

Biodétérioration de différents liants par le milieu liquide de la méthanisation

Marie Giroudon^{1,2},

¹LMDC, Université de Toulouse, UPS, INSA Toulouse, France

²TBI, Université de Toulouse, CNRS, INRA, INSA, Toulouse, France

RESUME Afin de concevoir des structures capables de résister aux conditions agressives de la fraction liquide complexe de la digestion anaérobie, des liants susceptibles de présenter une durabilité accrue dans ce milieu – des pâtes cimentaires à base de ciment au laitier (CEM III) et un géopolymère alcali-activé à base de métakaolin (MKAA) – et des pâtes de ciment Portland ordinaire (CEM I) ont été insérés dans des réacteurs BMP scellés contenant de la brisure de maïs inoculée, pendant 5 cycles de digestion anaérobie (245 jours). Les interactions biogéochimiques locales entre le biodéchet en digestion et les différents matériaux ont été évaluées. Les matériaux cimentaires (CEM I et CEM III) ont subi une biodétérioration microbienne dans ce milieu, sans avoir d'influence négative sur le bioprocédé en termes de pH, de concentration en acides gras volatils et en ammonium et de production de méthane. Le matériau innovant MKAA n'a subi qu'une faible biodétérioration.

Mots-clefs Matériaux cimentaires, géopolymère, digestion anaérobie, biodétérioration, durabilité

I. INTRODUCTION

La digestion anaérobie (ou méthanisation) est un processus biologique transformant les déchets organiques en biogaz par l'action de microorganismes anaérobies. Elle conduit à la production, d'une part, d'un gaz riche en méthane, c'est-à-dire le biogaz, et, d'autre part, de digestat, fertilisant et amendant. Dans le contexte actuel de transition durable vers des énergies renouvelables à faible teneur en carbone et de réduction des émissions de gaz à effet de serre dans l'atmosphère, le développement de la filière est encouragé en Europe et le nombre d'installations industrielles augmente.

A l'échelle industrielle, le bioprocédé de la méthanisation est mis en œuvre dans des digesteurs anaérobies qui sont principalement réalisés en béton car ce matériau est économique, facile à mettre en œuvre, étanche, et présente une bonne inertie thermique. Si la partie supérieure de la structure, en contact avec le biogaz, est souvent protégée de l'agressivité du milieu par des liners (Nathalie Bachmann, 2013), en partie inférieure le béton est en contact direct avec les biodéchets en cours de digestion.

La fraction liquide (partie inférieure) contient une grande variété de métabolites microbiens qui peuvent être agressifs pour la matrice cimentaire (Giroudon et al., 2021; Koenig and Dehn, 2016; Voegel et al., 2019, 2016), en particulier les acides gras volatils (AGV), le CO₂ dissous et les ions NH₄⁺. Ces agents agressifs sont présents dans des proportions variables. De plus, les microorganismes eux-mêmes colonisent la surface du béton sous forme de biofilm et peuvent accentuer localement l'agressivité du milieu (Magniont et al., 2011). Les structures en béton exposées aux biodéchets en digestion anaérobie connaissent donc une détérioration qui pourrait affecter la durabilité des structures et leur pérennité. Les conséquences de cette détérioration sont à la fois économiques et environnementales.

Dans l'optique d'améliorer la durabilité du béton dans ce secteur industriel en pleine expansion, cette étude vise une compréhension encore plus approfondie des interactions biogéochimiques entre les matrices cimentaires et la fraction liquide des biodéchets en digestion anaérobie.

