

AVANCES EN AGLOMERACIÓN Y COMPACTACIÓN DE PARTÍCULAS



PABLO GARCÍA TRIÑANES

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

Santiago de Compostela, Mayo de 2010



AVANCES EN AGLOMERACIÓN Y COMPACTACIÓN DE PARTÍCULAS

Memoria presentada por:

PABLO GARCÍA TRIÑANES

**para optar al grado de Doctor por la
Universidad de Santiago de Compostela**

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

Santiago de Compostela, Mayo de 2010

*En memoria de mis abuelos, por su cariño.
A mis padres, por su entrega incondicional y tesón.
A mis ejemplares hermanos: Maise y Alberto.*

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar me gustaría agradecerle a mi maestro y director Profesor D. Manuel Bao Iglesias su paciencia y empeño en transmitirme la fascinación por esta profesión.

Gracias por su llamada en Marzo del 2002 e invitarme a colaborar en sus trabajos y posteriormente, en Septiembre de 2004, confiarme el proyecto que da origen a esta Tesis Doctoral. Por encima de todos sus logros profesionales he admirado siempre su trato afable, su disposición y su capacidad.

En segundo lugar, al Profesor D. Juan José Casares Long por ser el verdadero catalizador de la segunda etapa de esta tesis. Por sus consejos, su firmeza en la orientación como director, su honradez y su estima de la que siempre guardaré un cariñoso recuerdo.

Al personal de CALFENSA PROYECTOS S.L., con D. Adalberto Álvarez y D. José Ramón Panete a la cabeza, por su confianza, su financiación económica y por brindarme la posibilidad de aprender cuantiosamente a su lado.

Al Profesor D. Francisco Guitián Rivera, Director del Instituto de Cerámica de Galicia, por su ayuda desinteresada y sus continuas sugerencias. También a sus colaboradores: Gabriel Pereiro, Alfredo y Rubén por su contribución en la faceta técnica.

A mis compañeros de la ETSE (...) y a Eva por saber poner la guinda al pastel.

A D. Arturo Martínez (Mecanotaf) por sus sabios consejos y su rigor profesional en el diseño de equipos y el tratamiento de sólidos pulverizados.

Al Profesor Pierre Guigon por invitarme a su grupo de Investigación en Compiègne haciéndome sentir pronto como uno más y, en particular, al Dr. Khashayar Saleh y al Dr. Martin Morgeneyer por su generosidad en las mediaciones durante mis estancias.

A los profesores de Ingeniería Química; de manera especial a Francisco Chenlo, Ramón Moreira, Isabel Vidal, J. A. Souto y M^ª José Nuñez, por su cortesía y amable trato.

A Gracia, de la Biblioteca, por su amable ayuda a la hora de encontrar las referencias bibliográficas más rebeldes.

Por último, quisiera puntualizar, que de las posibles omisiones involuntarias en este apartado soy el único responsable.

Esta memoria se concluyó en el mes de Noviembre de 2009 siendo entregada al Departamento de Ingeniería Química en la Escuela Técnica Superior de Ingeniería (ETSE) y posteriormente al Centro de Postgrado, Tercer Ciclo y Formación Continua (CPTF) de la Universidad de Santiago de Compostela, que autorizó su defensa el día 7 de Mayo de 2010 ante el tribunal constituido por:

- **Dr. Felipe Macías Vázquez.** Catedrático de Edafología y Química Agrícola de la Universidad de Santiago de Compostela.
- **Dr. Julio Luís Bueno de las Heras.** Catedrático del Departamento de Ingeniería Química y Tecnología Ambiental. Universidad de Oviedo.
- **Dr. Martin Morgeneyer.** Profesor del Departamento de Procesos. Université de Technologie de Compiègne (Francia)
- **Dr. Amândio Luis Teixeira Pinto.** Profesor del Departamento de Ingeniería Civil. UTAD (Portugal)
- **Dr. Gabriel Pereiro López.** Investigador Doctor del Instituto de Cerámica de Galicia (USC)

CALIFICACIÓN:

Sobresaliente cum Laude



Escola Técnica
Superior de
Enxeñaría

UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

DEPARTAMENTO DE ENXEÑARÍA QUÍMICA

D. Manuel Bao Iglesias y D. Juan José Casares Long, Catedráticos de Universidade, da área de Enxeñaría Química,

INFORMAN:

Que a presente memoria titulada “**AVANCES EN AGLOMERACIÓN Y COMPACTACIÓN DE PARTÍCULAS**” que, para optar ao Grao de Doutor en Enxeñaría Química e Ambiental, presenta **D. Pablo García Triñanes**, foi realizada baixo a nosa inmediata dirección no Departamento de Enxeñaría Química da Universidade de Santiago de Compostela.

E para que así conste, asinan o presente informe en Santiago de Compostela, Novembro de 2009.

P.A.

P.A.

D. Manuel Bao Iglesias

D. Juan José Casares Long

Conforme o alumno:

P.A.

D. Pablo García Triñanes

AVANCES EN AGLOMERACIÓN Y COMPACTACIÓN DE PARTÍCULAS

ÍNDICE GENERAL

SUMMARY AND CONCLUSIONS

JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

TECNOLOGÍAS DE AGLOMERACIÓN DE PARTÍCULAS

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS CARBONATOS
EMPLEADOS

ESTIMACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE FLUJO

COMPORTAMIENTO BAJO COMPRESIÓN UNIAXIAL

EXPERIMENTACIÓN CON PRENSA DE RODILLOS

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

CONCLUSIONES

BIBLIOGRAFÍA

ANEXOS

CAPÍTULO 1 : JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

	p. 17
1.1 JUSTIFICACIÓN	21
1.2 OBJETIVOS	27
1.3 TABLA DE CONTENIDOS	28

CAPÍTULO 2 : TECNOLOGÍAS DE AGLOMERACIÓN DE PARTÍCULAS

	p. 33
2.1 CONSIDERACIONES GENERALES	35
2.2 MECANISMOS DE ENLACE	38
2.3 MÉTODOS DE AGLOMERACIÓN	
2.3.1 MÉTODOS DE VOLTEO CON AGITACIÓN MECÁNICA	50
2.3.2 MÉTODOS DE COMPACTACIÓN MEDIANTE PRESIÓN	54
2.3.3 MÉTODOS ALTERNATIVOS	64
2.4 CRITERIOS DE SELECCIÓN DE UN MÉTODO DE AGLOMERACIÓN	70
2.5 INGENIERÍA DE PROCESOS	72

CAPÍTULO 3 : TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS CARBONATOS EMPLEADOS

	p. 79
3.1 DENSIDAD REAL	83
3.2 DENSIDAD APARENTE	84
3.3 DISPERSIBILIDAD	85
3.4 SUPERFICIE ESPECÍFICA	86

3.5 POROSIDAD	89
3.6 DISTRIBUCIÓN GRANULOMÉTRICA	90
3.7 ANÁLISIS QUÍMICO	95
3.8 DIFRACCIÓN DE RAYOS X	96
3.9 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	103
3.10 PERMEABILIDAD	108
3.11 COMPRESIBILIDAD	111

CAPÍTULO 4 : ESTIMACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE FLUJO

p. 119

4.1 PROPIEDADES DE FLUJO	123
4.2 FLUIDIZACIÓN	124
4.2.1 PARÁMETROS DE CARACTERIZACIÓN	
4.2.1.1 VELOCIDAD MÍNIMA DE FLUIDIZACIÓN	126
4.2.1.2 CALIDAD DE FLUIDIZACIÓN	128
4.2.1.3 LÍMITE ELÁSTICO	128
4.2.2 CLASIFICACIÓN DEL COMPORTAMIENTO EN FLUIDIZACIÓN	129
4.2.2.1 PERTURBACIONES OBSERVADAS EN LA FLUIDIZACIÓN	132
4.2.3 DESARROLLO EXPERIMENTAL	135
4.2.4 RESULTADOS OBTENIDOS	139
4.3 ESFUERZOS DE CIZALLA	145
4.3.1 ENSAYO DE CIZALLA EN CÉLULA ANULAR	146
4.3.2 RESULTADOS OBTENIDOS	153
4.3.2.1 DIAGRAMAS DE MOHR	153
4.3.2.2 FUNCIÓN DE FLUJO	170
4.4 COMPORTAMIENTO REOLÓGICO	174
4.4.1 DETERMINACIÓN DE GRADIENTES DE ENERGÍAS Y ENERGÍA TOTAL CONSUMIDA	174
4.4.2 COEFICIENTE DE FRICCIÓN	179

CAPÍTULO 5 : COMPORTAMIENTO BAJO COMPRESIÓN UNIAXIAL

p. 186

5.1 PERSPECTIVA	190
5.2 COMPACTACIÓN UNIAXIAL	190
5.3 DESARROLLO EXPERIMENTAL	197
5.4 FACTOR DE COMPRESIBILIDAD	203
5.5 ESTUDIO DE MODELOS TEÓRICOS DE COMPACTACIÓN	
5.5.1 MODELO DE HECKEL	205
5.5.2 MODELO DE KAWAKITA	208
5.5.3 MODELO DE COOPER-EATON	210
5.6 TRABAJO INVOLUCRADO EN LA COMPACTACIÓN:	
CURVAS FUERZA-DESPLAZAMIENTO	212
5.7 ANÁLISIS DE MEZCLAS BINARIAS	219
5.7.1 INFLUENCIA DE LA ADICIÓN DE YESO	232
5.8 DETERMINACIÓN DE LA RESISTENCIA MECÁNICA	
5.8.1 IMPORTANCIA DE LA DUREZA DE LOS AGLOMERADOS	234
5.8.2 ESTUDIO COMPARATIVO	240
5.9 EVALUACIÓN DE LA VARIACIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA	249

CAPÍTULO 6 : EXPERIMENTACIÓN CON PRENSA DE RODILLOS

p. 254

6.1 JUSTIFICACIÓN	258
6.2 DESARROLLO EXPERIMENTAL	264
6.3 ANÁLISIS DE RESULTADOS	268

CAPÍTULO 7: DISCUSIÓN DE RESULTADOS

p. 278

CAPÍTULO 8: CONCLUSIONES

p. 294

BIBLIOGRAFÍA

p. 299

ANEXOS

p. 314

A-I ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

A-II LISTA DE FIGURAS

A-III LISTA DE TABLAS

SUMMARY AND CONCLUSIONS

This résumé is intended to reflect, in a broad way, the results of the work covered in full in the rest of the dissertation, and it is organized as a summary of each chapter as well as it represents a review of the overall themes, which pertain to the field of particle agglomeration technologies.

The most common reason for size enlargement by agglomeration is, as the term implies, the desire or need to obtain larger particle dimensions. As a further result of this physical modification of the original particulate solids, it is found that the characteristics of the new product are changed, improving the initial ones.

Some important advantages of agglomerated products are no segregation of co-agglomerated materials, fewer losses by spreading, improve storage and handling characteristics, reduce bulk volume and controlling final porosity or water solubility.

To be more specific, the aim of this thesis comprises the study of three pulverized carbonates of different nature and physicochemical properties with a common objective: to increase their particle size in order to form a granulated product.

The research work deals basically with the following issues:

- ***Characterization of the three different carbonates***
- ***Investigation of the flow properties***
- ***Behaviour under uniaxial pressure***
- ***Analysis of binary mixtures***
- ***Evaluation of the mechanical resistance***
- ***Pilot scale roll-press experiments***

In **Chapter 2**, agglomeration techniques are described from a technological point of view focusing on key aspects and process engineering concepts, associated with each methodology.

Based on the underlying theory, the analysis of the available agglomeration methods revealed that powder compaction is the most suitable procedure to achieve stable granules with the three carbonates studied, because of the simplicity of the equipment implied and the absence of drying stages or binder addition.

The benefits of agglomeration techniques are also described and the conflictive aspects inherent to this kind of processes are highlighted.

The bonding mechanisms are described with special emphasis in two alternatives: wet granulation and dry pressure compaction technologies describing the main factors that influence the success of the particle size enlargement process.

In relation with the granulation techniques, the distribution of the binder drops along the surface of the pulverized material and its penetration inside the powder bed represents a key factor, as well as, the growth stages because of their direct impact on relevant properties of the final granule such as porosity, size, structure and resistance.

In contrast, in the compaction methods the response of the powder bed when acting external pressure along it, and the evolution of the density, depends basically on the packing properties and on the friction forces influenced by its particle size distribution, particle shape and the air contained inside the micropores.

In accordance with this, it is worth emphasizing that the permeability of the powder determines the aptitude to release the air through the formed structure as consequence of the lower porosity.

Some properties which can influence a higher compact resistance are: a low elastic deformation, a high plastic deformation or a high surface roughness, and this resistance is dependent of the deformation degree that takes place at the contact points between particles.

Other alternative agglomeration methods are also incorporated, in order to give a panoramic view of this industrial discipline, and some process engineering considerations are noted as the stages of binder addition, mixing equipment, recycling lines, drying, post-treatment units, etc. which make this methods attractive from the economical point of view.

Chapter 3 refers to the characterization of the samples of the three carbonates (CA, MG and RE), commercially available as soil amendments, and the analysis of their physical and chemical properties was carried out using appropriate techniques.

The objective here is to increase the understanding of the relationship between the physical properties and the chemical composition, in order to determine and optimize how they affect the compression process and, in consequence, the mechanical behaviour of the compacts formed.

Measuring the powder samples by Laser Diffraction, the particle size distribution curves were established and the most relevant result obtained shows a narrowed curve for the magnesium carbonate MG and a lower dispersion coefficient. (Figures 3.5 and 3.6)

On the other side, Scanning Electronic Microscopy (SEM) gives morphological information about the powder's surface and it allows a precise study of the microstructure of the three carbonates.

The most important feature of these experiments was finding that calcium carbonate from marine origin, (RE), is formed by needle-shaped particles whilst the other carbonates are formed by granular particles (CA and MG). (Figures 3.15, 3.16 and 3.17)

These differences in the morphology of the particles affect directly the contact area between them, with this fact contributing to different contact forces and consequently diverse behaviour under compaction, and in consequence a different mechanical resistance of the compacts formed.

The experimental data tend to confirm the idea that the influence of particle shape is a dominant effect in the compaction process, particularly the morphology of RE determines its compression rate when acting low pressures, being conditioned as well by its higher initial porosity.

This carbonate presents also a higher brittle character than the other carbonates studied, and it presents a higher deformation and better packing capacity which influence a higher volume reduction.

In order to elucidate the crystalline species present in each carbonate, X-Ray Diffraction was used, comparing the obtained diffraction data of the powders against an existing database.

With respect to the chemical composition of each carbonate, the percentage of Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , K_2O and SiO_2 was determined by atomic absorption spectroscopy. (Table 3.8)

The results confirm the higher ratio of $MgCO_3$ present in the MG sample as magnesite such a considerably higher percentage of MgO, which undoubtedly influence its behaviour.

It is worth mentioning here the predominance of calcite as constituent of the carbonate RE as well as the presence of calcite, quartz, dolomite and muscovite as constituents of the calcium carbonate CA.

Powder compressibility is a key to flow behaviour, especially in volume-constrained flows. Under small loads, the particles may be pushed into the void spaces, causing consolidation which may progress until the individual void size is less than the particle size.

For the determination of compressibility different parameters were used: calculation of the tap density, Hausner ratio, Carr's index and estimation of Kawakita model parameters.

