

Douai, France
03-04 juillet 2014

Adjuvant biosourcé : étude de la compatibilité de tanin inhibiteur de corrosion avec les matériaux cimentaires

S. Roux^A, C. Diliberto^A, F. Gambier^B, N. Brosse^B, A. Lecomte^A

A Université de Lorraine, IJL UMR 7198, IUT de Nancy-Brabois dpt GC, Le Montet, Rue du Doyen Urion, CS 90137, F-54601 Villers lès Nancy, France

B Université de Lorraine, Faculté des Sciences & Technologies, LERMAB EA 4370, F-54506 Vandoeuvre lès Nancy, France

RÉSUMÉ : Le développement de nouveaux adjuvants utilisant des principes actifs biosourcés respectueux de l'environnement impose de valider leur utilisation en confirmant qu'ils n'influencent pas négativement les propriétés attendues des matériaux cimentaires. Des tanins connus comme étant inhibiteurs de corrosion ont été testés dans le but de vérifier leur compatibilité avec les bétons à l'état frais et durci préalablement aux essais électrochimiques. Les résultats obtenus montrent un effet plastifiant positif sur les mortiers et lié à la proportion utilisée. Cependant, à de plus importantes concentrations, les tanins sont à l'origine d'une baisse notable des résistances en compression ainsi que d'un retard voire une inhibition de la prise importante.

1. INTRODUCTION

La durabilité des ouvrages en béton et leur impact environnemental sont devenus des problématiques majeures pour l'ensemble des acteurs des différentes filières du Génie Civil. Les adjuvants entrent aujourd'hui dans la formulation de tous les bétons afin de leur conférer les propriétés voulues aussi bien à l'état frais qu'à l'état durci. Ces produits, généralement issus de l'industrie chimique sont souvent considérés comme des polluants potentiels à la fois dangereux pour l'Homme et son environnement. Dans le contexte actuel de l'émergence marquée des exigences dictées par le concept de développement durable, il devient opportun de développer de nouveaux adjuvants dont les principes actifs ne présentent aucun risque ni danger écologique (Roux et al , 2010). Par exemple, les tanins présentent des propriétés d'inhibiteur de corrosion reconnues (Jaen et al , 2011 ; Rahim et al., 2008) qu'il pourrait être intéressant de valoriser sous la forme d'adjuvant pour les bétons armés. De plus, ces produits sont facilement approvisionables, notamment dans les régions viticoles. Cependant, avant le développement et la formulation de nouveaux adjuvants, il convient de vérifier la compatibilité de leurs principes actifs avec les matériaux cimentaires. L'étude de faisabilité présentée ici vise ainsi tout d'abord à vérifier que l'incorporation de tanins issus des marcs de champagne n'influence pas négativement les propriétés des matériaux cimentaires à l'état frais (rhéologie, vitesse de prise) ainsi qu'à l'état durci (résistances mécaniques et transferts hydriques). Dans un second temps, cette étude cherche à déterminer la quantité de tanin admissible dans les bétons en fonction des propriétés du matériaux précédemment citées.

2. MATERIEL ET METHODES

2.1 Echantillons

Le ciment utilisé pour l'ensemble des essais de cette étude est un CEMII/B 32,5R (S-LL).

Les essais rhéologiques et mécaniques ont été réalisés sur des mortiers normalisés définis conformément à la norme EN 196-1.

Les essais de prise et de porosimétrie ont été réalisés sur des échantillons de pâtes de ciment. Les échantillons dédiés aux essais de porosité ont été réalisés avec un rapport de la masse d'eau à la masse de ciment de 0,4.

Les tanins utilisés pour cette étude sont des résidus issus de marcs de raisin de Champagne après les étapes de désalcoolisation et/ou diffusion. Ils ont été introduits sous forme de solution diluée (22,5% en masse) ou de poudre obtenue par atomisation du liquide. Ces résidus sont composés principalement de polysaccharides et de polyphénols (Ping et al., 2011a,b; Ping et al., 2012). Afin de ne pas influencer le rapport de la masse d'eau à la masse du ciment, l'intégralité de l'eau de la solution de tanins dilués a été considérée comme disponible pour l'hydratation des ciments. Les tanins sous forme de poudre ont été introduits dans l'eau de gâchage, avec le ciment ; la forme liquide a été ajoutée à l'eau de gâchage.