II. MATERIAUX ET METHODES

Après avoir caractérisé la composition chimique de la brisure de maïs en digestion et l'influence du matériau sur le processus de digestion anaérobie (données non présentées ici), les changements chimiques et minéralogiques des liants exposés aux biodéchets dans la digestion anaérobie ont été évalués. Des pâtes de ciment à base de laitier de haut fourneau CEM III/B 42.5N (CEM III), un géopolymère alcali-activé à base de métakaolin (MKAA) susceptibles de présenter une durabilité accrue dans ce milieu, et des pâtes de ciment Portland ordinaire CEM I 52.5R (CEM I) ont été immergés pendant 245 jours dans des réacteurs étanches *biochemical methane potential* (BMP) (Holliger et al., 2016) dans de la brisure de maïs inoculée, à 35 °C. Un rapport solide/liquide élevé (surface de l'échantillon de matériau/volume de liquide) a été utilisé, afin de reproduire les conditions locales se produisant à proximité des parois en béton du digesteur.

A. Liants

Les pâtes de ciment (CEM I, CEM III) ont été coulées avec un rapport eau/liant de 0,30. Le géopolymère MKAA a été réalisé selon la procédure de Pouhet (2015) en utilisant du métakaolin, du silicate de sodium liquide (rapport molaire $\frac{SiO_2}{Na_2O} = 1.7$) et de l'eau. Les éprouvettes de pâte ont été mélangées selon la norme française NF EN 196-1 (AFNOR, 2016) et coulées dans des moules cylindriques de 75 mm de hauteur et 25 mm de diamètre. Ils ont été curés dans des sacs en plastique fermés hermétiquement et ont ensuite été exposés au biodéchet en digestion (Giroudon et al., 2021).

B. Immersion des pâtes de ciment dans les bioréacteurs BMP

Le protocole d'immersion consistait à immerger les échantillons de pâte de ciment dans des réacteurs BMP étanches (Holliger et al., 2016) contenant 80 mL d'inoculum microbien et de la brisure de maïs. Pour chaque type de matériau, l'expérience a été réalisée en duplicat avec deux réacteurs BMP contenant chacun un échantillon. Le protocole détaillé est présenté dans Giroudon et al. (2021) (§2.1).

La masse de brisure de maïs ajoutée a augmenté avec les cycles afin d'augmenter l'agressivité du milieu avec le temps. Chaque cycle de méthanisation était considéré comme terminé lorsque la production de gaz dans les réacteurs BMP s'arrêtait.

D. Analyses des modifications des matériaux cimentaires

Les matériaux ont été retirés des réacteurs BMP après le 3^{ème} cycle (moyen terme) et le 5^{ème} cycle (fin de l'expérience). Seuls les résultats en fin d'expérience seront présentés ici. Des tranches ont été sciées avec une scie diamantée et utilisées pour analyser les changements minéralogiques et chimiques suite à l'exposition au biodéchets en digestion. La dégradation minéralogique en profondeur a été évaluée par diffraction des rayons X (DRX) (Bruker Avance, cathode Co, 40 kV, 40 nA) en analysant et en abrasant successivement la face plane de la tranche jusqu'à atteindre le cœur du matériau (composition minéralogique initiale) (Bertron et al., 2005). La composition chimique a été caractérisée par microsonde électronique (EPMA) (Cameca XFive, 15 kV, 20 nA) sur des sections polies : des séries d'analyses chimiques ponctuelles (Ca, Si, Al, Fe, Mg, P et S) ont été réalisées depuis la surface en contact avec la fraction liquide jusqu'au cœur de l'échantillon, en évitant les grains anhydres. Les graphiques présentés sont la combinaison de deux profils chimiques (un profil chimique étant constitué d'une série d'analyses chimiques ponctuelles, de la surface en contact avec les biodéchets jusqu'au cœur sain) en pourcentage massique d'oxydes d'un même échantillon et lissés sur 3 points pour une meilleure lisibilité (Bertron et al., 2009).

III. RESUME DES CONDITIONS (BIO)CHIMIQUES AGRESSIVES DANS LA BRISURE DE MAÏS EN DIGESTION ANAEROBIE

Le TABLEAU 1 présente la synthèse des conditions agressives identifiées lors de la digestion de la brisure de maïs, en présence des matériaux de l'étude.