To complete the physical characterization, it was also measured surface area, porosity, pycnometric density, bulk density, and permeability of the samples.

Chapter 4 deals with the investigation of the flow properties of the three carbonates, and its dependence on the characterization parameters as well as its influence on the agglomeration process.

The work done compares the flow factors for each carbonate indentifying their behaviour and relating the results obtained with the findings in the fluidization tests, the shear cell tests and with the FT4 Freeman Rheometer tests.

These tests series allow the simulation of the operations of handling and processing of these materials and the estimation of parameters in order to compare their flow properties.

Shear tests were carried out using a Schulze Ring Shear Tester, providing data in relation with cohesive forces, friction forces and how they affect the flow of each carbonate powder.

From the results obtained, it should be noted that magnesium carbonate (MG) presents better flow properties relative to the other calcium carbonates mainly due the physical factors of its individual particles (lower particle size, morphology) and due to lower cohesive forces. (Tables 4.1, 4.3 and 4.9)

After analyzing the most significant differences that determine the behaviour of the bulk materials, along **Chapter 5**, a thorough study based on the response when the carbonates are subject to uniaxial compression is carried out.

An examination from the perspective of theoretical models is presented with the intention to explain the behaviour of each carbonate and reflecting the dependence with physical indicators.

Moreover, the comparison of the evolution of variables like porosity, apparent volume or relative density with pressure variations, provide valuable information and reveal the differences among the three carbonates.

The yield pressure, P_y , was determined over ranges of applied pressure from the linear portion of the *Heckel* plots which gave the best fit for the data points by using suitable software since the reciprocal of the slope can be regarded as numerically equal to the elastic limit and flow stress of a material. (Figure 5.13)

A lower yield pressure indicates greater plasticity of the calcium carbonate CA. As expected, the values obtained show a high hardness and a fragile behaviour characteristic of their compaction behaviour of brittle fracture.

Kawakita plots for the carbonate powders gave a linear relationship. The constants indicate the behaviour of the powders from the bulk density state to higher density states (flowability and cohesiveness). (Figure 5.15)

Additionally, the *Cooper-Eaton* model has been used; it assumes that the densification process takes place in two different stages, achieving the assignment of somehow a physical significance to the constant parameters of this equation. (Figure 5.17)

By analyzing data from the force-displacement curves, the values of specific energies involved in the compaction process can be extracted, to estimate in a practical way the net compression work necessary to construct compacts from CA, MG and RE. (Figures 5.22, 5.24 and 5.27)

In connection with this matter, the net compression work necessary to construct compacts using samples of the carbonates studied in this thesis, shows that it varies depending on the compaction pressure applied, but in all cases is greater for magnesium carbonate.

The investigation of the behaviour of binary mixtures of the three carbonates is undertaken using different formulations, varying the content of each. The main purpose is to verify the hypothesis based on the synergy effects on their physical and chemical characteristics with the aim of improving the behaviour in compaction.

The densification behaviour and the compaction properties are strongly influenced by the characteristics of the mixture since the ability of formulated powders to form satisfactory compacts depends on their plastic deformation and on their elastic recovery during decompression.

Also, the three carbonate powders are analyzed using the model of Kawakita and the net compression work necessary to construct the tables as well as the elastic work involved, is determined.

It is observed the non linear dependence of the parameters a and $1/b$ for the mixture MG-RE, and the reduction in the net compression work necessary to construct the tablets when the proportion of RE is increased. (Table 5.9)

The possibility of incorporating calcium sulphate hemihydrate as an additive to enhance the compressibility of the carbonates is evaluated, with mixtures containing fifteen per cent by weight, and subjecting duplicates of each sample to the same protocol. (Table 5.12)

It is established that this binder can act as a lubricant reducing the friction between the individual particles of the carbonates and increasing the effectiveness of compaction, as is clearly deduced from the analysis of the Kawakita parameters and the corresponding force-displacement profiles.

Finally, a detailed evaluation of the mechanical resistance of the compacts prepared is carried out using a tester developed in-house, Figure 5.50, as a comparative method. This resistance depends on the number and hardness of the bonds created between the particles during the consolidation phase.

The force required to break a compact and the abrasion resistance are a measure of the cohesion between particles. Generally, both variables take higher values with increasing compact density, as a function of pressure reached.

The device used for the measurements provides information about the strength of the bonds formed, and about the structure of the compacts and it is a variant of the classical radial or axial compression methods.

Once the compact is located exactly in the center of the void space, a piston is gradually forced to descend by the uniaxial press, and readings of the force exerted at a constant speed of 1 mm/min are made by the data collection system.

This test is particularly appropriate because of the structure of the specimens employed, and provides the real value of the resistance in the geometric center of the compacts, as well as being fast, simple and reproducible.

The correlation between the mechanical resistance, determined by the proposed method, and the net compression work necessary for their elaboration, indicates that the calcium carbonate CA is obtained with a higher final compact strength, requiring a lower specific energy on its development.

However, this tendency is not so clearly reflected for the carbonates MG and RE because their preparation requires a higher specific energy reaching lower values of mechanical strength.

In the particular case of marine-origin carbonate RE, it is observed some degree of fragmentation of the individual particles due to the brittle nature of this material and its peculiar morphology; a result corroborated when analyzing the particle size results.

Observation of the micrographs obtained by electron microscopy, of the fracture surfaces of the compacts constructed at the highest level of compressive pressure, show the predominantly intergranular fracture character in CA and MG. However, for the carbonate RE, it can be observed individual sheet fractures.

In **Chapter 6** the experiments carried out in a pilot scale roll press (Tables 6.3 - 6.7) are described, in order to verify the results obtained in the preceding chapters.

The fundamentals of roll compaction are complex because of its dependence on the material properties under test and the high number of parameters related to the operation of equipment.

The materials to be compacted by forces of friction, must pass through the narrow area between the rolls where the greater tension generates an agglomerated sheet just off the press.

As discussed in this chapter the success of the compact operation depends largely on the effectiveness of the feed system, which must therefore ensure a uniform and continuous flow of the material wanted to be agglomerated.

The interest of this appliance is to simulate small-scale operating conditions employed in the usual feeding systems into the commercial roll presses, and to verify the results obtained in the uniaxial compression tests.

The results demonstrate that calcium carbonate CA can be successfully compacted in a smooth roll pressing equipment using a compression force of 45 kN and a feeding pressure of 45 kPa, fixing the gap between rolls in 0.10 mm.

Nevertheless, the results obtained with magnesium carbonate samples are not entirely satisfactory, with this material requiring a high fines recycling ratio in order to improve the yield.

With respect to the carbonate of marine origin RE, its fragility induces a great amount of cracks and defects on the edges, but the central regions of the sheets exhibit greater hardness.

In **Chapter 7** the results obtained in the preceding chapters are considered jointly, and provide an overview of the problems of agglomeration inherent to the three carbonate powders studied and allow the establishing of relationships between the physical and chemical properties and the subsequent behaviour,

highlighting the practical applications derived from the experimental work and as well as the achievements and the limitations and unresolved items encountered.

Finally in **Chapter 8** it is specified the scope of the study undertaken and how the work presented in this thesis meets the objectives outlined in the introductory chapter.

The **conclusions** of the work are presented as follows:

1.- With respect to the physical characterization:

- ∴ It was found a direct relationship between the values obtained by determining the specific surface of magnesium carbonate (MG) and its behaviour in uniaxial compression. Besides, smaller particles of magnesium carbonate do not compact effectively because they exhibit a high hardness index.
- ∴ The needle-shaped particles observed in the calcium carbonate from marine-origin (RE) are the cause of their behaviour at high pressure and undergo some degree of fragmentation of its individual particles. However, at low pressure, its compressibility index is greater than the other carbonates studied. This material presents a higher porosity although once the air inside the pores is removed, the smaller ones only collapse at higher values of consolidation pressure. Additionally this carbonate is characterized by a pronounced fragile nature and has a greater deformation capacity experiencing a greater reduction in its apparent volume.
- ∴ Calcium carbonate (CA) has greater cohesive forces between individual particles, and the compressibility factor is much higher than the other carbonates studied.

2.- With regard to the flow properties and in accordance with the experimental testing of fluidization and shear tests:

- .: Magnesium carbonate (MG) has better flow characteristics with respect to calcium carbonates compared, mainly due to physical factors such as particle size and its smaller cohesive forces between particles.
- .: A comparison between flow indexes for each of the carbonates that identify its behaviour, is carried out and the parameters obtained (friction coefficient values, flow factors, yield stresses, consolidation stresses, etc) are consistent with the findings obtained by fluidization tests, shear testing and rheometry testing.

3.- Concerning to the behaviour under uniaxial compression:

- .: The net compression work necessary to construct compacts with the carbonates selected for this study, vary according to the applied compressive stress but it is always greater for carbonate MG. With respect to the elastic work it is greater for the carbonate RE.
- .: The compressibility of binary mixtures clearly increases as RE is added to the mixture, especially in the case when blended with magnesium carbonate MG. However, the effect is divergent in the case of binary mixtures CA-RE, which shows that the behaviour of this mixture towards the compression work of adhesion is not as effective.
- .: The addition of calcium sulfate hemihydrate increases, in all cases, the compressibility compared with the use of carbonates CA, MG and RE separately.

∴ The correlation between the mechanical strength, determined by the comparative method introduced, and the net compression work done indicates that the compacts made with calcium carbonate CA present a higher resistance with the advantage of requiring lower specific energy involved in its formation. This trend is not reflected in the other materials (MG and RE), since the formation of the compacts need higher compression work to reach, however, lower resistance.

4.- From the experimental work conducted in the pilot roll-press it can be deduced:

∴ Calcium carbonate (CA) can be compacted in a roller press using an upright force of 45 kN and pressures in the feed system above 45 kPa maintaining a roll gap of 0.10 mm with very satisfactory results.

∴ Roll compaction is presented as a suitable method for the agglomeration of the carbonates studied, because it works as a continuous operation that promotes the formation of dense granules and do not require an additional drying stage which would increase the production costs.

'If you cannot measure it, you cannot improve it'.

William Thomson, Lord Kelvin (1824-1907)

CAPÍTULO 1:

Justificación y objetivos

El contenido de este capítulo describe los objetivos generales del trabajo y su justificación. Se hace además una descripción del contenido de cada capítulo de este trabajo y un breve resumen del mismo.

CAPÍTULO 1: JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

1.1 JUSTIFICACIÓN	21
1.2 OBJETIVOS	27
1.3 TABLA DE CONTENIDOS	28

1.1. JUSTIFICACIÓN

La presente tesis doctoral abarca el estudio de 3 carbonatos pulverizados de tamaño de partícula inferior a 100 μm de distinta naturaleza y propiedades fisicoquímicas, con un objetivo principal común: conseguir un aumento del tamaño de partícula para conformar un producto granulado.

La temática de la aglomeración se aborda desde el punto de vista tecnológico para describir los fundamentos de los procesos más empleados en las operaciones de aumento de tamaño de partícula así como el estudio de las técnicas de caracterización de materiales pulverizados, el estudio de las propiedades de flujo y los ensayos de compactación que permiten obtener información acerca de las condiciones de operación óptimas para obtener un granulado resistente y con la porosidad necesaria para su idónea aplicación.

Este trabajo surge como consecuencia de estudios previos orientados al estudio de mercado de fertilizantes y enmiendas para suelos agrícolas.

La información y conclusiones recogidas en este trabajo son fruto de ensayos y estudios de laboratorio y planta piloto que pretenden cubrir la falta de información existente en el plano científico sobre la comprensión de los mecanismos de aglomeración de materiales sólidos pulverizados y el efecto de ciertos parámetros en la resistencia final de los compactos obtenidos.

En el mercado de los minerales industriales, se conoce por carbonato cálcico al producto obtenido por molienda fina o micronización de calizas altamente puras, por lo general con más del 98 % de contenido en CaCO_3 y un tamaño de grano inferior a 45 μm . Se identifica por GCC (*ground calcium carbonate*), en contraposición con el carbonato cálcico sintético, o PCC (*precipitated calcium carbonate*).

Las aplicaciones industriales del GCC son muy numerosas. Se utiliza como carga para papel (en sustitución del caolín) y plásticos (mejora la velocidad de extrusión del PVC y sus propiedades mecánicas), en la industria química básica, la industria de cementos, de pinturas, adhesivos, vidrio, cerámica, cosmética y en la industria farmacéutica. En las industrias agropecuarias se utiliza para alimentación animal.

Los productos industriales de GCC son casi tan variados como sus aplicaciones y el tamaño de grano es determinante en el precio.

El carbonato cálcico (material CA) que será objeto de estudio es un producto comercial de baja granulometría utilizado como enmienda de suelos agrícolas que se separa del empleado como materia prima de la industria de cementos.

El carbonato cálcico reacciona para formar óxido de calcio y dióxido de carbono (a unos 900°C) y el óxido de calcio y los silicatos reaccionan para formar di- y tri- silicatos de calcio (a temperaturas entre 900 y 1500°C). Las reacciones que producen aluminato tricálcico y aluminoferrita tetracálcica ocurren en un grado inferior. La variación en las proporciones de estos cuatro componentes (disilicato cálcico, trisilicato cálcico, aluminato tricálcico y aluminoferrita tetracálcica) determinan las propiedades del cemento resultante (Instituto Español del Cemento y sus Aplicaciones, 2006).

Galicia, debido a su clima húmedo, y la presencia de materiales geológicos de carácter ácido con predominio de sistemas abiertos, posee suelos con bajos valores de pH. Como consecuencia, se producen distintos limitantes a nivel de fertilidad, de los cuales el más importante es el predominio del aluminio, que ocupa la mayor parte de las posiciones de intercambio catiónico del suelo.

Este problema se puede solucionar a través del encalado, ya que a pH mayor de 5 el aluminio precipita. Un suelo es considerado ácido cuando su pH, medido en relación al KCl, es menor de 4,5 (García-Rodeja y Macías, 1984).

El encalado es la técnica más antigua y conocida para realizar la corrección de la acidez del suelo y consiste en agregar enmiendas calcáreas como correctores mediante su pulverización directa sobre el terreno (Mosquera, 2007).

Las ventajas de la aplicación de caliza al suelo son principalmente:

- Corrector de pH mejorando la producción de cultivos y la asimilación de fertilizantes.
- Mejora de la estructura del suelo.
- Aporte de calcio natural y asimilable.

La efectividad de la caliza agrícola depende de su contenido en calcio, su valor neutralizante, su tamaño de partícula y su superficie específica (Finck, 1988).

Siendo más reactiva la caliza pulverizada, presenta limitaciones relativas al manejo, distribución y aplicación, así como, retenciones por parte de los consumidores principales (agricultores y ganaderos). La aglomeración mejora todos los puntos anteriores sin reducir sensiblemente la superficie, y por extensión la reactividad necesaria para los efectos que se persiguen.

Un producto granulado favorecería la mecanización en la aplicación directa al suelo así como las propiedades de flujo y transporte, la formación de mezclas no segregables y una mejor distribución y disponibilidad.

Otro producto que se comercializa y es de amplio interés es la caliza magnesiana (material MG).

La magnesita mineral se calcina a una temperatura de 1.000 °C obteniéndose la magnesita cáustica (MgO) que posee una alta biodisponibilidad debido a su estructura macrocristalina.