Les teneurs en tanins pour leur utilisation comme inhibiteur de corrosion sont de l'ordre de 6g/L et peuvent atteindre 20g/L. Ces deux teneurs ont donc été choisies pour le dosage en tanins dans les mortiers, ce qui correspond à une teneur de 0,3% et 1% en masse par rapport à la masse de ciment.

2.2 Méthodes

Les essais de début de prise ont été effectués selon la norme NF EN 196-3.

Le comportement rhéologique des mortiers a été déterminé par l'essai d'affaissement au mini-cône et par l'essai d'étalement.

La masse volumique des tanins sous forme liquide ou solide a été déterminée à l'aide d'un pycnomètre, en présence d'un liquide non réactif pour la poudre. La masse volumique de tous les mortiers à l'état frais a été déterminée par pesée des moules et des éprouvettes 4x4x16 avant et après moulage et démoulage.

Les essais de résistance en flexion et en compression ont été réalisés à 7 et 28 jours, après conservation des éprouvettes à 20°C en milieu humide.

Les essais de porosité totale et de masses volumiques sur pâte ont été réalisés selon la méthode de la triple pesée (Bur, 2012). Préalablement à l'essai mais à l'issue de 28 jours de durcissement, les échantillons ont été détaillés sous forme de parallélépipède de 2x2x4 cm³ à l'aide d'une scie diamantée, puis débarrassés des résidus de sciage à l'eau. Afin de pouvoir déterminer les masses sèches, les échantillons ont été séchés sous vide jusqu'à stabilisation de leur masse. Après la pesée à l'état sec, les échantillons ont été saturés en eau sous vide. La masse sèche M_s des échantillons a été mesurée avant saturation en eau puis celles des échantillons saturés ont été relevées dans l'air (M_w) et dans l'eau (M_h – pesée hydrostatique). Avec les résultats obtenus, le taux de porosité N et les masses volumiques apparente P_{app} et spécifique $P_{spé}$ ont été calculés selon les équations suivantes :

$$N = (M_w - M_s) / (M_w - M_h) \quad (1)$$

$$P_{app} = M_s / (M_w - M_h) \quad (2)$$

$$P_{spé} = M_s / (M_s - M_h) \quad (3)$$

3. RESULTATS

3.1 Propriétés à l'état frais sur pâtes de ciment

La masse volumique des tanins sous forme solide est de 1,461 g.cm⁻³, celle des tanins en solution de 1,132 g.cm⁻³.

Les évolutions du rapport E/P et du délai de prise en fonction de la teneur en tanins sont présentées sur les figures 1 et 2.

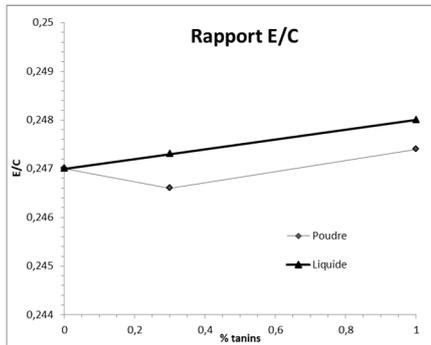


Figure 1 : Évolution du rapport E/P

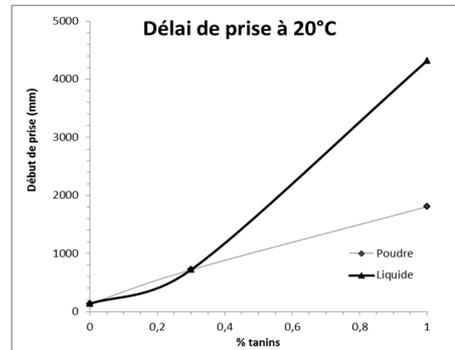


Figure 2 : Évolution du temps de début de prise

On constate que l'ajout de tanins influe peu sur la demande en eau. Un comportement différent est observé selon la nature (poudre ou liquide) du tanin. L'ajout sous forme solide pour la teneur de 0,3% présente un effet légèrement fluidifiant que l'on ne retrouve pas pour la teneur plus concentrée. Par contre l'ajout sous forme liquide fait augmenter le rapport E/C, en faible proportion toutefois.

Pour le délai de prise à 20°C, on constate que les tanins ont un effet retardateur important, puisque ce délai est d'environ 5 fois plus important quand le tanin est ajouté à une teneur de 0,3% et de 15 fois voire 36 fois quand il est ajouté sous forme liquide pour une teneur de 1%. Le délai de prise est alors de 3 jours. Cet effet « retardateur de prise » est sans doute dû à la composition même des tanins qui contiennent des polysaccharides, connus pour avoir un effet retardateur de prise sur les ciments.