TABLEAU 1. Synthèse des conditions agressives identifiées lors de la digestion de la brisure de maïs, en présence des matériaux de l'étude

pH	6,5 – 7,8 (pH _{min} = 6)
[AGV]_{max} (mg.L⁻¹)	3700
[CO₂ dissous] (mg.L⁻¹)	Environ 1000
TAC_{min} (mé.L⁻¹)	12
[NH₄⁺]_{max} (mg.L⁻¹)	330
[PO₄³⁻]_{max} (mg.L⁻¹)	40
Microorganismes	Dans le milieu liquide et en surface des échantillons sous forme de biofilm

IV. RESULTATS – MODIFICATIONS CHIMIQUES ET MINERALOGIQUES

A. Pâtes de CEM I et CEM III

La FIGURE 1 et la FIGURE 2 présentent respectivement les modifications microstructurales (MEB), chimiques (EPMA) et minéralogiques (DRX) de la pâte de CEM I et de la pâte de CEM III à la fin de l'expérience. Une zonation a été établie sur la base des modifications chimiques de l'échantillon.

Afin d'être cohérent entre les différents échantillons de CEM I et CEM III qui présentent des mécanismes similaires mais avec des intensités différentes, des lettres (A à E) ont été utilisées pour établir la zonation.

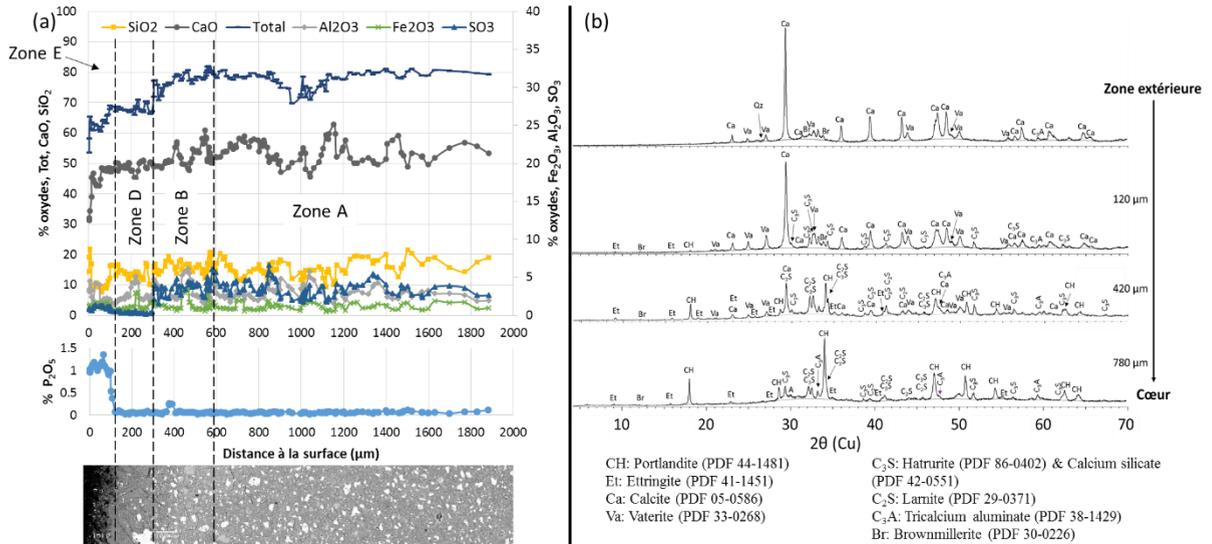


FIGURE 1. (a) Profils de composition chimique en fonction de la distance à la surface (EPMA) et observation MEB de la section polie en mode BSE & (b) analyses minéralogiques en fonction de la profondeur de la pâte de CEM I

Pour les deux matériaux, la zone A correspond à la zone saine, avec une composition chimique et minéralogique habituellement rencontrée pour des pâtes de CEM I et CEM III respectivement. Elle apparaît à partir d'environ 600 μm de profondeur pour le CEM I, et 1200 μm pour le CEM III.