Todos los suelos contienen cationes calcio (Ca^{+2}) y magnesio (Mg^{+2}) procedentes de las posiciones de intercambio negativas de arcillas y materia orgánica. El calcio y el magnesio son nutrientes esenciales de las plantas, y su forma iónica es asimilada por las plantas mediante un intercambio iónico y su cantidad y proporción relativa suelen reflejar la matriz del suelo y un adecuado balance entre ambos favorece enormemente la eficacia de la fertilización (Thompson, 1988).

El tercer carbonato empleado en este estudio es el “carbonato cálcico de origen marino” procedente de una planta de tratamiento de residuos de la industria de conservas de mejillón (material RE).

En Galicia, se producen anualmente, unos 298 millones de kilogramos de mejillón. El 65% de esta producción es procesado por el sector conservero y de congelados. Si se tiene en cuenta que la concha del bivalvo se corresponde con el 50% de la masa, se originan anualmente aproximadamente 96.000 t de residuo de concha (Anuario de Acuicultura-Xunta de Galicia, 2006).

El residuo procedente de las industrias de procesado de mejillón se somete a un proceso de eliminación de la materia orgánica mediante su calcinación a 550 °C. A una temperatura superior a 700 °C se produce la descarbonatación con formación de CaO.

Así pues, la concha puede actuar como corrector del pH en suelos ácidos si se encuentra debidamente pulverizada, debido a su estructura morfológica y a la alta reactividad del carbonato cálcico constituyente.

Las propiedades mecánicas de los carbonatos juegan un papel decisivo en los procesos de aglomeración puesto que son un importante reto a la hora de diseñar y mejorar un producto granulado. Por lo tanto, la predicción de los mecanismos de granulación tiene un interés obvio en este tipo de tecnologías.

El proceso de densificación que conduce a la obtención de un granulado transcurre a través de diferentes etapas que son función de las características de los materiales pulverizados y de su comportamiento mecánico por lo que,

éstos y otros aspectos tecnológicos requieren ser analizados de manera rigurosa para predecir el comportamiento y seleccionar la tecnología de aglomeración más idónea.

Otro factor importante a tener en cuenta en el comportamiento de los carbonatos a la hora de su manejo en operaciones de aglomeración son sus propiedades de flujo. Éstas se analizarán de manera comparativa así como los esfuerzos de cizalla entre las partículas de cada material y su comportamiento en condiciones de fluidización.

Complementariamente se evaluará el comportamiento de los carbonatos en un equipo de experimentación mediante compresión entre rodillos a escala de planta piloto.

La figura 1.1 muestra fotografías tomadas de los carbonatos pulverizados empleados en esta tesis.

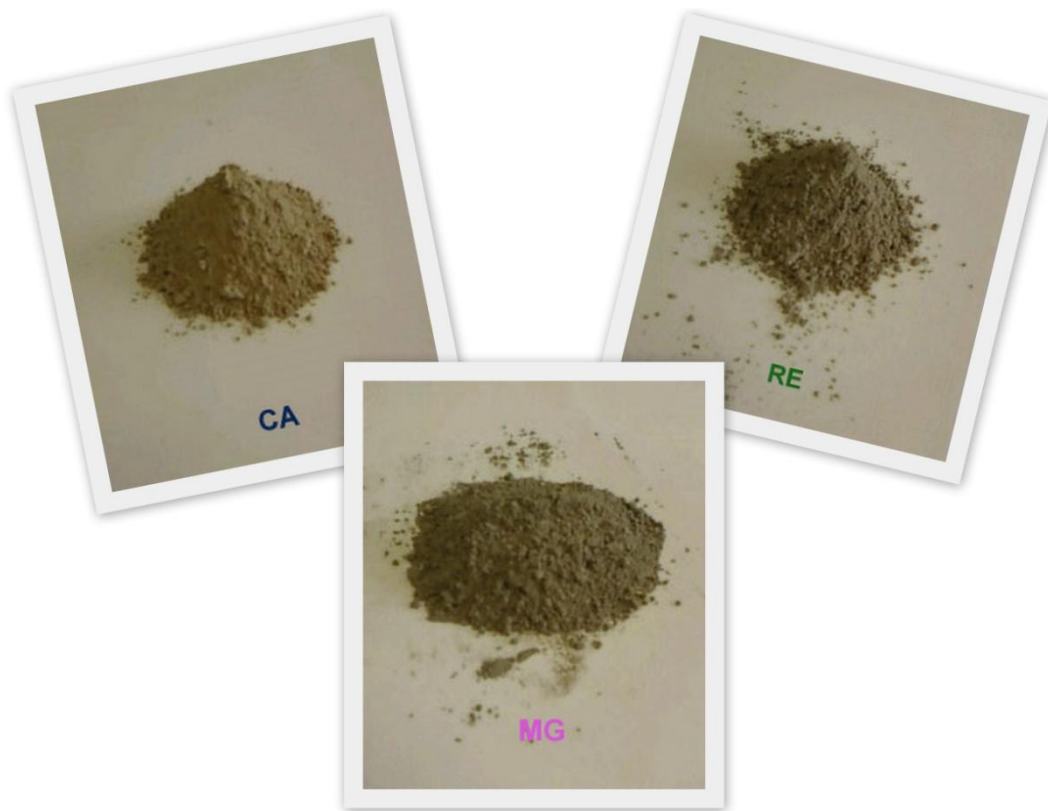


Figura 1.1. Carbonatos pulverizados empleados como materias primas.

En la figura 1.2 se muestra la secuencia de estudios correspondientes a cada una de las etapas en las que se dividió el plan de trabajo desarrollado.

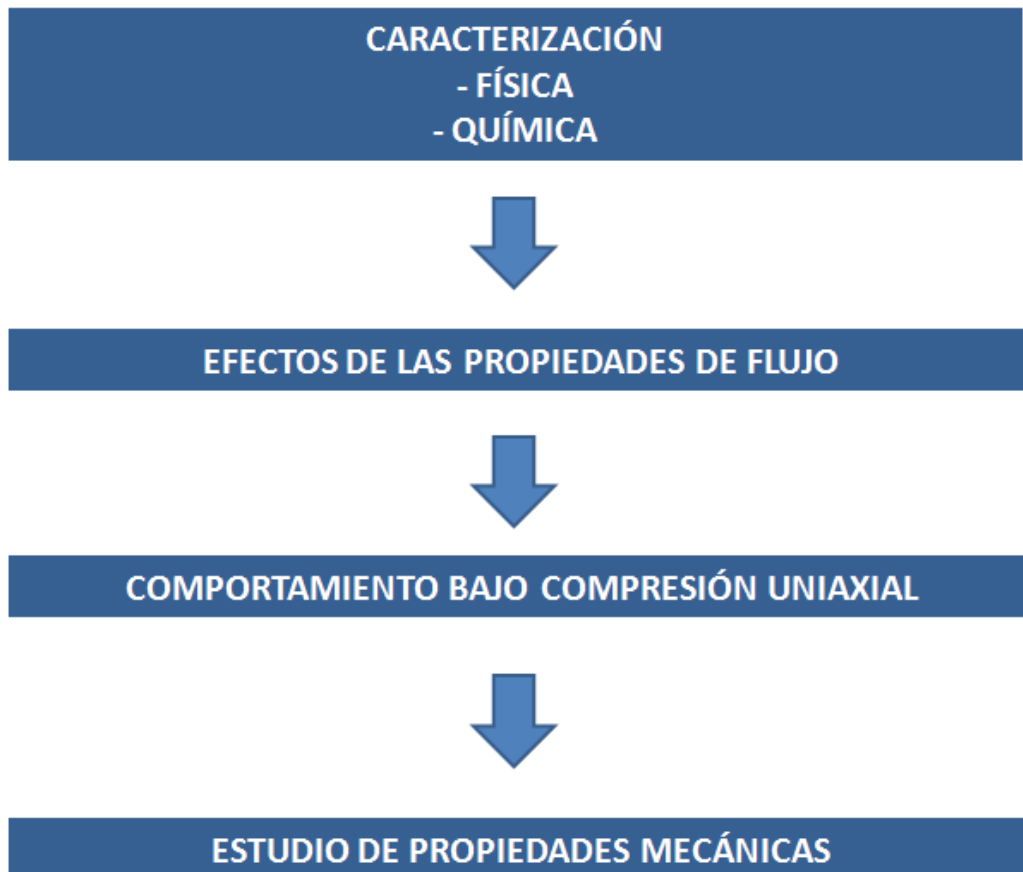


Figura 1.2. Esquema conceptual de los campos de estudio de la tesis doctoral.

1.2 OBJETIVOS

Los objetivos definidos para el trabajo de tesis que aquí se presenta son los siguientes:

1. Evaluar la aplicación de los métodos de aglomeración más idóneos para los carbonatos estudiados.
2. Realizar una caracterización de los carbonatos objeto de estudio con el fin de obtener la información más relevante.
3. Estudiar las propiedades de flujo de los materiales pulverizados y su relación con los parámetros de caracterización, así como su influencia en el proceso de aglomeración.
4. Identificar los mecanismos mediante los cuales se produce la compactación de los carbonatos y de mezclas binarias de los mismos.
5. Determinar la influencia de la adición de sulfato de calcio hidratado como sustancia ligante.
6. Relacionar los parámetros físicos y químicos de los materiales pulverizados con su comportamiento en compresión.
7. Desarrollar un método de evaluación de la resistencia de los materiales compactados.

1.3. TABLA DE CONTENIDOS

CAPÍTULO 1.

JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

Se describen los objetivos generales de la tesis y su justificación. Se hace, además, una descripción del contenido de cada capítulo de este trabajo y un breve resumen del mismo.

CAPÍTULO 2.

TECNOLOGÍAS DE AGLOMERACIÓN DE PARTÍCULAS

Se resumen las características de los procesos de aglomeración de partículas haciendo una clasificación de las metodologías disponibles, los factores claves y los conceptos de ingeniería de procesos relacionados. Además se hace una revisión crítica de la bibliografía científica y de los avances en las tecnologías de aumento de tamaño de partícula.

CAPÍTULO 3.

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS CARBONATOS EMPLEADOS

Se describen las técnicas de caracterización y de análisis empleadas y se hace un breve resumen de su fundamento teórico, los procedimientos de operación y las particularidades más destacables de los carbonatos objeto de estudio.

CAPÍTULO 4.

ESTIMACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE FLUJO

Se profundiza en los aspectos directamente relacionados con las propiedades de flujo de los materiales sólidos estudiados así como en su trascendencia en los procesos de aglomeración.

CAPÍTULO 5.

COMPORTAMIENTO BAJO COMPRESIÓN UNIAXIAL

Se analiza el comportamiento de los 3 materiales estudiados bajo compresión uniaxial así como el de algunas mezclas binarias y la dureza de las probetas obtenidas. También se muestra un método desarrollado en el trabajo para estimar la resistencia de cada muestra de modo comparativo.

CAPÍTULO 6.

EXPERIMENTACIÓN CON PRENSA DE RODILLOS

Se describen los experimentos de compactación llevados a cabo mediante un equipo de laminación adaptado especialmente para realizar ensayos de compresión entre rodillos con los materiales estudiados.

CAPÍTULO 7.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Se analizan las relaciones existentes entre los resultados obtenidos en los capítulos precedentes y se comparan con otros estudios de temática similar resaltando las aportaciones prácticas derivadas del trabajo experimental realizado y se ponen de manifiesto las limitaciones y los aspectos no resueltos.

CAPÍTULO 8.

CONCLUSIONES

Se enfatiza el alcance del estudio experimental llevado a cabo y se exponen las reflexiones de mayor trascendencia y los puntos principales de la tesis.

CAPÍTULO 9.

BIBLIOGRAFÍA

Listado de los artículos científicos, libros, tesis y demás material bibliográfico consultado.

CAPÍTULO 2:

Tecnologías de aglomeración de partículas

Se resumen las características de los procesos de aglomeración de partículas haciendo una clasificación de las metodologías disponibles, los factores claves y los conceptos de ingeniería de procesos relacionados. Además se hace una revisión crítica del estado del arte y de los avances en las tecnologías de aumento de tamaño de partícula.

CAPÍTULO 2: TECNOLOGÍAS DE AGLOMERACIÓN DE PARTÍCULAS

2.1 CONSIDERACIONES GENERALES	35
2.2 MECANISMOS DE ENLACE	38
2.3 MÉTODOS DE AGLOMERACIÓN	
2.3.1 MÉTODOS DE VOLTEO CON AGITACIÓN MECÁNICA	50
2.3.2 MÉTODOS DE COMPACTACIÓN MEDIANTE PRESIÓN	53
2.3.3 MÉTODOS ALTERNATIVOS	64
2.4 CRITERIOS DE SELECCIÓN DE UN MÉTODO DE AGLOMERACIÓN	70
2.5 INGENIERÍA DE PROCESOS	72

2.1 CONSIDERACIONES GENERALES

El aumento del tamaño de partículas mediante procesos de aglomeración es un término genérico que engloba las operaciones unitarias relacionadas con la tecnología de materiales pulverizados, de medios granulares y la mecánica de sólidos. Se trata, por lo tanto, de una especialidad multidisciplinar de la ingeniería química que comprende los procesos y todas las actividades relacionadas con el manejo y operación, así como de las interacciones entre partículas a nivel microscópico y su desarrollo.

El éxito de este tipo de procesos de aumento de tamaño de partícula, está basado en obtener aglomerados de mayor tamaño mediante la unión de entidades discretas por medio de fuerzas físicas de corto alcance ya sean entre unidades elementales o entre partículas y sustancias ligantes. Dichos ligantes son sustancias que se adhieren química o físicamente a las superficies del sólido y forman uniones entre partículas de material (Mort, 2005).



TECNOLOGÍA HÚMEDA



TECNOLOGÍA SECA

Figura 2.1. Aspecto de gránulos formados mediante procesos de aglomeración de partículas a partir de partículas individuales.

Estrictamente, la aglomeración está considerada una operación unitaria de naturaleza diferente a la cristalización o a otros métodos orientados, de igual manera, a producir sólidos granulares como, por ejemplo, la solidificación mediante fundido (empleada en el campo cerámico y metalúrgico).

A pesar de que en dichos procesos existe un crecimiento del tamaño de las partículas individuales, no existen fuerzas externas responsables de su adherencia.

Más allá de favorecer las propiedades de manejo y procesado, los procesos de aglomeración se emplean también para modificar las propiedades superficiales y para lograr la formulación de mezclas de distintos componentes minimizando la segregación (York, 2003).

Las ventajas derivadas del uso de las tecnologías de aumento de tamaño de partícula son las siguientes:

- Mejorar las propiedades de flujo y de transporte.
- Proveer dosis específicas de granulados farmacéuticos, alimentos para el ganado, agroquímicos, etc.
- Mejorar la salud e higiene en las operaciones de manejo de sólidos y minimización de pérdidas de materiales de baja granulometría.
- Aumentar la densidad de materiales a granel.
- Formar mezclas no segregables.
- Controlar la porosidad y la relación superficie/volumen (muy importante en el manejo de catalizadores metálicos).
- Controlar la solubilidad en agua (muy importante en productos fertilizantes).
- Mejorar las propiedades mecánicas y formación de nuevas estructuras (Industria cerámica y metalúrgica).
- Mejora del aspecto del producto en busca de nuevos mercados potenciales (Industria Alimentaria).

