54ème Congrès du Groupe Français de Rhéologie, 23-25 Octobre 2019, Montpellier

Impact de l'ajout de produits biocides sur les propriétés rhéologiques de barbotines céramiques

Paula MATA, Antoine COULON, Alexandre FILHOL, Gérard PILLET

Société Française de Céramique, 6-8 rue de la réunion, Les Ulis, 91955 Courtaboeuf Cedex

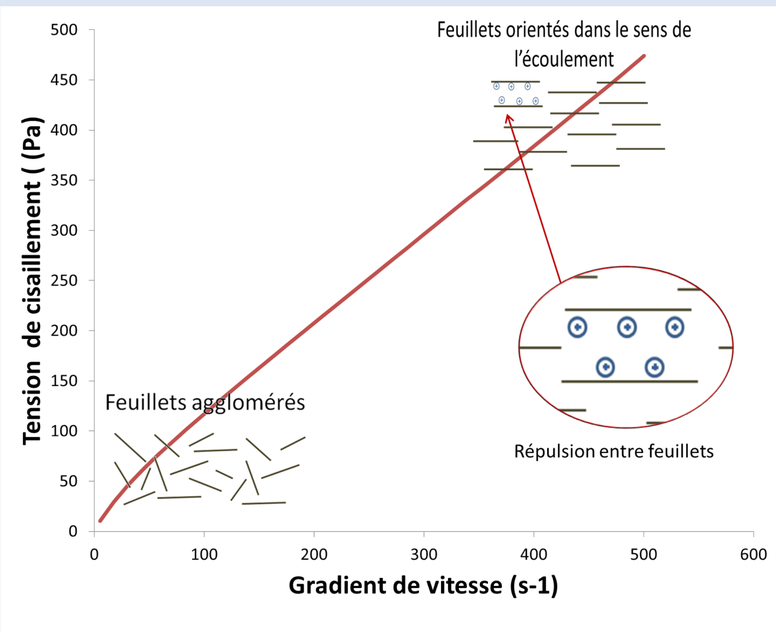
Introduction

En France, trois quart des objets en céramique sont façonnés par voie liquide, en particulier dans les secteurs de l'art de la table et du sanitaire. Les barbotines céramiques, principalement composées d'argiles et de minéraux en suspension dans de l'eau, sont des fluides rhéofluidifiants. Cette caractéristique rhéologique résulte de la séparation, sous agitation, des feuillets d'argiles agglomérés. Au regard de la mise en forme des produits, la diminution de viscosité à haut gradient de vitesse de cisaillement (300 rpm) est nécessaire afin de couler la barbotine céramique de façon rapide et complète dans les moules.

Dans le domaine de l'industrie céramique, il est fréquent d'insérer des produits biocides à large spectre afin de limiter tout développement bactérien susceptible d'augmenter la viscosité de la barbotine céramique. Néanmoins, le processus d'action de ces produits organiques au sein des barbotines sont peu connus et ils sont souvent utilisés avec excès, grèvant l'empreinte environnementale du secteur. Ainsi, la **Société Française de Céramique (SFC)**, en partenariat avec **THOR** (producteur de biocides) et avec le soutien financier de l'**ADEME**, a engagé le projet BIOCER 2 en vue d'étudier leur mode d'action dans les suspensions minérales et rationaliser leur usage en secteur céramique.