La zone B, d'environ 280 μm pour le CEM I et de plus de 600 μm pour le CEM III, est marquée par la diminution de la teneur totale en oxydes, associée à la décalcification progressive des pâtes de ciment. Cette zone est le siège de la précipitation de calcite et vaterite (en faible proportion) pour le CEM I. Pour le CEM III, d'un point de vue minéralogique, seules quelques différences d'intensité des pics ont été observées entre le cœur sain et cette zone. La microstructure de cette zone ne semble pas différente de la pâte saine.

La zone C n'apparaît que sur la pâte de CEM III. Sur une profondeur de 290 μm, la teneur en calcium augmente de 26 % à 38 % alors que la teneur en SO₃ diminue de 4 % à 1 %. Relativement, la teneur en silicium diminue. Les grandes variations de la composition chimique ainsi que la composition minéralogique indiquent que cette zone est le siège de phénomènes de dissolution/précipitation. La microstructure du matériau ne semble pas significativement modifiée même si des zones de densité moindres sont observées.

La zone D est une zone intermédiaire d'environ 150 μm, où les teneurs en CaO, SiO₂ et Al₂O₃ varient peu, ainsi que la teneur totale en oxydes. En revanche, il n'y a presque plus de SO₃ dans cette zone, et on observe un enrichissement en P₂O₅ de 0 % à 0,7 % pour la pâte de CEM III. Cette zone présente une densité plus faible que la pâte saine, avec une dissolution des grains anhydres. La portlandite y est totalement dissoute au profit des carbonates de calcium calcite et vaterite.

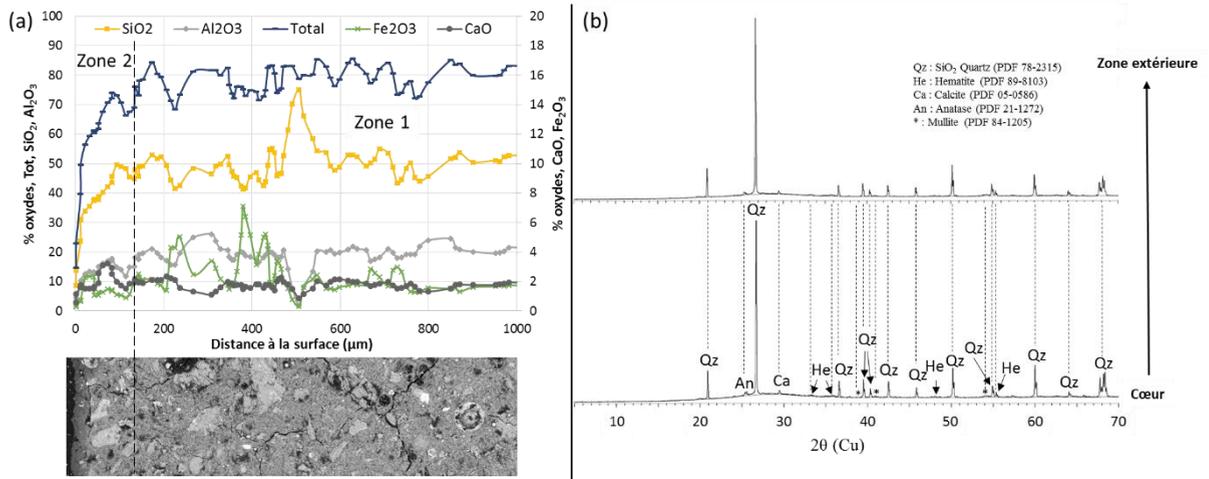


FIGURE 3. (a) Profils de composition chimique en fonction de la distance à la surface (EPMA) et observation MEB de la section polie en mode BSE & (b) analyses minéralogiques en fonction de la profondeur de la pâte de MKAA

V. DISCUSSION

A. Pâtes de CEM I et CEM III

Les pâtes de CEM I et CEM III ont toutes deux montré des mécanismes de dégradation correspondants à une combinaison de lixiviation et de carbonatation, avec un enrichissement en phosphore dans la zone extérieure comme cela a déjà été identifié dans plusieurs études (Bertron et al., 2017; Voegel et al., 2019, 2016).