Existen diferentes tipos de tecnologías de aglomeración de partículas en función de los fundamentos empleados en las unidades de operación (compactación, granulación, extrusión, briqueteado, pelletización, encapsulación, sinterización) (Bohnet, 2004).

Cuando la aglomeración se realiza fundamentalmente por agitación el proceso se conoce como granulación. Sin embargo si la fuerza impulsora es la presión, el proceso se define como compactación o extrusión según la intensidad de la presión aplicada (Perry, 2008).

La aglomeración también puede llevarse a cabo mediante calor, lo que conlleva procesos de sinterización controlada del lecho de partículas. Si bien, algunas de estas técnicas son muy similares, reciben su nombre específico en función del tipo de industria que las emplean mayoritariamente.

Algunas de las diversas aplicaciones y materias primas de este campo de trabajo multidisciplinar son la industria de pigmentos, catalizadores, absorbentes, fertilizantes, finos de carbón, pellets de madera, piensos, alimentos para animales, materiales cerámicos, pulvimetalúrgica, plásticos, minerales, fungicidas, insecticidas, productos farmacéuticos, industria alimentaria, detergentes, etc (Ennis, 1996).

A pesar de la gran experiencia existente en este tipo de industrias, la mayor parte de las operaciones de control, escalado, y desarrollo de estos procesos industriales eran casi siempre basadas en la experiencia práctica hasta hace muy pocos años y ejecutadas como un arte en el seno de las industrias con escasa investigación científica al respecto y, en general, de carácter cualitativo (Litster, 2003).

La investigación y el desarrollo en las operaciones de aglomeración y aumento de tamaño de partícula es, por lo tanto, un complejo campo de trabajo multidisciplinar que engloba una gran variedad de procesos según el ámbito de aplicación de los materiales empleados.

El método de tanteo se utiliza de manera generalizada todavía para modificar las variables de proceso con el fin de mejorar las características de un gránulo final. Dicho método depende siempre de la elección de los experimentos y de la destreza del personal técnico.

La aplicación de un riguroso diseño de experimentos permite un mejor aprovechamiento, puesto que permite obtener la influencia de las distintas variables de proceso y la interacción entre ellas (Lazic, 2004).

Resulta más conveniente y efectivo el buscar la influencia de las variables de proceso en las propiedades del producto final granulado desde la óptica de la mecánica de sólidos.

La elección apropiada de los equipos de aglomeración se basa fundamentalmente en los siguientes aspectos:

- Las propiedades físicas y químicas de las materias primas.
- Los requerimientos y el uso final de los productos deseados.

2.2 MECANISMOS DE ENLACE

Los procesos de aglomeración pueden clasificarse en función del mecanismo principal mediante el cual se unen las partículas formando el producto requerido.

En esencia, el mecanismo de un proceso de aglomeración engloba aspectos físicos y químicos que causan la adhesión y el enlace entre las superficies de las partículas sólidas y resulta necesaria la comprensión de los fenómenos que tienen lugar a nivel microscópico para que la formulación y la aplicación de un modelo de estudio pueda validarse y permita su implantación a nivel macroscópico.

Para que el proceso de adhesión sea efectivo, la intensidad de los enlaces formados entre las partículas primarias debe superar las fuerzas que perturban dicha formación.

Desde el punto de vista cuantitativo, las fuerzas de adhesión alcanzan un valor determinado por la relación $\frac{k \cdot d}{a^2}$ siendo k una medida de las fuerzas interparticulares y donde d representa el diámetro medio de dichas partículas, mientras que a representa la distancia entre ellas.

Dado que las fuerzas contrarias a la aglomeración generalmente dependen del volumen, a modo de generalización, el cociente R entre las fuerzas de adhesión y estas fuerzas disruptivas viene expresado por:

$$R = \frac{\frac{k \cdot d}{a^2}}{d^3} \quad (\text{E.2.1})$$

Por lo tanto, la ecuación anterior sirve para obtener una clasificación de los procesos de granulación en función de la medida de las fuerzas implicadas en el proceso de adhesión (Ennis, 1996).

Cuando las partículas sólidas se encuentran en medio seco, k debería ser una medida de las interacciones mediante fuerzas de van der Waals o Culómbicas.

Si estas interacciones no son suficientes como para inducir un proceso de aglomeración se debería aumentar la fuerza del enlace o reducir la distancia entre las partículas implicadas. Para este efecto existe la posibilidad de aplicar una presión o añadir agentes que actúen como adhesivos o ligantes.

El tamaño de las partículas, la estructura del gránulo formado, la cantidad de humedad o la tensión superficial del líquido empleado como ligante determinan la magnitud de las fuerzas interparticulares.

Rumpf (1962) identificó 5 posibles mecanismos responsables de las fuerzas que operan durante proceso de aglomeración, y en ocasiones están involucrados dichos mecanismos alternativamente o en paralelo.

Dicha clasificación incluye puentes sólidos ^{I)}, fuerzas de adhesión por el empleo de ligantes viscosos ^{II)}, puentes líquidos y fuerzas capilares ^{III)}, fuerzas de atracción entre partículas sólidas ^{IV)} y enlaces de acoplamiento ^{V)}.

A continuación, se relatan dichos mecanismos y los subgrupos correspondientes de mayor a menor valor de k :

I. Puentes sólidos

- Enlaces minerales y puentes mediante sinterización.
- Reacción química.
- Fundido parcial.
- Ligantes endurecedores.
- Cristalización de sustancias disueltas.

Los puentes sólidos derivan del material depositado entre las partículas aglomeradas. Su desarrollo se lleva a cabo mediante difusión de moléculas de una partícula a otra a través de fusión parcial en los puntos de contacto donde se desarrollan las presiones más elevadas, especialmente a altas temperaturas. También pueden formarse mediante reacción química, cristalización de sustancias disueltas, endurecimiento de ligantes o solidificación de componentes fundidos.

Su fuerza depende del área de contacto, de la intensidad del puente formado por el material, siendo la porosidad de la estructura formada un factor determinante (Pietsch, 2002).

Una representación de este tipo de enlace entre dos partículas puede verse en los apartados a) y b) de la Figura 2.2.

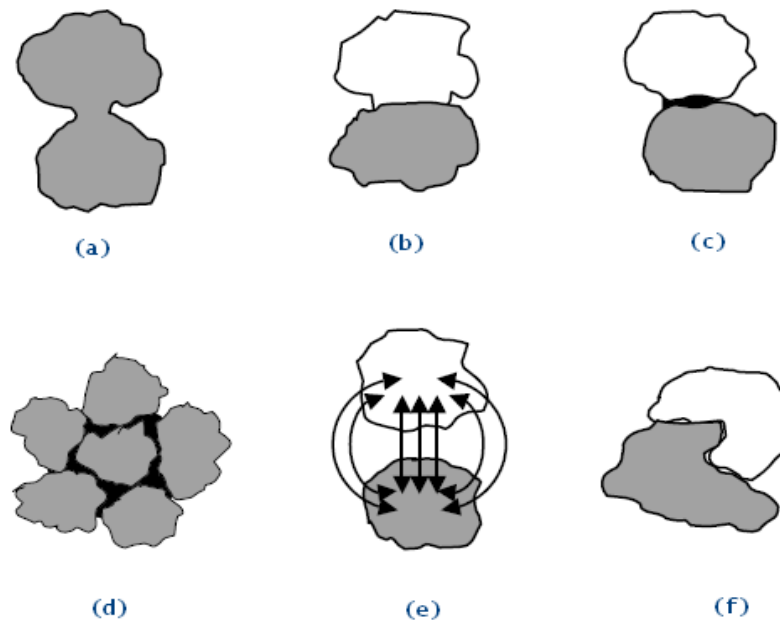


Figura 2.2. Diferentes mecanismos de enlace en procesos de aglomeración:

- a) Puentes de sinterización parcial; b) Acción de ligantes endurecedores mediante reacción química; c) Acción de ligantes que forman puentes líquidos; d) Fuerzas capilares; e) Fuerzas moleculares y electrostáticas; f) Enlaces de acoplamiento.

Fuente: Agglomeration Processes: Phenomena, Technologies, Equipment. Wolfgang Pietsch. Wiley-VCH.

II. Fuerzas de adhesión y cohesión mediante el uso de ligantes viscosos

- Ligantes de alta viscosidad.
- Capas de adsorción.

III. Fuerzas interfaciales y presión capilar en líquidos con movimiento libre

- Puentes líquidos.
- Fuerzas capilares en la superficie del agregado.

En los puentes líquidos, la fuerza de adhesión entre las partículas es función de la tensión superficial del sistema líquido/aire (en el caso de una gota de líquido) o de la presión capilar.

La disponibilidad de suficiente humedad para producir una fina capa que rodee las partículas discretas contribuye a su enlace disminuyendo de manera eficiente la distancia entre las partículas e incrementando el área de contacto.

Los enlaces formados pueden tener una dureza considerable y normalmente el uso de ligantes de alta viscosidad conduce a la formación de enlaces más fuertes.

Una representación de este tipo de enlace entre dos partículas puede verse en los apartados c) y d) de la Figura 2.2.

IV. Fuerzas de atracción entre partículas sólidas

- Fuerzas moleculares (fuerzas de valencia, fuerzas de van der Waals)
- Fuerzas electrostáticas
- Fuerzas magnéticas

Dichas fuerzas son de carácter superficial y favorecen la estabilidad del aglomerado mediante un incremento en la relación superficie/masa.

En concreto, las fuerzas de van der Waals resultan de interacciones entre dipolos a nivel molecular y actúan a distancias muy cortas. Por su parte, las fuerzas electrostáticas son de menor intensidad y se derivan de cambios en las superficies de las partículas. Su comportamiento depende de la composición, pues ésta define la conductividad en la superficie, y por lo tanto las cargas en puntos de alto potencial en las partículas. La magnitud de este tipo de interacciones se encuentra en torno a los 0,1 eV y decrece con la sexta potencia de la distancia entre las moléculas.

El máximo rango de distancia de las fuerzas de van der Waals está en torno a 100 nm, distancia que es elevada si la comparamos con los enlaces químicos (fuerzas de valencia).

La mayor parte de las superficies de las partículas individuales del material de entrada son rugosas y presentan protuberancias que aumentan la distancia

efectiva entre los centros de cada partícula y disminuyen las atracciones por fuerzas de van der Waals (Pietsch, 1997).

Dado que la rugosidad de los picos en las partículas de menor tamaño es menor en valor absoluto, la probabilidad de adhesión es mayor para materiales pulverizados de menor tamaño de partícula. Dichas partículas poseen una mayor área superficial y menores distancias entre ellas lo que genera mayores fuerzas de adhesión.

Este hecho tiene como consecuencia peores propiedades de flujo y fenómenos de aglomeración natural espontáneos.

Una representación de este tipo de fuerzas puede observarse en el apartado e) de la Figura 2.2.

V. Enlaces de acoplamiento

Las partículas de un material pueden acoplarse unas en torno a otras formando una estructura cerrada, que estará favorecida en los casos en los que la morfología de las partículas favorezca dicho acoplamiento. Así, por ejemplo, las partículas que tengan forma de fibras o plaquetas serán más propensas a este tipo de enlaces cuya primera consecuencia es la disminución de la densidad aparente.

Este acoplamiento puede ser estandarizado de manera que las partículas encajen de manera eficaz unas con otras, y la resistencia mecánica de los aglomerados formados resulta menor en magnitud comparada con la de otros mecanismos de enlace.

Debe señalarse que cada partícula interacciona en realidad en un entorno tridimensional de varias partículas que la rodean y los puentes o campos de fuerza se hacen efectivos en los puntos de coordinación entre las partículas.

El número global de puntos de interacción de cada partícula individual en la estructura de un aglomerado se conoce como número de coordinación “ n ”.

Si bien, la determinación de este número puede hacerse muy compleja en los casos en los que la geometría de las partículas sea irregular y cuando su tamaño es muy bajo puesto que en un aglomerado existirán un número muy elevado de partículas primarias.

Una idea de la magnitud de este número puede obtenerse indirectamente si conocemos la porosidad de un aglomerado. Puesto que, a menor porosidad, mayor índice de coordinación.

Los enlaces se forman por unión de las partículas que se adhieren unas a otras para formar los gránulos, y estos enlaces deben ser en consecuencia suficientemente fuertes como para prevenir la disgregación del producto acabado y resistir las etapas posteriores de manejo y transporte (Reynolds, 2005).

Para un empaquetamiento de partículas esféricas del mismo tamaño el número de coordinación n y la porosidad o fracción de huecos ε se relacionan mediante la siguiente expresión:

$$n \cdot \varepsilon \approx \pi \quad (\text{E.2.2})$$

La resistencia mecánica de los aglomerados formados depende fuertemente de la porosidad y del tamaño de partícula de los materiales primarios, más estrictamente, de su área superficial específica (Rumpf, 1970).

La resistencia se correlaciona con la porosidad de acuerdo con una función exponencial:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-k\varepsilon} \quad (\text{E.2.3})$$

En la expresión anterior, σ expresa la resistencia a una determinada porosidad, σ_0 se identifica con la resistencia teórica para un valor de porosidad cero y k es una constante de proporcionalidad.

El típico ensayo necesario para romper un material aglomerado es el test de compresión diametral y evalúa la resistencia mecánica en la dirección radial o axial en función de la posición del compacto cilíndrico objeto de estudio (Figura. 2.3).

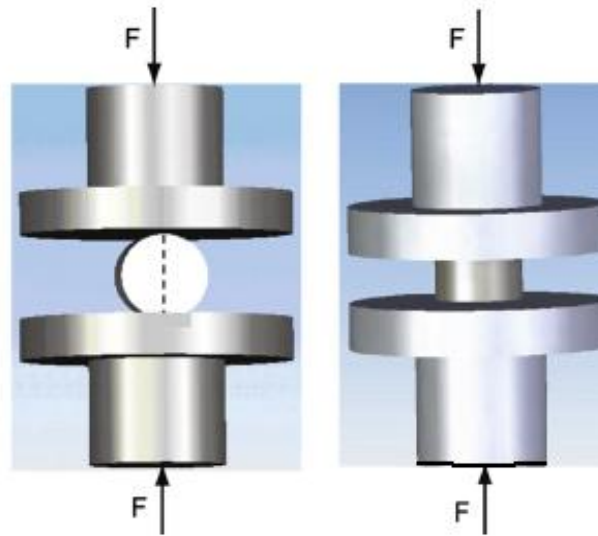


Figura 2.3. Representación del test de medida de resistencia de un compacto cilíndrico: -radial (izquierda) y axial (derecha)-

Fuente: International Journal of Solids and Structures. Vol. 45, 3088–3106 (2008)

La compresibilidad de un material se define como su capacidad para reducir su volumen relativo cuando es sometido a una presión de compactación (Grossmann, 2004).

Por otra parte, la compactabilidad es la propiedad del material para ser comprimido y formar un compacto de una determinada dureza (ya sea medida en forma de dureza radial, axial o resistencia a la deformación).

Esta propiedad estará influenciada por la tendencia a la deformación de las partículas mientras que su propensión a la fragmentación y el tamaño de partícula tendrán menor trascendencia en la resistencia final del compacto formado salvo en los casos en los que la fragmentación introduzca un aumento evidente de las propiedades superficiales de las partículas y aumente su deformabilidad (Tomas, 2004).