3.2 Propriétés à l'état frais sur mortiers

L'évolution des propriétés rhéologiques (affaissement au mini-cône, étalement) des mortiers est présentée sur les figures 3 et 4.

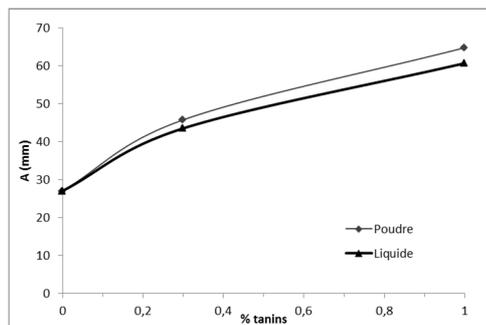


Figure 3 : Évolution de l'affaissement

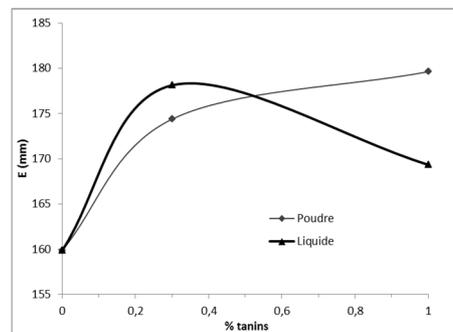


Figure 4 : Évolution de l'étalement

L'ajout de tanins entraîne une fluidité des mortiers. Cette fluidification est plus importante lorsque les tanins sont introduits sous forme solide. Cet aspect « fluidifiant » augmente rapidement pour de faibles teneurs d'ajout en tanins puis semble s'amoinrir pour des quantités plus importantes. Cette observation est en accord avec les essais réalisés sur pâtes de ciment où un léger effet fluidifiant avait été observé pour l'ajout de tanins sous forme de poudre à un dosage de 0,3%.

Les variations de la densité et de la teneur en air des mortiers frais en fonction du taux de tanins sont données sur les figures 5 et 6. L'écart entre la densité théorique pthéo (calculée à partir des masses et des masses volumiques des ingrédients) et la densité expérimentale pexp diminue avec la teneur en tanins ; l'ajout de tanins dans le mortier engendre donc une plus faible quantité d'air piégé (faible

porosité). La teneur en air a des mortiers est calculée par comparaison de la densité théorique et de la densité expérimentale, selon la relation :

$$a = 1 - \frac{\rho_{\text{exp}}}{\rho_{\text{théo}}} \quad (4)$$

L'écart entre la masse volumique théorique et expérimentale est d'autant plus grand lorsque les tanins sont introduits sous forme solide.

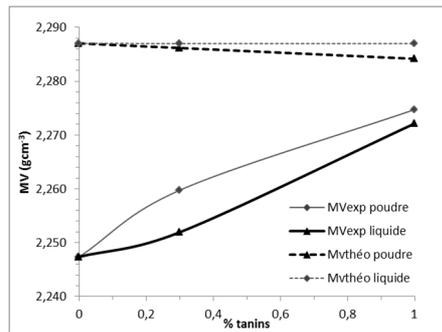


Figure 5 : Évolution de la masse volumique

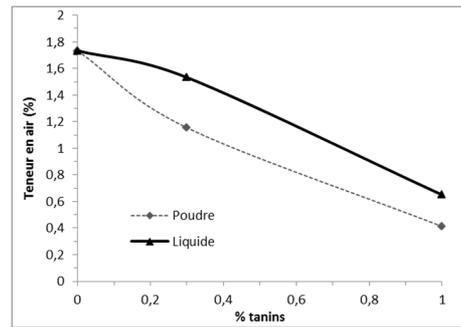


Figure 6 : Évolution de la teneur en air

3.2 Propriétés à l'état durci sur mortiers

Les résistances à la traction et à la compression des éprouvettes de mortiers ont été mesurées aux échéances de 7 et 28 jours. Les évolutions des contraintes mesurées en fonction de la teneur en tanins aux différentes échéances sont présentées sur les figures 7 et 8, en gris clair pour la durée de 7 jours et en gris foncé pour celle de 28 jours. Les échantillons sont dénommés P ou L en fonction de la forme sous laquelle les tanins ont été introduits (poudre ou liquide) suivi d'un chiffre représentant la teneur.