Des modifications chimiques particulières ont été observées sur la pâte de CEM III en fin d'expérience. Au contraire de ce qui a été observé dans l'étude de Koenig et Dehn (2016) où l'utilisation de liants à faible teneur en clinker dans la phase liquide d'un digesteur à échelle pilote a engendré une réduction des profondeurs dégradées, la profondeur dégradée du CEM III après 5 cycles était deux fois plus grande que celle du CEM I.

La pâte de CEM I a montré des mécanismes similaires à ceux rencontrés pour une attaque acide, avec une décalcification et une dissolution graduelle des phases minéralogiques initiales (Bertron, 2004). Cependant, malgré la forte concentration en AGV, il apparaît que la carbonatation a joué un rôle important dans les modifications minéralogiques et chimiques de la pâte : des carbonates de calcium ont été détectés dans les zones extérieures, et la profondeur dégradée n'a pas augmenté avec la progression de l'expérience, ce qui pourrait être expliqué par les propriétés de colmatage de la porosité des carbonates de calcium (Baroghel-Bouny et al., 2008; Shah et al., 2018), ralentissant la pénétration des agents agressifs.

Des mécanismes de carbonatation ont aussi été identifiés sur la pâte de CEM III, pourtant, la profondeur dégradée a tout de même significativement augmenté dans le temps.

La portlandite est un constituant abondant des pâtes de ciment Portland et est le produit d'hydratation qui réagit le plus facilement avec le dioxyde de carbone (Galan et al., 2015; Thierry et

al., 2007). Sa carbonatation entraîne la précipitation de carbonates de calcium dans le réseau poreux, diminuant le volume de pores total et décalant la courbe de distribution de la taille des pores vers un diamètre de pores plus petit (Šavija and Luković, 2016). Les carbonates de calcium ayant une faible solubilité, ils contribuent significativement à colmater le réseau poreux (Johannesson and Utgenannt, 2001; Rimmelé et al., 2008).

L'utilisation de laitier de haut fourneau comme addition engendre une teneur plus faible en portlandite et un ratio Ca/Si plus faible dans le gel de C-S-H (Lothenbach et al., 2011). La décomposition des C-S-H par la carbonatation consiste en la décalcification du gel de C-S-H avec une diminution du ratio Ca/Si et peut mener à la polymérisation du silicate et à la formation d'un gel de silice amorphe et de carbonates de calcium (Li et al., 2017; Sanjuán et al., 2018; Šavija and Luković, 2016; Steiner et al., 2020). En outre, il apparaît que la décomposition des C-S-H augmente avec la diminution du ratio Ca/Si (Sevelsted and Skibsted, 2015). Ainsi, la carbonatation des ciments au laitier entraîne une diminution de leurs propriétés micro-mécaniques (Nedeljković et al., 2018) et un grossissement de leur structure poreuse (Ngala and Page, 1997; Šavija and Luković, 2016). Pour une décalcification étendue, la précipitation des polymorphes de carbonates de calcium et la formation d'un gel de silice provoquent un retrait important, une perte de cohésion, une augmentation du nombre de pores et une porosité plus élevée (Li et al., 2017; Nedeljković et al., 2018; Puertas et al., 2004; Sanjuán et al., 2018). Plusieurs auteurs ont rapporté une fissuration importante et l'augmentation du coefficient de diffusion des chlorures et de la perméabilité à l'oxygène avec la carbonatation de ciments avec additions (Borges et al., 2010; Ngala and Page, 1997).