Etude de l'écoulement

Evolution de l'écoulement des feuillets d'argiles sous l'effet de la contrainte

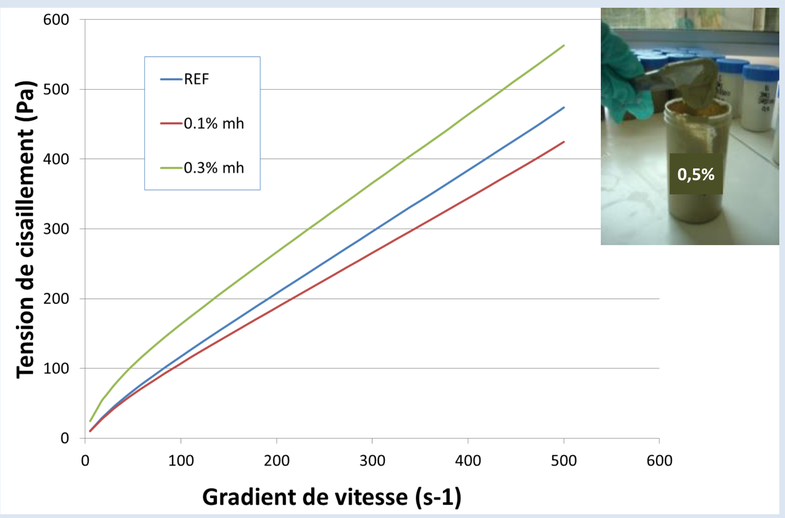


Au repos, les feuillets d'argiles sont agglomérés. Le **cisaillement** permet de rompre l'édifice structural et d'aligner/ orienter les feuillets dans le sens de l'écoulement, entrainant une diminution de la viscosité.

Un autre facteur influençant la rhéofluidification est la **charge ionique** de la suspension. La répulsion des charges à la surface des feuillets d'argiles limite leur l'agglomération et permet la dispersion.

Evolution de l'écoulement des feuillets d'argiles lors de l'ajout de biocide : cas d'un grès sanitaire

% biocide	/	0,1	0,3	0,5
Viscosité dynamique (Pa.s)	0,76	0,67	0,73	/
Limite d'écoulement (Pa)	4,4	4,9	17,8	/
Thixotropie calculée (kPa/s)	2,34	3,52	7,03	/



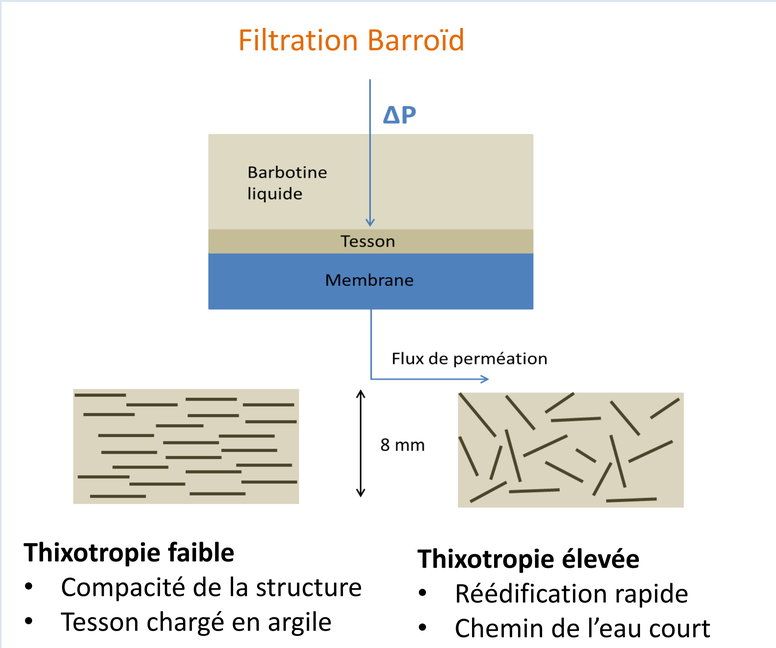
Viscosimètre dynamique: Rhéomat RM200

Ajout de produit biocide (molécule fortement polaire) → perturbations rhéologiques :

- ↗ Viscosité
- Apparition d'un **seuil d'écoulement**
- ↗ **Thixotropie**

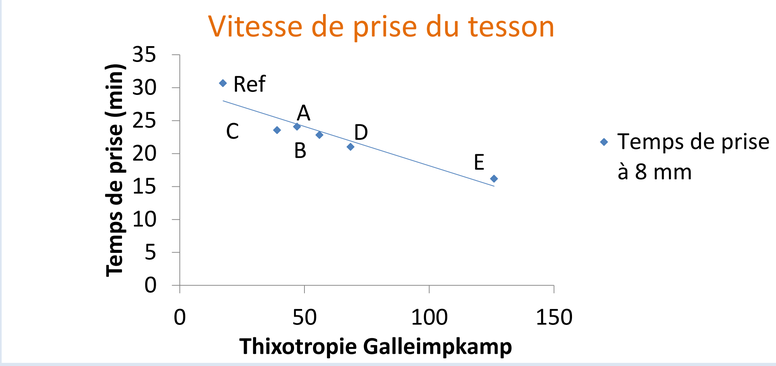
Influence de la thixotropie sur la prise du tesson