Leuenberger (1985) desarrolló una relación entre la resistencia a la deformación con la presión aplicada y la densidad relativa. Se supone en este modelo que la densidad relativa de un compacto permite que un mayor número de partículas se pongan en contacto y este hecho aumenta la resistencia a la deformación.

Esta ecuación, de carácter exponencial, se expresa como:

$$D = D_{\max} \left[1 - e^{-(\sigma \gamma \rho_r)} \right] \quad (\text{E.2.4})$$

donde D representa la resistencia a la deformación, D_{\max} expresa la deformación máxima teórica; que se corresponde con la susceptibilidad a la compresión, σ representa la tensión aplicada y ρ_r la densidad relativa. La constante γ expresa la tasa a la que la resistencia del compacto aumenta a medida que se aumenta la tensión aplicada. Por lo tanto, un valor alto de γ implicará que el valor de D se acerca a D_{\max} y podrá alcanzarse una disminución drástica en la porosidad del compacto con fuerzas de compresión relativamente bajas.

Un material que experimente deformación plástica tendrá en consecuencia un valor de γ elevado y un valor de D_{\max} bajo y a la inversa en el caso de los materiales quebradizos.

El valor de D_{\max} se puede relacionar con el valor de la resistencia del material obtenido mediante el ensayo Brinell* y depende de las propiedades estructurales y mecánicas del material a estudio (Jain, 1999).

* Se denomina **dureza Brinell** a la medición de la dureza de un material mediante el método de indentación, midiendo la penetración de un objeto en el material a estudiar. Fue propuesto por el ingeniero sueco Johan August Brinell en 1900.

Algunas de las propiedades que pueden proporcionar una alta resistencia a un compacto son la baja deformación elástica, la elevada deformación plástica, una alta rugosidad superficial y una baja distribución de tamaños (Tomas, 2003; Mattsson, 2000).

En los últimos 40 años se ha realizado un significativo esfuerzo investigador para intentar caracterizar, predecir y controlar el desarrollo de la microestructura del compacto durante el proceso de compactación. Sin embargo, no resulta una tarea fácil pues, como cabría esperar, materiales con propiedades diferentes se comportan de manera muy distinta (Heckel, 1961; Kawakita, 1971; Roberts, 1985; Matsumoto, 1986; Alderborn, 1996; Aydin, 1997; Michrafy, 2002; Wu, 2005; Han, 2008).

La métrica que conduce a un proceso de compactación que alcance los objetivos deseados debería incluir de modo general un diagrama de respuesta de compactación, logrando una maximización de la densidad global del compacto y de su resistencia mientras que se minimizan la recuperación elástica y la generación de defectos en el interior de la estructura.

La gran mayoría de los trabajos científicos en el campo de la compactación se dirigen a aportar conocimiento en relación con la respuesta de un lecho de partículas sólidas cuando actúan sobre él presiones elevadas.

De modo general existe un consenso en la comunidad científica relacionada con la tecnología de compactación de sólidos de que existen varias etapas claramente diferenciadas que se describirán a continuación. Dichas etapas pueden tener lugar de manera secuencial o en paralelo.

I. Empaquetamiento inicial y reorganización de partículas

El reordenamiento de las partículas tiene lugar a bajas presiones de compactación donde las partículas se mueven unas en torno a otras.

La energía implicada se disipa principalmente en superar la fricción entre partículas. Pueden formarse estructuras temporales con fuerzas de cohesión débiles (Morgeneyer, 2004).

II. Deformación plástica

La deformación plástica facilita la formación de regiones de contacto permanente entre partículas durante la compactación. En esta etapa las partículas se deforman con la finalidad de llenar los espacios huecos en el seno del lecho (Chandler, 2008).

Se trata de una deformación permanente de las partículas y está controlada por la tensión aplicada.

La magnitud de la deformación plástica depende del tiempo de contacto en compresión, y del tiempo durante el cual el material ha sido sometido a una fuerza máxima.

III. Fragmentación

Esta etapa tiene lugar principalmente en materiales frágiles. La reorganización de los fragmentos reducirá aún más el volumen del compacto. La distribución inicial de tamaño de partícula se modificará dependiendo del grado de fragmentación.

IV. Consolidación

Esta etapa determinará las propiedades finales del compacto.

Diversos autores han puesto en evidencia que esta fase depende, en gran medida, del tamaño de las partículas implicadas en el proceso (Huffine, 1962; Radeka, 1995; Mattsson, 2000).

La relativa importancia de estas etapas depende por lo tanto de las variables del proceso de compactación e inexcusablemente de las características del material.

Dentro de las variables claves del proceso podemos incluir la geometría del molde empleado, la velocidad de aplicación de la fuerza de compresión, la presencia de agente lubricante o el modo en el que se produce el llenado del material original (Zavaliangos, 2003; Cunninggam, 2004; Michrafy, 2004; Khoey, 2008).

Cada material en polvo en función de sus propiedades físicas y químicas presentará una curva densidad-presión característica que representa la respuesta del lecho de partículas sólidas al ser sometido a una carga aplicada axialmente (Abhaykumar, 2006; Bocanegra-Bernal, 2002).

2.3 MÉTODOS DE AGLOMERACIÓN

2.3.1 MÉTODOS DE VOLTEO CON AGITACIÓN MECÁNICA

En un proceso de granulación por volteo con agitación mecánica se introducen en un equipo los reactivos (partículas, ligantes, aditivos, etc) para que sean transformados y lograr formar un granulado.

Las partículas se mantienen en movimiento por agitación mecánica, salvo en el caso del lecho fluidizado donde el aire es el agente que facilita la transferencia de materia entre el ligante y el lecho de partículas sólidas.

La figura 2.4 esquematiza algunos de los procesos de aglomeración que emplean agitación utilizados habitualmente en la industria de granulación.

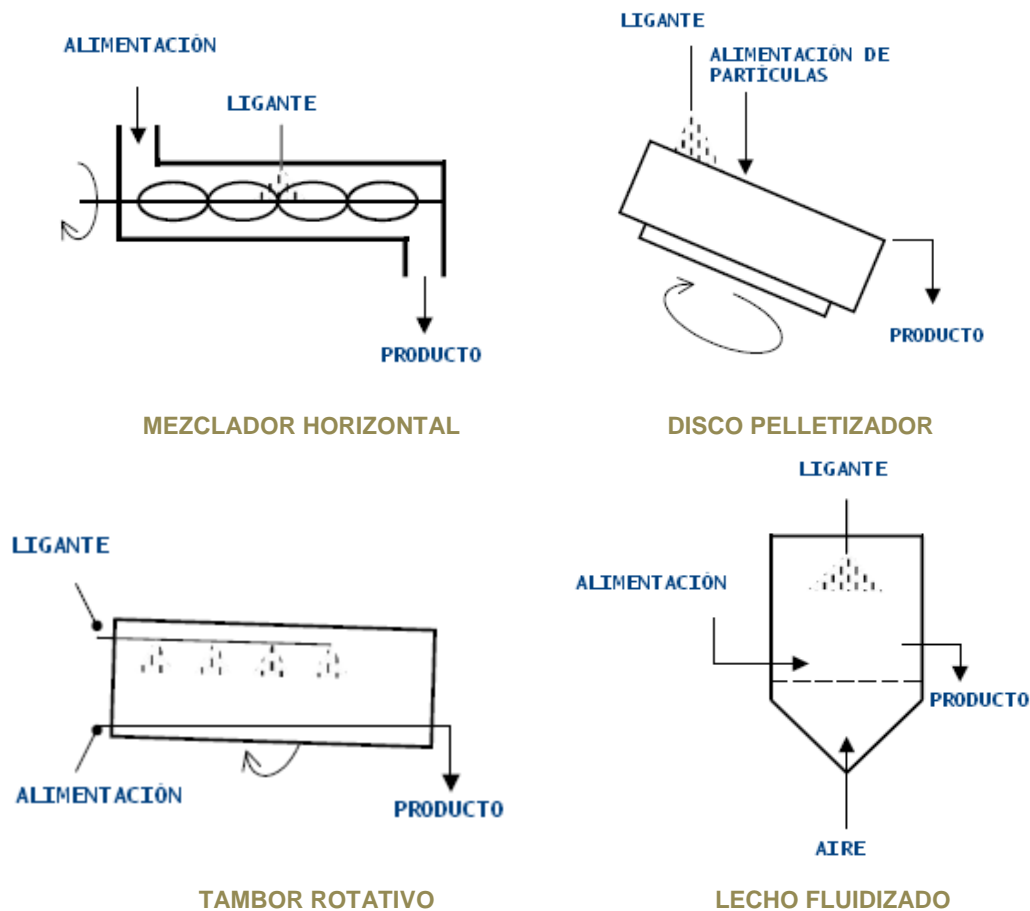


Figura 2.4. Sistemas de aglomeración con agitación.

Existen tres tipos de procesos que controlan la densidad y la distribución de tamaños de los gránulos formados:

- Humectación y nucleación.
- Crecimiento y consolidación.
- Desgaste y ruptura.

En la Figura 2.5 puede verse un resumen de los mecanismos implicados en un proceso de granulación en húmedo mediante la acción de un ligante que enlaza partículas discretas de un material pulverizado (A) y mediante la acción de un ligante y la unión de dos partículas discretas de distinta naturaleza (B).

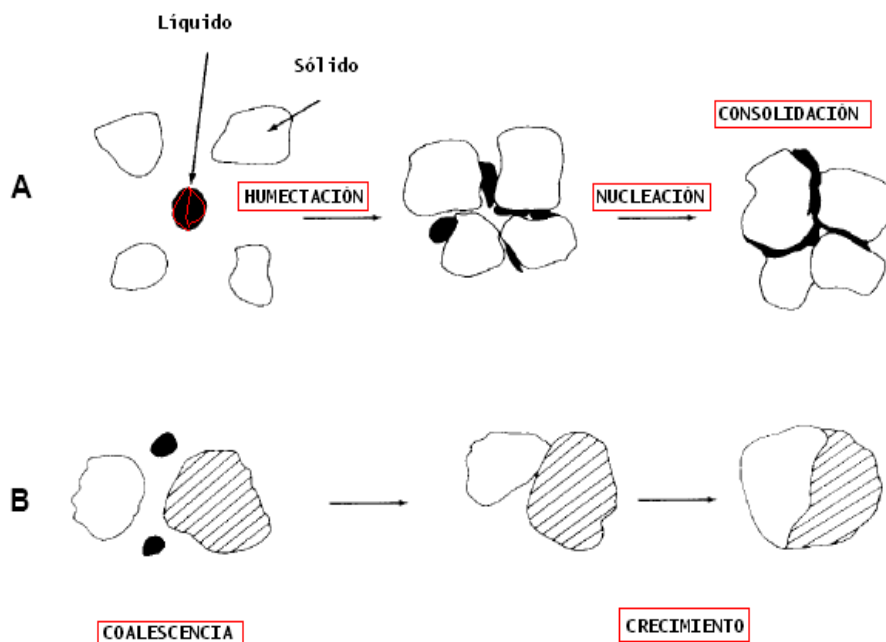


Figura 2.5. Mecanismos de crecimiento de gránulo en la tecnología húmeda de granulación.

Fuente: The Science and Engineering of Granulation Processes - Kluwer Academics.

La etapa de nucleación representa la fase inicial donde se forman los pequeños núcleos mediante la humectación de las partículas sólidas primitivas. Las gotas de ligante líquido penetran en el lecho de partículas debido a fuerzas capilares.

La distribución de las gotas de aglomerante en la superficie del material pulverizado no debe ser excesiva, de lo contrario se producirá un crecimiento exagerado del gránulo.

La citada desventaja se evita siempre y cuando se emplee una dispersión mecánica adecuada que permita que la distribución de líquido sea eficaz.

Las etapas de crecimiento y consolidación determinan las propiedades clave en el gránulo final (densidad, porosidad, tamaño, etc). Por lo tanto, las colisiones debidas a los impactos en el interior del equipo de granulación son un parámetro que es necesario modelizar para controlar y predecir el régimen de operación (Litster, 2003).

Si la intensidad de los enlaces formados no es la necesaria para que la estructura del gránulo tenga consistencia, ocurren fenómenos de abrasión, desgaste e incluso rotura, en caso de que las fuerzas que actúan sobre el lecho de partículas, sean de elevada magnitud (Verkoeijen, 2002).

Idealmente, el ligante ha de distribuirse en forma de película fina sobre las partículas sólidas y la formación de los núcleos se debe a la colisión y la formación de puentes entre partículas individuales que se consolidan debido a la formación de puentes líquidos (Rumpf, 1970).

En alguno de estos sistemas se hace actuar una fuente de calor simultáneamente con la agitación lo que provoca un secado del gránulo formado y, por consiguiente, un beneficio en la calidad del producto final afianzando el ligante a la estructura del gránulo y eliminando el exceso superficial de aditivo (Litster, 2004).

Generalmente, dicho ligante se disuelve en agua como etapa previa a su mezcla con el material sólido durante el proceso de aglomeración. En ocasiones esta mezcla de ligante y agua se adiciona en caliente para favorecer las propiedades adhesivas.

La elección de la sustancia ligante a emplear es mayoritariamente empírica y depende de la experiencia previa del equipo que formula el proceso.

En la siguiente tabla (2.1) se proponen algunas de las sustancias empleadas como ligantes en función de su naturaleza orgánica o inorgánica.

Tabla 2.1. Ejemplos de ligantes orgánicos e inorgánicos empleados en aglomeración.

Orgánicos	Inorgánicos
Lignosulfonatos	Silicatos
Almidón	Alúmina
Melazas	Arcillas
Alginatos	Hidróxido sódico
Serrín	Sílice
Carboximetilcelulosa	Cemento Portland
Polietilenglicol	Bentonita
Gomas	Yeso
Caseinatos	Cal
Brewex	Cemento Sorel

2.3.2 MÉTODOS DE COMPACTACIÓN MEDIANTE PRESIÓN

En contraste con los métodos de agitación, donde no existen fuerzas externas aplicadas, en los métodos de compactación una presión externa actúa sobre una masa confinada de partículas sólidas. Este fenómeno se traduce en que la densidad relativa de los productos compactados puede llegar a ser el doble de la de los productos obtenidos mediante procesos de granulación, fundamentalmente debido a que las presiones de trabajo son cientos de veces superiores a las empleadas en dichos procesos (Pietsch, 1997).

La aplicación de una presión tan elevada genera una localización del trabajo de compactación que se transmite a través de las partes rugosas de las partículas en torno a los puntos de contacto. Para métodos de compactación a alta presión las presiones de trabajo suelen superar los 200 MPa.

Estos métodos se caracterizan por ser muy versátiles y porque se produce una alta densificación y el producto resultante presenta baja porosidad.

Cuando tienen lugar los procesos de rozamiento entre partículas y las deformaciones se pueden generar fusiones que forman un puente líquido que solidifica instantáneamente.

La dureza de los productos suele ser elevada a la salida del equipo de aglomeración e incluso puede ser mejorada con la adición de ligantes o el uso de sistemas de post-tratamiento.

Entre los métodos de compactación a alta presión podemos distinguir entre prensas de rodillos y equipos de briqueteado (prensas de tornillo o prensas de pistón).

En los procesos de aglomeración por compactación, mezclas de materiales pulverizados se compactan por alta presión para formar plaquetas de mayor tamaño que luego se trituran en desmenuzadores y se tamizan para obtener los gránulos deseados que son más densos que los obtenidos por las tecnologías en vía húmeda.