Dans ces conditions riches en CO₂, le ciment CEM III, connu pour ses bonnes performances contre les attaques acides (Bertron et al., 2005; Gruyaert et al., 2012; Oueslati and Duchesne, 2014) ou en milieu majoritairement acide (Koenig and Dehn, 2016) semble plus sensible à l'agressivité de cet environnement que le ciment Portland. La carbonatation a pu augmenter la porosité de la pâte de CEM III et induire une plus grande pénétration des agents agressifs dans l'échantillon, ce qui pourrait expliquer les modifications chimiques et minéralogiques mises en évidence ci-dessus, ainsi que la pénétration plus profonde du phosphore du milieu liquide dans le matériau. Une carbonatation importante suivie de cycles d'acidification aurait également pu affaiblir le matériau par re-solubilisation des carbonates de calcium, conduisant à l'ouverture de la porosité.

Ces dégradations sont probablement issues de la forte influence de la carbonatation sur les pâtes de ciment, ce qui n'avait pas du tout été le cas dans les expériences de Voegel et al. (2017; 2019, 2016) dans lesquelles la dégradation s'apparentait plus à une attaque acide, avec la présence d'un gel extérieur silico-alumineux.

B. Pâte de MKAA

Même si la minéralogie de la partie amorphe du matériau n'a pas pu être caractérisée, les échantillons de MKAA ont montré un comportement très stable face à l'attaque biochimique, avec une très faible profondeur dégradée.

Les profils de composition chimique ont mis en avant un phénomène de dissolution de la matrice (Si, Al, Fe, Na), qui avait déjà été identifié au cours d'attaques acides dans d'autres études. Ainsi, dans le cas du MKAA, qui est moins sensible à la carbonatation et ne bénéficie pas (ou moins) de l'effet stabilisateur de la précipitation de carbonates de calcium, l'attaque acide semble apporter un effet prédominant sur la matrice. Selon Burciaga-Díaz et Escalante-García (2012), la détérioration de la pâte en milieu acide est due à la destruction de la structure géopolymère et à la libération de Na, Al et Si dans la solution. Plusieurs auteurs (Bakharev, 2005; Burciaga-Díaz and Escalante-García, 2012) s'accordent à dire qu'elle provoque la rupture du réseau aluminosilicate des géopolymères. Malgré cela, le MKAA n'a montré aucun signe de fissures intenses ou de manque de résistance mécanique et a montré un comportement très intéressant.

VI. CONCLUSION

On observe sur les pâtes de CEM I et CEM III des phénomènes de décalcification, carbonatation et enrichissement en P_2O_5 en surface. Cependant, le laitier semble engendrer une zonation légèrement différente et une profondeur dégradée plus élevée, probablement induites par la teneur en CO_2 élevée du milieu agressif et les mécanismes de carbonatation propres à chaque ciment.

Dans ces conditions, le MKAA a montré une très bonne résistance au milieu et présente de très faibles dégradations : les modifications chimiques et structurales sont observées sur une faible profondeur et évoluent peu au cours de l'expérience.

L'expérience a permis de mettre en évidence un classement en termes de performances croissantes vis-à-vis du milieu de méthanisation étudié : CEM I < CEM III < MKAA.

REFERENCES

- AFNOR, 2016. NF EN 196-1. Méthodes d'essais des ciments - Partie 1 : détermination des résistances. Paris, France.
- Bakharev, T., 2005. Resistance of geopolymer materials to acid attack. *Cement and Concrete Research* 35, 658–670. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.06.005>
- Baroghel-Bouny, V., Capra, B., Laurens, D., 2008. La durabilité des armatures et du béton d'enrobage, in: *La Durabilité des Bétons*. pp. 303–385.
- Bertron, A., 2004. Durabilité des matériaux cimentaires soumis aux acides organiques : cas particulier des effluents d'élevage (Thèse). INSA Toulouse.
- Bertron, A., Duchesne, J., Escadeillas, G., 2005. Accelerated tests of hardened cement pastes alteration by organic acids: analysis of the pH effect. *Cement and Concrete Research* 35, 155–166. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.09.009>
- Bertron, A., Escadeillas, G., de Parseval, P., Duchesne, J., 2009. Processing of electron microprobe data from the analysis of altered cementitious materials. *Cement and Concrete Research* 39, 929–935. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.06.011>
- Bertron, A., Peyre Lavigne, M., Patapy, C., Erable, B., 2017. Biodeterioration of concrete in agricultural, agro-food and biogas plants: state of the art and challenges. *RILEM Technical Letters* 2, 83–89. <https://doi.org/10.21809/rilemtechlett.2017.42>