Principe de la filtration Barroïd

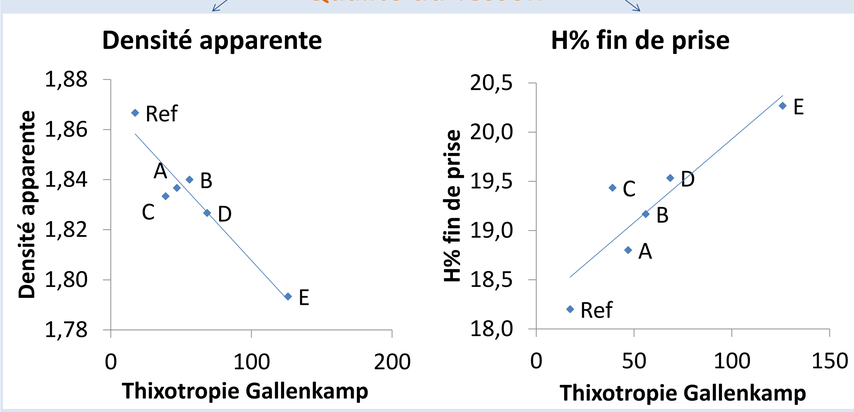


Le coulage sous pression est une technique de mise en forme des céramiques. La filtration barroïd permet de simuler le comportement dune barbotine sous ces conditions (P, vitesse). Ainsi cet essai met en lumière l'influence de la thixotropie sur la qualité du produit final pour une même épaisseur de tesson

Effet de la thixotropie : cas d'un vitreous sanitaire



Qualité du Tesson

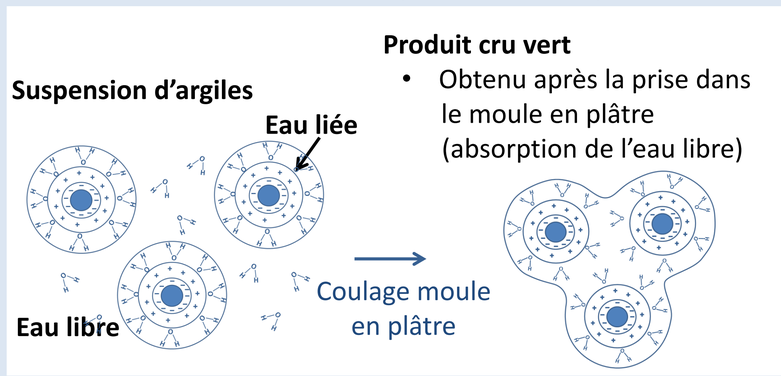


Ajout de produit biocide = ↗ Thixotropie :

- ↘ Temps de prise
- ↘ Densité du tesson par ↗ porosité
  → Qualité du produit diminuée

Influence sur le séchage

Absorption d'eau libre par le moule en plâtre

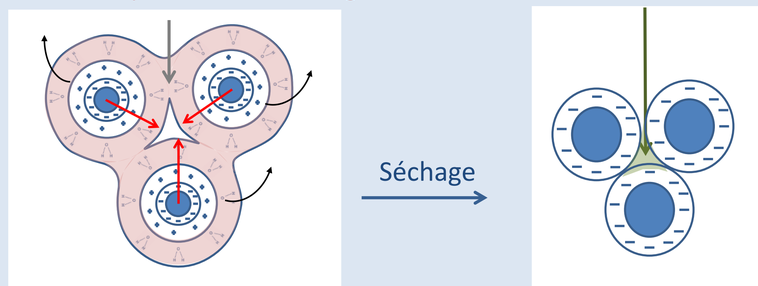


La rhéologie de la barbotine et sa charge ionique ont une influence sur le séchage de la céramique, étape précédant la cuisson. L'ajout de biocide modifie les interactions entre les feuillets et l'eau

Les 2 étapes du séchage

Eau colloïdale
Molécules d'eau non absorbée par le moule du fait de son interaction plus forte avec l'argile.