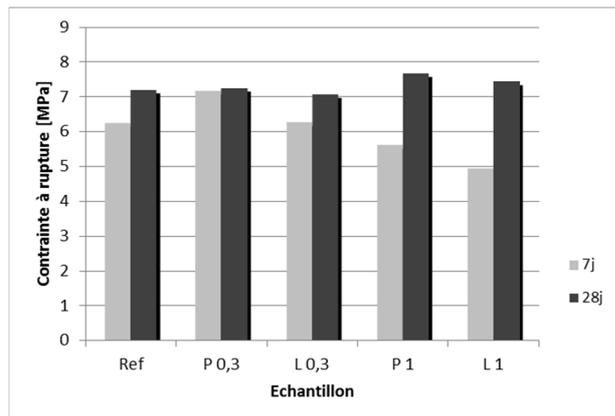


Figure 7 : Variation de la résistance à la traction

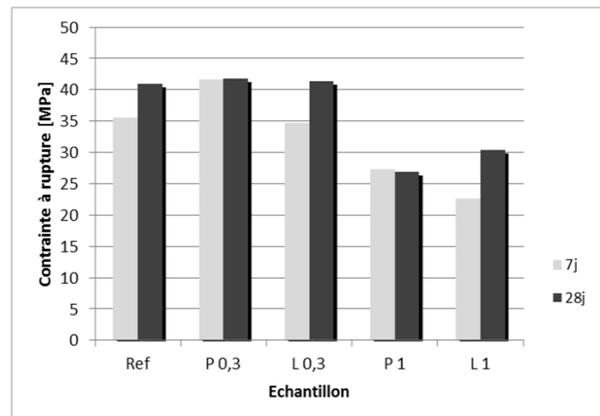


Figure 8 : Variation de la résistance à la compression

Les résistances en traction n'évoluent pas de manière très significative avec l'ajout de tanins, pour l'échéance à 28 jours. Les faibles valeurs obtenues à courte échéance pour les teneurs élevées en tanins peuvent s'expliquer par le fort retard de prise, observé lors des essais sur pâtes pures de ciment. Les éprouvettes confectionnées avec 1% de tanins n'étaient pas prises au bout de 24h et commençaient seulement à durcir après 3 jours.

Les résistances à la compression des mortiers contenant 0,3% de tanins sont identiques à celles du témoin, on peut même noter que l'ajout de 0,3% de tanins sous forme solide dans le mortier permet d'améliorer la résistance à courte échéance, ce qui peut être relié à la plus faible teneur en air du mortier observée précédemment. Pour des teneurs plus importantes, on observe une chute des résistances à la compression.

3.3 Propriétés des pâtes de ciment

Les résultats des essais de triples pesés sont détaillés dans le tableau 1. A partir de ces résultats, la porosité totale, et les masses volumiques apparentes et spécifiques des échantillons ont été calculées et sont quant à elles présentées dans le tableau 2.

Echantillon	M _s	M _w	M _h
	[g]	[g]	[g]
Référence 1	25,586	26,23	12,88
Référence 2	25,446	25,94	12,67
Poudre 0,3% 1	23,802	24,36	11,83
Poudre 0,3% 2	26,656	27,18	13,27
Poudre 1% 1	23,15	23,5	11,77
Poudre 1% 2	25,283	25,7	12,87
Liquide 0,3% 1	23,751	24,19	11,94
Liquide 0,3% 2	24,894	25,43	12,54
Liquide 1% 1	24,096	24,44	12,14
Liquide 1% 2	25,29	25,67	12,81

Tableau 1 : mesures issues de la triple pesée

Echantillon	N	P _{spé}	P _{app}
	(%)	[g/cm ³]	[g/cm ³]
Référence 1	4,82%	2,014	1,917
Référence 2	3,72%	1,992	1,918
Poudre 0,3% 1	4,45%	1,988	1,900
Poudre 0,3% 2	3,77%	1,991	1,916
Poudre 1% 1	2,98%	2,034	1,974
Poudre 1% 2	3,25%	2,037	1,971
Liquide 0,3% 1	3,58%	2,011	1,939
Liquide 0,3% 2	4,16%	2,015	1,931
Liquide 1% 1	2,80%	2,015	1,959
Liquide 1% 2	2,95%	2,026	1,967

Tableau 2 : calcul des taux de porosité, des masses volumiques spécifique et apparente.

La présence des tanins à hauteur de 1% de la masse de ciment engendre une réduction significative du taux de porosité des échantillons mais sans influencer notablement les masses volumiques apparentes et spécifiques.