- Borges, P.H.R., Costa, J.O., Milestone, N.B., Lynsdale, C.J., Streatfield, R.E., 2010. Carbonation of CH and C–S–H in composite cement pastes containing high amounts of BFS. *Cement and Concrete Research* 40, 284–292. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.10.020>
- Burciaga-Díaz, O., Escalante-García, J.I., 2012. Strength and Durability in Acid Media of Alkali Silicate-Activated Metakaolin Geopolymers. *Journal of the American Ceramic Society* 95, 2307–2313. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05249.x>
- Galan, I., Glasser, F.P., Baza, D., Andrade, C., 2015. Assessment of the protective effect of carbonation on portlandite crystals. *Cement and Concrete Research* 74, 68–77. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.04.001>
- Giroudon, M., Peyre Lavigne, M., Patapy, C., Bertron, A., 2021. Blast-furnace slag cement and metakaolin based geopolymer as construction materials for liquid anaerobic digestion structures: Interactions and biodeterioration mechanisms. *Science of The Total Environment* 750, 141518. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141518>
- Gruyaert, E., Van den Heede, P., Maes, M., De Belie, N., 2012. Investigation of the influence of blast-furnace slag on the resistance of concrete against organic acid or sulphate attack by means of accelerated degradation tests. *Cement and Concrete Research* 42, 173–185. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.09.009>
- Holliger, C., Alves, M., Andrade, D., Angelidaki, I., Astals, S., Baier, U., Bougrier, C., Buffière, P., Carballa, M., de Wilde, V., Ebertseder, F., Fernández, B., Ficara, E., Fotidis, I., Frigon, J.-C., de Lacroix, H.F., Ghasimi, D.S.M., Hack, G., Hartel, M., Heerenklage, J., Horvath, I.S., Jenicek, P., Koch, K., Krautwald, J., Lizasoain, J., Liu, J., Mosberger, L., Nistor, M., Oechsner, H., Oliveira, J.V., Paterson, M., Pauss, A., Pommier, S., Porqueddu, I., Raposo, F., Ribeiro, T., Rüscher, F., Strömberg, S., Torrijos, M., van Eekert, M., van Lier, J., Wedwitschka, H., Wierinck, I., 2016. Towards a standardization of biomethane potential tests. *Water Sci Technol* 74, 2515–2522. <https://doi.org/10.2166/wst.2016.336>
- Johannesson, B., Utgenannt, P., 2001. Microstructural changes caused by carbonation of cement mortar. *Cement and Concrete Research* 31, 925–931. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00498-7](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00498-7)
- Koenig, A., Dehn, F., 2016. Biogenic acid attack on concretes in biogas plants. *Biosystems Engineering* 147, 226–237. <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2016.03.007>
- Li, N., Farzadnia, N., Shi, C., 2017. Microstructural changes in alkali-activated slag mortars induced by accelerated carbonation. *Cement and Concrete Research* 100, 214–226. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.07.008>
- Lothenbach, B., Scrivener, K., Hooton, R.D., 2011. Supplementary cementitious materials. *Cement and Concrete Research, Conferences Special: Cement Hydration Kinetics and Modeling, Quebec City, 2009 & CONMOD10, Lausanne, 2010* 41, 1244–1256. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.12.001>
- Magniont, C., Coutand, M., Bertron, A., Cameleyre, X., Lafforgue, C., Beaufort, S., Escadeillas, G., 2011. A new test method to assess the bacterial deterioration of cementitious materials. *Cement and Concrete Research* 41, 429–438. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.01.014>
- Nathalie Bachmann, E.S.A., 2013. 8 - Design and engineering of biogas plants, in: Wellinger, A., Murphy, J., Baxter, D. (Eds.), *The Biogas Handbook*, Woodhead Publishing Series in Energy. Woodhead Publishing, pp. 191–211. <https://doi.org/10.1533/9780857097415.2.191>
- Nedeljković, M., Šavija, B., Zuo, Y., Luković, M., Ye, G., 2018. Effect of natural carbonation on the pore structure and elastic modulus of the alkali-activated fly ash and slag pastes. *Construction and Building Materials* 161, 687–704. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.12.005>
- Ngala, V.T., Page, C.L., 1997. Effects of carbonation on pore structure and diffusional properties of hydrated cement pastes. *Cement and Concrete Research* 27, 995–1007. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(97\)00102-6](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(97)00102-6)

