont obtenus à l'aide des données de l'échantillon n°7 de chaque essai.

| Mélange N° | M_C [%] | S_C [%] | pH final |
|---------------|--------------|--------------|----------|
| A | -11,8 | 479 | 1,9 |
| B | -6,8 | 42 | 3,0 |
| C | -6,0 | -8 | 2,8 |
| D | -16,7 | 314 | 1,5 |
| E | -35,5 | 1462 | 1.2 |

Tableau 2 : Résumé des résultats. Les données présentent l'échantillon n°7 de chaque essai (après 47 semaines de vieillissement climatique accélérée).

Variation de la masse

La variation de la masse M_C des échantillons est exprimée en % et calculée à l'aide de la masse résultante à la fin de l'essai m_{FinEssai} et le poids de référence m_0 pris avant l'vieillesse climatique accélérée :

$M_C = (m_{\text{FinEssai}} - m_0) \cdot 100^{-1}$ [en %]. Les valeurs négatives correspondent à une perte de masse.

Variation de la rugosité de surface

La variation de la rugosité de surface S_C est exprimée en % et calculée à l'aide de la rugosité de surface résultante à la fin de l'essai $S_{a,\text{FinEssai}}$ et la rugosité de la surface de référence $S_{a,0}$ obtenue avant l'essai.

$S_C = (S_{a,\text{FinEssai}} - S_{a,0}) \cdot 100^{-1}$ [en %]. Les valeurs positives indiquent une augmentation de la rugosité de la surface.

Valeur finale du pH

La valeur finale du pH est la valeur du pH prise à la surface après 47 semaines avant de sortir les échantillons de la chambre.

5 Coordonnées

Sika

Sika Services AG
Tüffenwies 16
8048 Zürich
SUISSE
Michel Donadio
donadio.michel@fr.sika.com

Brill+Partner

Dr. Brill + Partner GmbH
Institut für Hygiene und Mikrobiologie
Norderoog 2
28259 Bremen
ALLEMAGNE
Dr. Tilman Gehrke
tilman.Gehrke@brillhygiene.com

UMSICHT

Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT
Osterfelder Strasse 3
46047 Oberhausen
ALLEMAGNE
Dr. Holger Wack
holger.wack@umsicht.fraunhofer.de

6 Annexe

Toutes les annexes ont été jointes séparément au rapport par partage de fichier à l'aide du cloud de Fraunhofer.

Annexe 1

Fichier : 01-Sample-Organisation-pH-A-E-FINAL.xlsx

Annexe 2

Fichier : 02-Results-A-E-FINAL.xlsx

Annexe 3

Fichier : 03-Overview-Photo-Documentation-A-E-FINAL.docx

Annexe 4

Fichier : 04-Pictures-Mass-Change-A-E-FINAL.zip

Annexe 5

Fichier : 05-Pictures-Digital-Microscopy-A-E-FINAL.zip

Annexe 6

Fichier : 06-Pictures-3D-Scan-A-E-FINAL.zip