4. Discussion

Les différents essais menés ont pour objectif de vérifier la compatibilité de l'adjonction de tanin avec les matériaux cimentaires lors de leur mise en œuvre ainsi que leurs différentes phases d'évolution.

La composition des tanins, bien que variable selon les marcs d'origine, inclut des composés :

- utiles pour les bétons, notamment les polyphénols qui leur confèrent leurs propriétés inhibitrices de corrosion
- pénalisants pour les bétons : les saccharides reconnus comme retardateur voire inhibiteur de réaction d'hydratation des phases anhydres des ciments. C'est l'influence de ces éléments que l'on cherche à évaluer au cours de cette pré-étude.

Le caractère plastifiant des tanins peut être considéré comme très positif lors de la mise en œuvre des bétons. En effet, l'adaptation des bétons à leur usage final tend de plus en plus à utiliser des « cocktails » d'adjuvants généralement issus de l'industrie chimique. Un principe actif écorespectueux combinant à la fois un aspect inhibiteur de corrosion et plastifiant serait donc une avancée significative. Le caractère plastifiant des tanins est corroboré par la diminution de la teneur en air de la pâte fraîche ainsi que celle de la porosité pour les pâtes de ciment à haute teneur en principe actif. En effet, un matériau plus fluide permet une évacuation plus importante de l'air occlus et engendre donc une baisse de sa porosité.

L'influence des tanins sur les résistances mécaniques, notamment en compression, des mortiers est négligeable pour une teneur de principe actif de 0,3% mais est en revanche significative pour ceux en contenant 1%. Cette influence peut être mise en parallèle avec l'important retard de prise pour les pâtes contenant également 1% de tanins. En effet, la présence de saccharides peut expliquer ces deux phénomènes et engendre de fait une limite de la quantité de tanins incorporables dans les matériaux cimentaires.

La légère amélioration des résistances à la traction peut s'expliquer par la présence des polymères composant les tanins dans la matrice cimentaire. Certains polymères sont connus (Vincke et al., 2002) pour créer des liaisons internes aux porosités et fissures des matériaux cimentaires et ainsi améliorent la résistance en traction.

5. Conclusion

Les essais menés confirment la possibilité d'incorporer des tanins issus des marcs de Champagne dans les bétons mais à des doses relativement faibles afin de ne pas altérer les propriétés mécaniques ni ralentir significativement les réactions de prise.

Cette étude va maintenant être complétée par des essais électrochimiques qui auront pour but de confirmer l'influence des tanins sur la corrosion des armatures ainsi que de déterminer leur mode d'action : modification du film passif, inhibition de la réaction cathodique, barrière de diffusion des éléments agressifs.

6. Références

- Bur N. (2012), Etude des caractéristiques physico-chimiques de nouveaux bétons éco-respectueux pour leur résistance à l'environnement dans le cadre du développement durable, Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg
- Jaen J. A., De Obaldia J., Rodriguez M.V. (2011) Application of Mössbauer spectroscopy to the study of tannins inhibition of iron and steel corrosion, *Hyperfine Interact*, 202:25-38
- Ping L., Brosse N., Chrusciel L., Navarette P., Pizzi A. (2011) Extraction of condensed tannins from grape pomace for use as wood adhesives, *Industrial Crops and Products*, 33: 253-257.
- Ping L., Pizzi A., Guo Z. D., Brosse N (2011) Condensed tannins extraction from grape pomace : characterization and utilization as wood adhesives for wood particleboard, *Industrial Crops and Products*, 34: 907-914.
- Ping L., Pizzi A., Guo Z. D., Brosse N (2012) Condensed tannins extraction from grape pomace : characterization by FTIR and MALDI TOF and production of environment friendly wood adhesive, *Industrial Crops and Products*, 40: 13-20.
- Rahim A. A., Rocca E., Steinmetz J., Jain Kassim M. (2008), Inhibitive action of mangrove tannins and phosphoric acid on pre-rusted steel via electrochemical methods, *Corrosion Science*, 50:1546-1550
- Roux S., Bur N., Ferrari G., Tribollet B., Feugeas F. (2010), Influence of a biopolymer admixture on corrosion behaviour of steel rebars in concrete, *Materials and Corrosion*, 61(12): 1026-1033

Vincke E., Van Wanseelea, E., Monteny J., Beeldens A., De Belie N., Taerwe L., Van Gemert D., Verstraete W. (2002), Influence of polymer addition on biogenic sulfuric acid attack of concrete, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 49(4) : 283–292