- Oueslati, O., Duchesne, J., 2014. Resistance of blended cement pastes subjected to organic acids: Quantification of anhydrous and hydrated phases. *Cement and Concrete Composites* 45, 89–101. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.09.007>
- Pouhet, R., 2015. Formulation and durability of metakaolin-based geopolymers (Thesis). Université de Toulouse, Université Toulouse III - Paul Sabatier.
- Puertas, F., Fernández-Jiménez, A., Blanco-Varela, M.T., 2004. Pore solution in alkali-activated slag cement pastes. Relation to the composition and structure of calcium silicate hydrate. *Cement and Concrete Research* 34, 139–148. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(03\)00254-0](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00254-0)
- Rimmelé, G., Barlet-Gouédard, V., Porcherie, O., Goffé, B., Brunet, F., 2008. Heterogeneous porosity distribution in Portland cement exposed to CO₂-rich fluids. *Cement and Concrete Research* 38, 1038–1048. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.03.022>
- Sanjuán, M.Á., Estévez, E., Argiz, C., Barrio, D. del, 2018. Effect of curing time on granulated blast-furnace slag cement mortars carbonation. *Cement and Concrete Composites* 90, 257–265. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.04.006>
- Šavija, B., Luković, M., 2016. Carbonation of cement paste: Understanding, challenges, and opportunities. *Construction and Building Materials* 117, 285–301. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.04.138>
- Sevelsted, T.F., Skibsted, J., 2015. Carbonation of C–S–H and C–A–S–H samples studied by ¹³C, ²⁷Al and ²⁹Si MAS NMR spectroscopy. *Cement and Concrete Research* 71, 56–65. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.01.019>
- Shah, V., Scrivener, K., Bhattacharjee, B., Bishnoi, S., 2018. Changes in microstructure characteristics of cement paste on carbonation. *Cement and Concrete Research* 109, 184–197. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.04.016>
- Steiner, S., Lothenbach, B., Proske, T., Borgschulte, A., Winnefeld, F., 2020. Effect of relative humidity on the carbonation rate of portlandite, calcium silicate hydrates and ettringite. *Cement and Concrete Research* 135, 106116. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106116>
- Thiery, M., Villain, G., Dangla, P., Platret, G., 2007. Investigation of the carbonation front shape on cementitious materials: Effects of the chemical kinetics. *Cement and Concrete Research* 37, 1047–1058. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.04.002>
- Voegel, C., 2017. Impact biochimique des effluents agricoles et agroindustriels sur les structures/ouvrages en béton dans la filière de valorisation par méthanisation (ou digestion anaérobie) (Thèse). Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse), Toulouse, France. <http://www.theses.fr/2017INPT0044>.
- Voegel, C., Bertron, A., Erable, B., 2016. Mechanisms of cementitious material deterioration in biogas digester. *Science of The Total Environment* 571, 892–901. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.072>
- Voegel, C., Giroudon, M., Bertron, A., Patapy, C., Peyre Lavigne, M., Verdier, T., Erable, B., 2019. Cementitious materials in biogas systems: Biodeterioration mechanisms and kinetics in CEM I and CAC based materials. *Cement and Concrete Research* 124, 105815. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105815>