En la Figura 2.6 se ilustran los equipos de compactación empleados y sus elementos constitutivos.

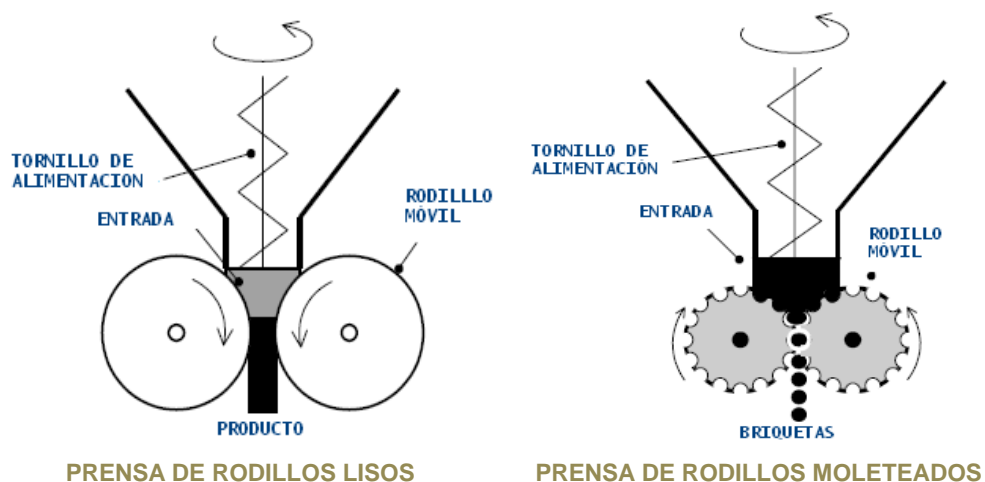


Figura 2.6. Equipos de compactación entre rodillos y sus elementos constitutivos.

Una particularidad de este tipo de tecnología es que no es necesaria una etapa de secado adicional lo que reduce los costes energéticos pues se trabaja con partículas prácticamente libres de humedad.

Entre los parámetros clave en el diseño de este tipo de equipos los más destacables son: diámetro de rodillos, hueco de separación entre rodillos, velocidad de giro de rodillos y sistema de alimentación.

Dos fenómenos importantes limitan la velocidad de compactación, y por consiguiente, la capacidad de estos equipos son:

- El aire atrapado en los poros.
- La recuperación elástica.

Ambas limitaciones provocan fracturas en el seno del compacto y un debilitamiento o destrucción de los productos formados (Simon, 2003).

La limitación que supone el aire atrapado en el seno del material sólido tiene una relación directa con su permeabilidad y sus efectos pueden minimizarse si el proceso de densificación se lleva a cabo tan lentamente como sea necesario de manera que el aire ocluido como consecuencia de la disminución de la porosidad pueda liberarse sin excesiva dificultad.

Una manera de minimizar este efecto es mantener durante un tiempo la máxima presión como paso previo a la eyección del compacto. Dicho tiempo se conoce como *tiempo de permanencia*.

A continuación, en la figura 2.7, se muestra un sistema de compresión mediante rodillos lisos y un esquema del sistema hidráulico con N₂ gas empleado en este tipo de equipos para proporcionar la fuerza necesaria sobre el rodillo móvil. El producto bruto de estas prensas son plaquetas cuya superficie quedará definida por la superficie de los rodillos y que posteriormente será necesario trocear y tamizar para obtener los gránulos finales de tamaño deseado.

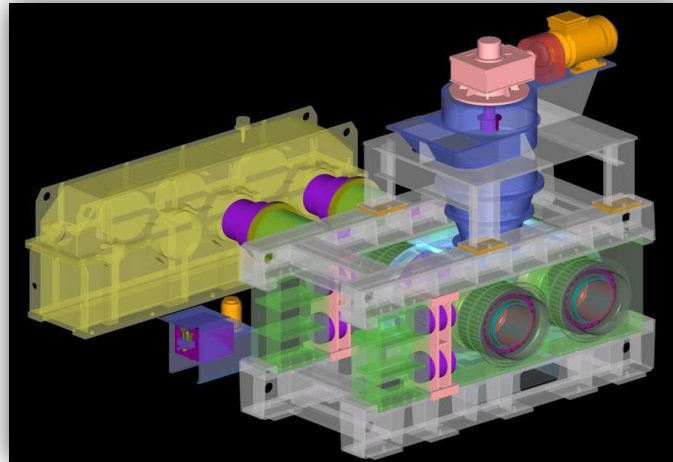


Figura 2.7. Esquema de un equipo compactación con sistema de N_2 gas acoplado.

Fuente: Euraggló.

En la siguiente figura 2.8 se pueden visualizar distintos productos obtenidos a partir de sólidos pulverizados mediante compactación en seco empleando equipos de briqueteado. Las formas y dimensiones de las *plaquetas* quedarán definidas por el tipo de rodillos empleados.



Figura 2.8. Distintos productos obtenidos mediante aglomeración por briqueteado de materiales pulverizados a elevada presión.

Fuente: Komarek Inc.

En la figura 2.9 se muestran distintas plaquetas de carbonato cálcico obtenidas mediante compresión en un equipo de rodillos moleteados.



Figura 2.9. Plaquetas obtenidas a partir de carbonato cálcico mediante compresión entre rodillos moleteados.

La compactación mediante presión se lleva a cabo en dos etapas claramente diferenciadas; una primera que comprende un reordenamiento forzado de las partículas debido a la presión aplicada y una segunda en la cual las partículas frágiles se rompen y las partículas maleables se deforman plásticamente.

El análisis de los mecanismos de compactación de un material suele llevarse a cabo previamente mediante la simulación del proceso de compresión sometiendo una muestra a un ensayo de compresión uniaxial (Heckel, 1961; Roberts, 1987).

La construcción de diagramas continuos de compactación proporciona información acerca de las etapas de transición entre las distintas fases de la compactación y evita la pérdida de información con respecto a los diagramas discretos (Matsumoto, 1986; Mort, 2001).

Una representación de dichas etapas puede verse en la figura 2.10 donde se expresa la variación de las propiedades de un compacto en función de la presión a medida que avanza el proceso.

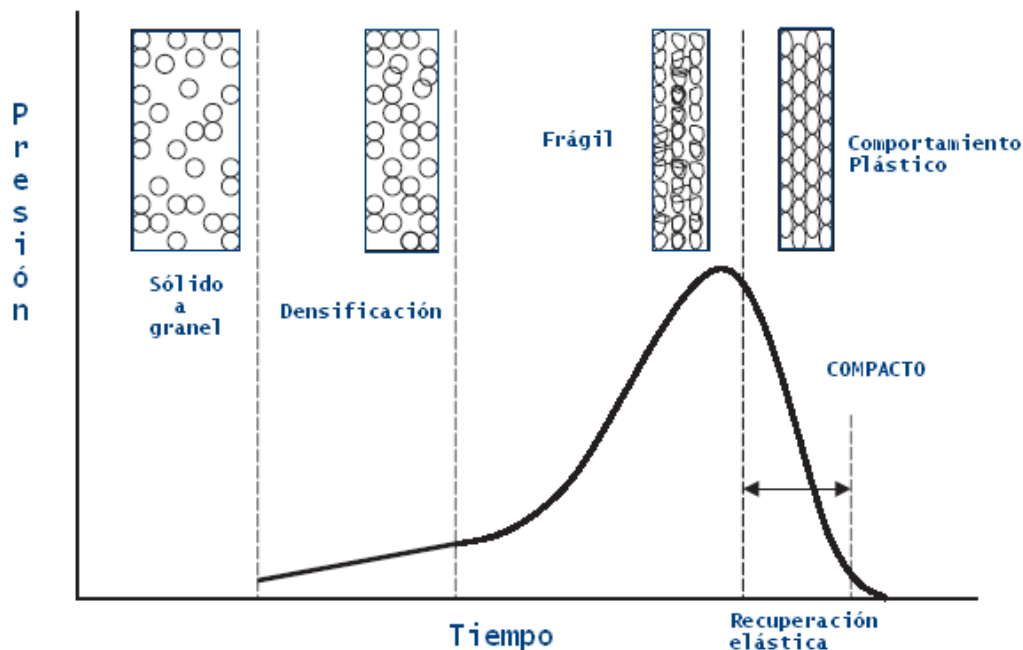


Figura 2.10. Etapas de un proceso de compactación en función de la presión aplicada.

Las propiedades físicas del material de partida y el análisis de los parámetros derivados de algunos modelos teóricos (módulo de elasticidad de *Young*, coeficiente de *Poisson*, presión media de deformación, resistencia mecánica) permiten predecir su comportamiento en compresión (Shapiro, 1995).

Para conseguir una medida precisa es necesario tener en cuenta los efectos derivados de la elasticidad del molde o la recuperación elástica que sufre el material una vez cesa la carga aplicada (Briscoe, 1998).

En algunos materiales dicha recuperación elástica no es una función lineal de la presión aplicada, por lo tanto, su corrección es imprescindible. En las etapas de deformación y fragmentación esta recuperación elástica es proporcional a la deformación y será necesario tenerla en cuenta.

La aparición de puntos de inflexión en un diagrama de compactación pone en evidencia los cambios mencionados en los mecanismos de un proceso de este tipo.

La dependencia tanto de las características del material estudiado como de la precisión de las medidas experimentales es un tema de gran controversia, ya que no es posible comparar o establecer unas conclusiones generales, pues existe una gran dependencia de factores inherentes al tipo de material y sus propiedades mecánicas, físicas y químicas y al método empleado para su compactación.

Mediante una medición de las propiedades mecánicas y una buena caracterización de los materiales originales es posible evaluar y entender las razones por las cuales un material es propenso a experimentar dificultades durante la compactación.

Resulta esencial comprender y determinar las variables que es necesario tener presentes en el diseño de unidades a escala industrial para evitar posibles problemas como la aparición de grietas, el bajo rendimiento de producto compactado o la formación de productos estratificados.

Por otro lado, los equipos empleados en los métodos de media o baja presión suelen ser extrusores de distintos tipos en función de la naturaleza física, la humedad o la presencia de materia orgánica.

Cuando no es factible usar la tecnología de prensa de rodillos o briqueteado porque el material original presenta un contenido de humedad demasiado elevado, se suele optar por la tecnología de extrusión combinada con un mezclador de pernos en el que se realiza una mezcla de la entrada del material pulverizado con una sustancia líquida ligante que favorece el enlace, posteriormente se realiza un secado que afianza el ligante y se desmenuza para su posterior tamizado.

Este tipo de equipos se caracteriza porque se hace pasar la mezcla de los productos pulverizados con las sustancias ligantes en forma de pasta a través de una matriz metálica de alta resistencia que actúa dando forma de gránulos al material original y se obtiene un producto de densidad media.

Los canales por los que deben pasar las sustancias a aglomerar son normalmente estrechos y largos y la intensidad de las fuerzas de extrusión debe superar la resistencia a la fricción ejercida por el molde.

Algunos ejemplos de materiales que son aglomerados mediante esta tecnología son una amplia gama de productos alimenticios, materiales lignocelulósicos y polímeros o plásticos. Los productos obtenidos presentan una forma definida y uniforme como consecuencia del moldeado.

Este tipo de tecnología de extrusión es muy versátil permitiendo el manejo de materiales de alta viscosidad o muy pegajosos. Generalmente los materiales empleados han de tener una elevada elasticidad que ha de transformarse en una deformación plástica permanente de manera que a la salida del equipo de extrusión no experimenten una excesiva expansión que puede conducir a la formación de defectos y grietas en la estructura (Pietsch, 2002).

Un tipo de extrusores ampliamente utilizados son los que operan por gravedad, distinguiéndose 3 tipos: cilíndricos ^{a)}, cilíndricos dentados ^{b)} y radiales ^{c)} representados en la figura 2.11.



Figura 2.11.Tipos de extrusores de gravedad.

En los extrusores de tipo cilíndrico, la masa humectada desciende por acción de la gravedad entre dos rodillos uno de ellos liso y el otro perforado (extrusor cilíndrico) o ambos dentados (extrusor cilíndrico dentado).

Por su parte los extrusores de tipo radial constan de un recipiente cilíndrico cuya pared lateral está constituida por un tamiz y en su parte interior giran varios rodillos que fuerzan la masa humectada a pasar a través del tamiz mencionado.

En la figura 2.12 se muestran pellets obtenidos a partir de materiales lignocelulósicos mediante la tecnología de extrusión. La lignina presente en este tipo de materiales y la combinación entre la temperatura generada en el interior del molde y la presión ejercida favorecen la formación de pellets estables y resistentes.

La operación de este tipo de equipos es normalmente continua lo que reporta alta producción y, los problemas asociados al desgaste de las matrices que se emplean como molde debido a la abrasión, son la principal desventaja técnica en el mantenimiento de estos equipos.



Figura 2.12. Pellets de residuos de madera obtenidos mediante extrusión.

Un tipo alternativo de extrusores son los de émbolo (tipo *ram*), donde el elemento activo que transporta y presiona la masa humectada sobre el tamiz es un pistón. Una figura esquemática de este tipo de extrusores se representa en la figura 2.13.

Este tipo de extrusores se emplean habitualmente en labores de investigación para conocer las propiedades reológicas de las masas humectadas.

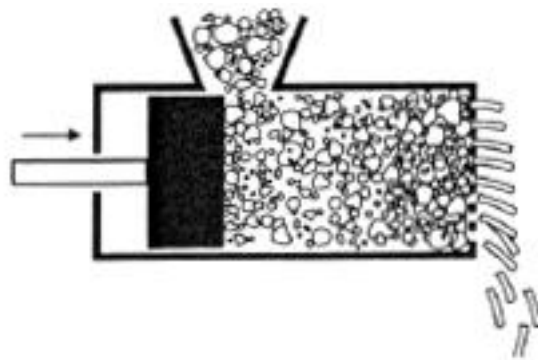


Figura 2.13. Extrusor de tipo émbolo (*ram*).

La figura 2.14 ilustra un esquema típico de un proceso de extrusión de tornillo horizontal que comienza con una etapa de dosificación y posterior mezclado de los productos sólidos, con las sustancias ligantes y empleando vapor de agua.

Estos equipos permiten un mayor aprovechamiento energético mediante la inyección de vapor, produciéndose un menor desgaste sobre las partes y presentan una mayor capacidad de producción.

Emplean tornillos sinfín como elemento de transporte de la masa humectada y en su movimiento de giro no solamente impulsan la masa sino que la compactan eliminando el aire atrapado y confiriendo a ésta la consistencia adecuada para una correcta extrusión.