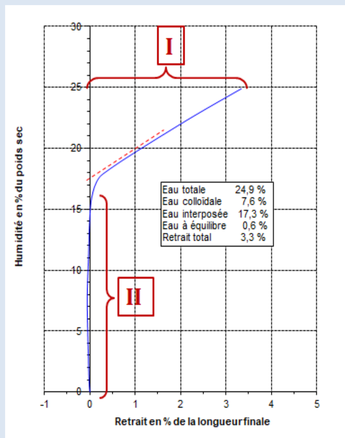
Eau interposée
Eau bloquée entre les feuillets après la réorganisation de la matière.



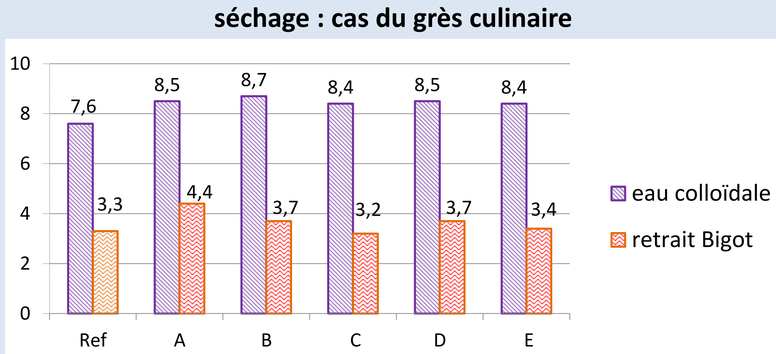
Son départ entraine un rapprochement des feuillets
→ Perte de masse et de volume (I)

Son départ n'entraine pas de modification de la structure
→ Perte de masse sans diminution du volume (II)

La courbe de Bigot permet de déterminer les quantités d'eau colloïdale et interposée



Corrélation entre proportion d'eau colloïdale et retrait de séchage : cas du grès culinaire



Modification des interactions ioniques sous l'effet d'un biocide

- ↗ Quantité d'eau colloïdale présente à la surface.
  → ↗ Retrait de séchage

Conclusion

L'influence des biocides sur la rhéologie ainsi que leur action sur la microbiologie dépend du type de produit incorporé et du taux d'incorporation dans la barbotine. L'ajout de biocide entraine une augmentation de la viscosité et de la thixotropie. Ces modifications des propriétés rhéologiques peuvent entrainer une dégradation de la qualité de la céramique en cru (porosité plus importante) ainsi que des retraits de séchage et de cuisson plus importants.

Ainsi, au vu de ces résultats, il semble nécessaire de proposer un biocide idoine à une suspension céramique donnée. Un compromis doit alors être trouvé entre la quantité de biocide nécessaire pour avoir une bonne efficacité antimicrobienne tout en ayant le plus faible impact sur la rhéologie. Ce compromis pouvant être atteint par le réajustement des propriétés rhéologique de la barbotine par ajout d'un défloculant et/ou d'un dispersant.

Contacts

Paula MATA : mata.sfc@ceramique.fr
Etudiante Ingénieur en alternance – Département R&D

Antoine COULON : coulon.sfc@ceramique.fr
Ingénieur de recherche – Département R&D

Alexandre FIHOL: filhol.sfc@ceramique.fr
Chef de projet – Département R&D

Gérard PILLET : pillet.sfc@ceramique.fr
Responsable du Département R&D

Remerciements

Ce projet a pu être réalisé grâce au soutien financier de l'ADEME (convention n°1781C0024), dans le cadre du programme CORTEA.

Nous remercions le partenaire industriel THOR qui a mis ses ressources à disposition.