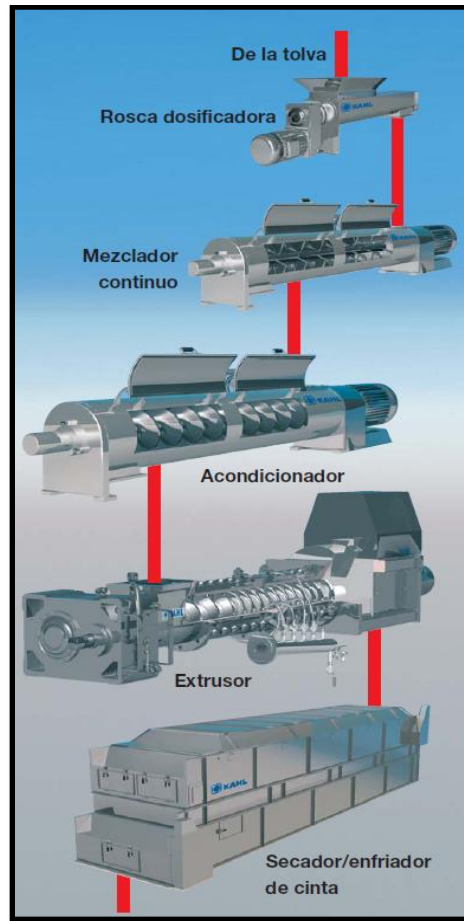


Figura 2.14. Diagrama de un proceso de extrusión.

Fuente: AMANDUS KAHL GmbH.

Como paso siguiente al proceso de extrusión suele acoplarse una etapa de secado y un posterior acondicionamiento (Sommer, 2003).

2.3.3 MÉTODOS ALTERNATIVOS

Se incluyen distintas tecnologías como pueden ser la aglomeración mediante *spray-dryer*, métodos de mezcla con una elevada tasa de cizalla, métodos de aglomeración mediante sinterización, métodos de aglomeración mediante procesos de coagulación, etc.

Las bases teóricas en las que se fundamentan cada uno de estos métodos son totalmente diferentes por lo que resulta difícil su caracterización como anteriormente se hizo para los métodos por agitación y por presión.

Un ejemplo típico en la industria de fertilizantes nitrogenados son las **torres prill**, (aglomeración por evaporación súbita), donde se obtienen gránulos esféricos de diámetro comprendido entre 1 y 2 mm.

El fundamento de esta tecnología es la formación de gotas de un material en disolución que caen desde la parte superior de una torre y entran en contacto en contracorriente con aire a elevada temperatura.

Este tipo de proceso es empleado para la obtención de perlas de urea representadas en la figura 2.15 para diferentes tamaños de gránulo. Este tipo de tecnología también se emplea en la obtención de granulados de nitrato amónico y azufre.



Figura 2.15. Imagen de distintos tamaños de gránulos de urea obtenidos mediante prilling.

Fuente: TOYO Engineering Corporation.

En la siguiente figura 2.16 puede observarse el diagrama de flujo de un proceso de este tipo donde la urea es alimentada por la parte superior de la torre de *prilling*.

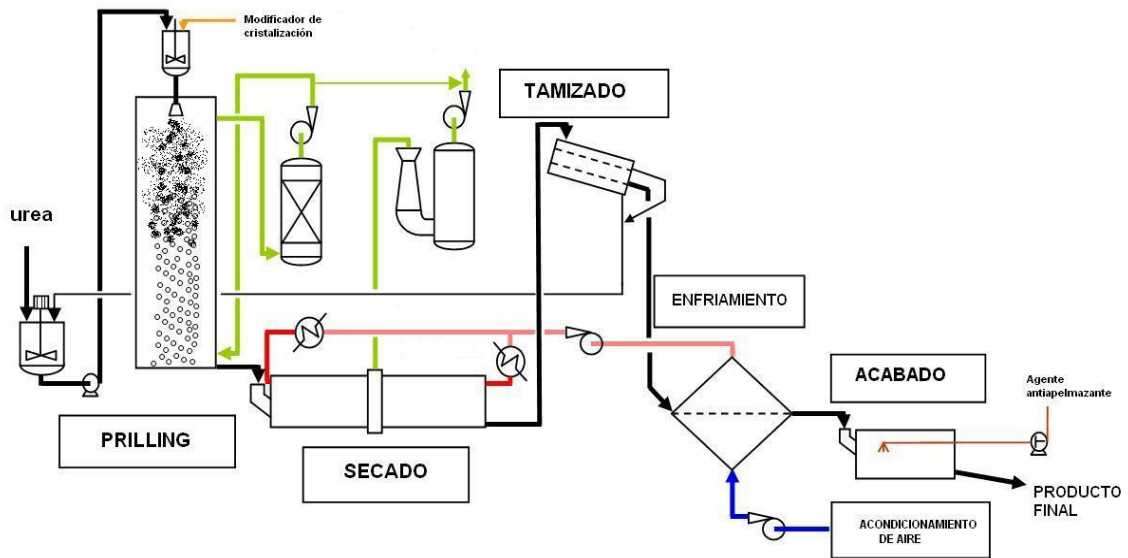


Figura 2.16. Esquema de un proceso de obtención de gránulos mediante prilling.

Fuente: Ceamag.

En este proceso se suelen emplear coayudantes inorgánicos de la cristalización (cationes: Cu^{+2} , Sr^{+2} , Mn^{+2} y aniones SO_4^{-2} , NO_3^- , Cl^-) que facilitan la formación de las “perlas” y actúan como modificadores de cristalización.

El esquema de una línea de producción de este tipo suele incluir también un proceso de acondicionamiento final del gránulo formado mediante la adición de sustancias de recubrimiento y agentes antiapelmazantes.

Otra alternativa, es un proceso de **spray dryer** (secado por aspersion). La particularidad de este tipo de tecnología es que se lleva a cabo en un mismo equipo el proceso de aglomeración y el secado de los gránulos producidos. Para ello se mezcla un gas caliente con una corriente líquida atomizada (rociada) dentro de una cámara de secado para lograr la evaporación y producir un gránulo seco suelto con un tamaño de partícula medio controlado.

Este proceso presenta la particularidad de que requiere un tiempo de residencia menor que otros equipos de aglomeración y permite un mejor control del tamaño de partícula final.

La alimentación se encuentra en estado fluido (formando una pasta, una corriente líquida o una suspensión) y se lleva a cabo su secado con la pulverización de la misma mediante su contacto con una corriente de gas a elevada temperatura en una cámara de secado.

El producto puede estar conformado por partículas individuales o por gránulos aglomerados dependiendo de las características físicas y químicas de la alimentación y del diseño del equipo.

En una primera etapa la alimentación se seca hasta un contenido de humedad aproximado del 50% y posteriormente se introduce esta corriente en una torre de secado donde se llevan a cabo 3 procesos simultáneos:

- Atomización del concentrado en forma de microgotas muy finas.
- Mezcla del concentrado dispersado en el seno de una corriente de aire caliente que evapora súbitamente la humedad que contiene.
- Separación de las partículas o gránulos secos formados y la corriente de aire caliente para su recirculación.

La entrada de la corriente en un sistema de *spray dryer*, se realiza por la parte superior de la cámara de secado y se hace pasar a través de una válvula rotativa que genera una pulverización homogénea siendo esta etapa de atomización uno de los puntos críticos del proceso.

Un esquema del diagrama de flujo de la tecnología de puede verse en la figura 2.17.

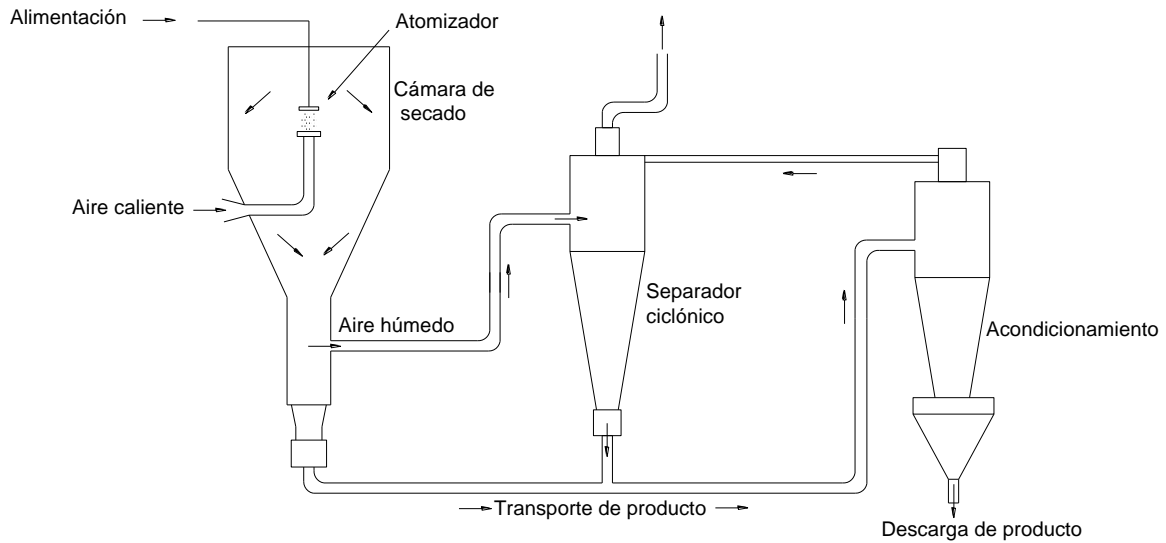


Figura 2.17. Esquema de un proceso de *spray-drying*.

Un proceso de estas características implica un complejo entramado de integración y reciclado de corrientes, tratamiento de la humedad de las mismas y separación que hace que el proceso resulte económicamente rentable.

Este tipo de procesos son muy habituales por ejemplo en la fabricación a escala industrial de leche en polvo, detergentes o pigmentos.

Por lo que respecta a los **métodos de sinterización**, su principal característica es que se combinan las propiedades de la aglomeración mediante presión con el efecto de la energía térmica.

La mayor parte de los materiales cerámicos y muchas especialidades de polvos metálicos con utilidad en industrias como la electrónica, la automoción o la aeroespacial se construyen mediante esta tecnología y las temperaturas de trabajo comprenden un rango entre los 700 y los 2.000 °C.

Entre los métodos de conformado, previos al proceso de sinterización, se puede establecer una clasificación como la que se muestra en la tabla 2.2 entre los que emplean calor y los que se llevan a cabo en frío.

Tabla 2.2. Métodos de conformado.

SIN CALOR	CON CALOR
Compactación uniaxial	Compresión en caliente
Compactación isostática en frío (CIP)	Compactación isostática en caliente (HIP)
	Moldeo por inyección

La difusión en el estado sólido causa la formación de puentes líquidos entre las superficies, y posteriormente solidifican mediante un enfriamiento produciéndose la formación de un compacto mediante la eliminación de los poros y fenómenos de encogimiento.

La fuerza impulsora de los fenómenos de sinterización es la disminución del área superficial de las partículas originales y se requiere alcanzar la temperatura de fusión de los materiales implicados.

La **compactación isostática en frío** (CIP) es un método discontinuo de conformado muy empleado en la industria cerámica y metalúrgica por su alta productividad.

Es un método de compactación que lleva a cabo confinando herméticamente el material pulverizado en moldes elásticos típicamente de goma, látex o PVC, y aplicando presión hidrostática mediante un fluido que puede ser agua o aceite. Las piezas en verde obtenidas por este sistema tienen propiedades uniformes e isotropas. Una de las principales ventajas de este método de compactación es la alta relación longitud/diámetro que puede obtenerse en las piezas con respecto a la compactación uniaxial.

Por su parte, en la **compactación isostática en caliente** (HIP), se aplican simultáneamente presión y calor en el conformado. No existen problemas de fricción y se consigue una uniformidad de propiedades en el compacto formado.

La compactación y el sinterizado se realizan en una única etapa confinando herméticamente el polvo en un recipiente flexible y exponiéndolo seguidamente a alta temperatura y presión.

En el siguiente esquema (Figura 2.18) se muestra un diagrama de flujo del proceso de sinterización para obtener carburos metálicos mediante la difusión de átomos de cobalto sobre un lecho de carburo de wolframio.

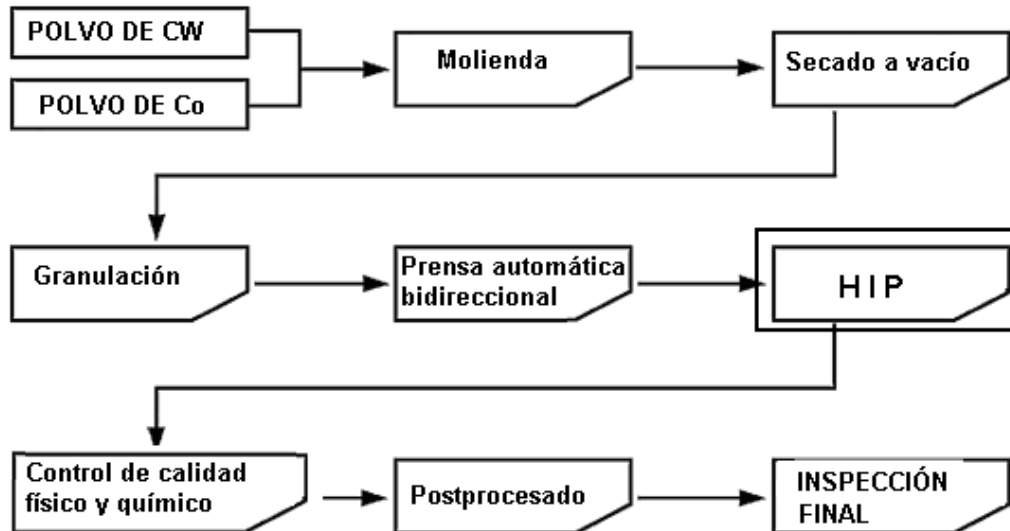


Figura 2.18. Esquema de un proceso de prensado isostático en caliente (HIP).

Los productos obtenidos por este sistema tienen propiedades uniformes e isotropas y pueden obtenerse valores elevados de densidad en las piezas debido a la baja porosidad residual que queda tras el proceso, con valores en muchos casos superiores al 99% de la densidad real del material. Se produce entonces una redistribución de la masa en la estructura interna y una reducción de la porosidad mediante una reducción de la energía superficial total (Riera, 2006).

La cinética del proceso depende en gran medida de la temperatura, el tiempo y la intensidad del contacto entre las unidades individuales. Los productos obtenidos por este sistema de producción destacan por presentar propiedades uniformes e isotropas.

En la siguiente figura (2.19) se puede observar la disminución de la porosidad en un proceso de sinterización de partículas de cobre. La evolución estructural se realizó antes de comenzar la operación de sinterización (a), sobre el producto final (d), y a diferentes temperaturas: b) 1.000 °C y c) 1.500 °C.

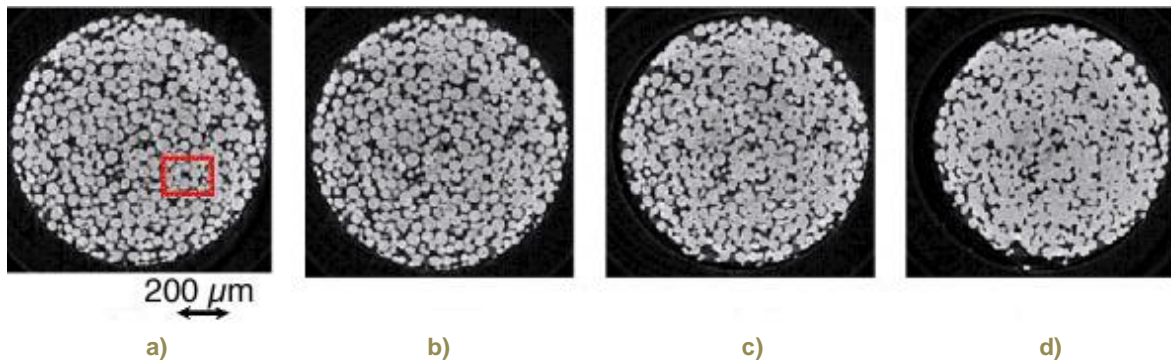


Figura 2.19. Etapas de un proceso de sinterización de cobre.

Fuente: European Materials Research Society.

2.4 CRITERIOS DE SELECCIÓN DE UN MÉTODO DE AGLOMERACIÓN

Para la selección de un proceso de aglomeración, tal como se muestra en la Figura 2.20, se han de tener en cuenta de manera interactiva, tanto las propiedades fisicoquímicas, como las propiedades mecánicas de los materiales implicados y las condiciones de operación del proceso.

Por ejemplo, por lo que se refiere a las condiciones de proceso y en comparación con los métodos de granulación en húmedo, en los métodos de compactación mediante presión se invierte menor tiempo en fabricar el gránulo final. Además se trata de sistemas continuos con pocas etapas de fabricación y menores costes energéticos debido a la ausencia de etapas de secado.

En contraposición, dichos métodos no pueden obtener gránulos esféricos y la superficie del producto final es irregular. Dicha desventaja puede minimizarse empleando equipos que eliminen las aristas mediante un pulido como etapa de post-tratamiento antes del envasado final.

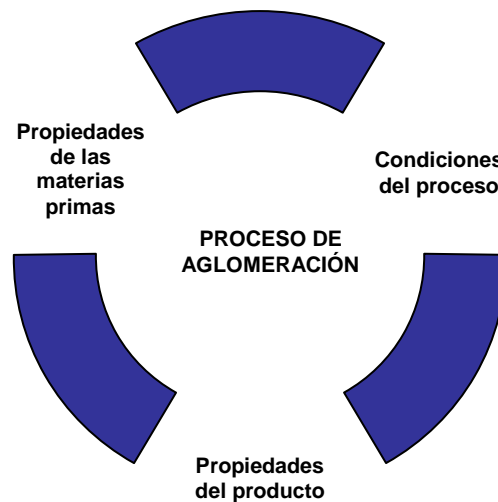


Figura 2.20. Interacción de factores en un proceso de compactación.

En general, la producción de finos en las tecnologías de aglomeración por presión es mayor en cantidad, y su recirculación puede influenciar de manera importante las condiciones de entrada siendo necesaria una corrección.

En los ensayos preliminares se tiene en cuenta que las corrientes de recirculación presentan un mayor tamaño de partícula fruto de las operaciones de triturado de otros aglomerados y, en caso de existir, la adición previa de ligante en la etapa de mezclado.

Cuando se trata un proceso de granulación, la corriente de recirculación procedente de la trituración de gránulos mayores del tamaño deseado o el reciclado de finos producidos por rotura de otros gránulos, presenta la particularidad de que las partículas que la forman pueden servir como núcleos en los mecanismos de crecimiento que se llevan a cabo y la formación de aglomerados es más efectiva en términos globales por lo que el rendimiento de la etapa suele aumentar.

Dada la gran variedad de procedimientos de aglomeración disponibles, las consideraciones a tener en cuenta para la elección de la tecnología más adecuada y la resolución del problema a resolver se recogen de forma esquemática en la siguiente tabla 2.3.

Tabla 2.3. Variables a tener en cuenta en la elección de un método de aglomeración.

Materias primas	Producto	Proceso
Distribución de tamaño de partícula	Forma y tamaño del gránulo deseado	Operación continua / discontinua
Contenido en humedad	Resistencia	Capacidad
Propiedades de enlace	Porosidad	Operación en seco / húmedo
Características especiales (Porosidad, superficie específica, morfología, etc)	Solubilidad en agua	Requerimientos energéticos
Propiedades mecánicas	Reactividad	Costes económicos
Propiedades de flujo		

2.5 INGENIERÍA DE PROCESOS

Tal y como se ha puesto de manifiesto en los apartados anteriores, en una operación de aglomeración, con independencia de la tecnología a emplear, la tarea más difícil es la de formar un núcleo estable debido a la presencia de un número muy reducido de puntos de coordinación en los aglomerados de pequeño tamaño. Dado que, tanto la masa de partículas, como sus núcleos no presentan un valor elevado, su energía cinética no es lo suficientemente grande como para causar una deformación microscópica en los puntos de contacto para favorecer el enlace.

Esta desventaja puede compensarse con la recirculación de los finos producidos a la salida de la unidad de aglomeración, puesto que dichas partículas, de mayor tamaño que las originales, proporcionan núcleos a los que se añaden más fácilmente otras partículas y se forman los aglomerados.

Es bastante frecuente que toda la corriente de recirculación de finos se lleve al mezclador para volver a añadirle ligante, aunque también es posible que en función de sus propiedades entre en el granulador directamente.

En ocasiones para controlar los mecanismos de crecimiento involucrados es necesario añadir también ligantes en la unidad de aglomeración.

Los métodos de agitación permiten obtener en primer término los llamados *aglomerados verdes* que presentan fuerzas de cohesión débiles y una humedad relativa alta enlazados mediante tensión superficial y fuerzas de capilaridad proporcionadas por el ligante líquido. Por esta razón, este tipo de métodos de granulación requieren diversos post-tratamientos de acondicionamiento final del gránulo. Entre dichas etapas destacan las de secado, enfriamiento, molienda, doble tamizado, pulido, recirculación del material fino, antiapelmazantes o sustancias de recubrimiento.

En algunos procesos, es posible realizar un tamizado a la salida de la unidad de aglomeración y seleccionar una estrecha distribución de tamaño de gránulos para llevarla a las etapas de post-tratamiento. Esto solamente puede realizarse si los gránulos no presentan elevada humedad puesto que en este caso, cegarían fácilmente los tamices de separación por tamaños.

Todas estas etapas hacen que en ocasiones esta tecnología resulte poco atractiva desde el punto de vista económico a pesar de que en los métodos de agitación las etapas de reciclado están siempre presentes y las pérdidas resultan mínimas.

En algunos procesos en la etapa de granulación se somete la mezcla de partículas a un precalentamiento en la fase de mezcla para favorecer el enlace (Holt, 2004).

En la Figura 2.21 puede verse un diagrama de flujo típico de un proceso de granulación húmeda donde se aprecian las diversas etapas de post-tratamiento de producto bruto (reciclado, tamizado, molienda, etc).

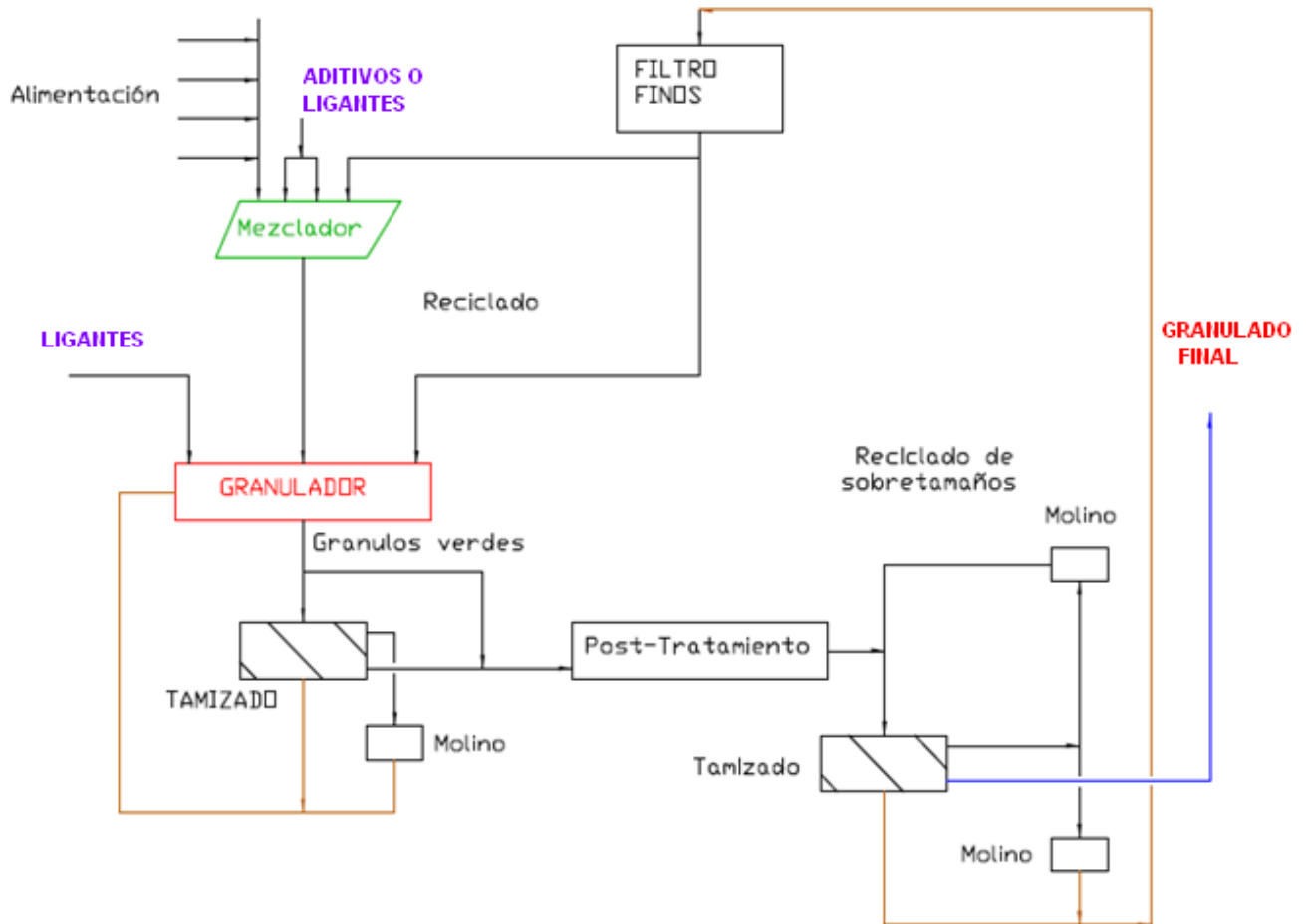


Figura 2.21. Diagrama de flujo tipo de un proceso de granulación mediante tecnología húmeda.

En el caso de la tecnología de aglomeración mediante presión, los procesos de post-tratamiento son necesarios solamente en los casos en los que se trabaje en un rango de presiones medio-bajo (extrusión). En estos casos concretos se requieren ligantes líquidos para asegurar la formación de enlaces de cohesión.

Cuando la presión de trabajo es elevada (procesos de compactación), no se requieren tantas etapas de post-tratamiento, tan solo es necesario recurrir a la separación por tamaños.

Como se observa en el diagrama de flujo de la Figura 2.22, en un proceso de compactación se emplean múltiples etapas de reducción de tamaño y tamizado con el objetivo de aumentar el rendimiento global del proceso y obtener un gránulo de tamaño perfectamente definido y libre de finos.

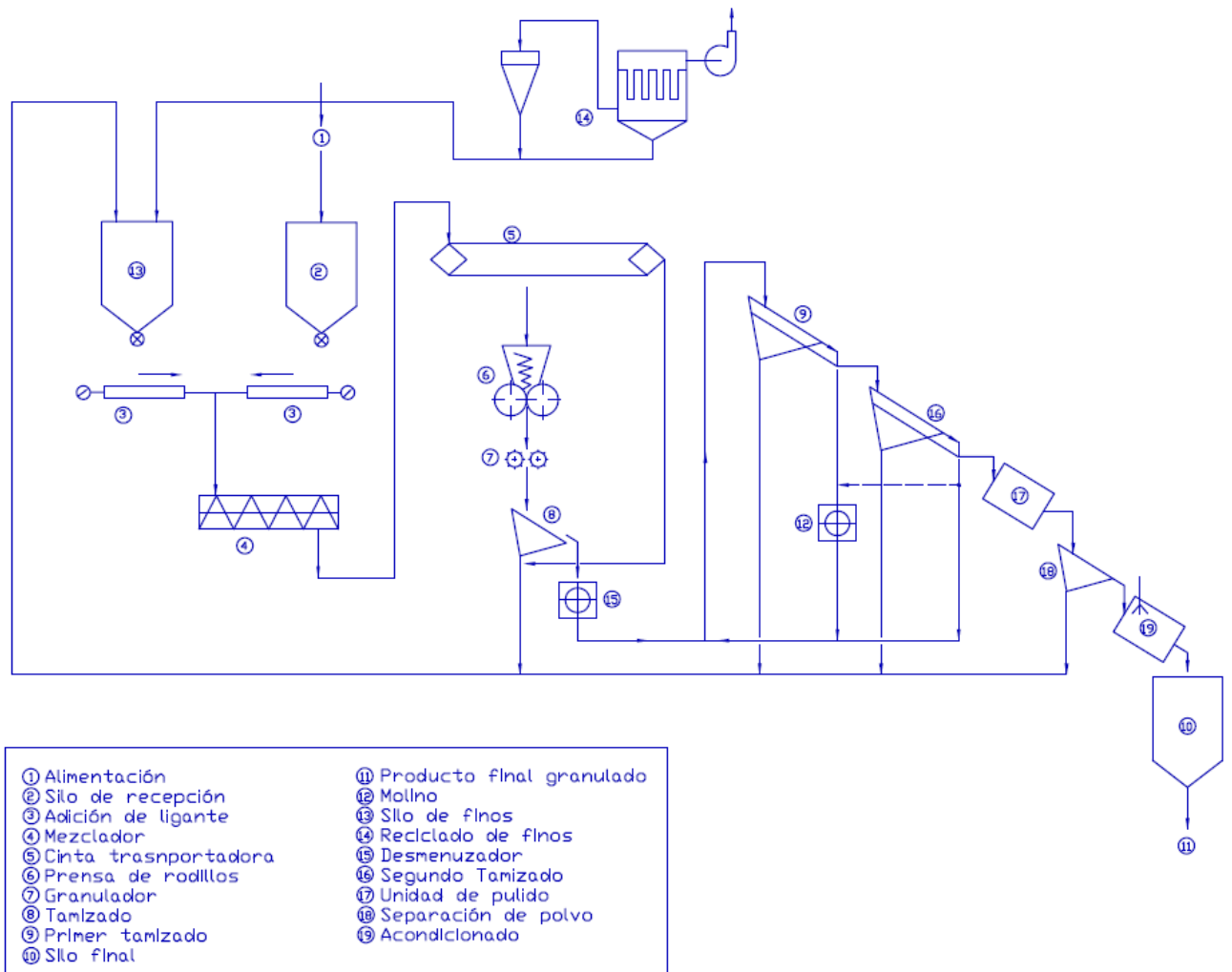


Figura 2.22. Diagrama de flujo tipo de un proceso de compactación mediante una prensa de rodillos.

Los *sobretamaños* son triturados y recirculados y en función de sus propiedades pueden ser devueltos a la unidad de mezcla o incorporados directamente a la prensa de rodillos de nuevo.

Al contrario que en los métodos de agitación, no se produce segregación con las partículas de mayor tamaño y la tecnología de compactación admite distribuciones de tamaño de partícula en la alimentación más amplias que aquellos. Generalmente, se consiguen altas razones de densificación que en ocasiones alcanzan la relación 1:5 (Guigon, 2007).

En la compactación, se añaden en ocasiones ligantes en forma de partículas secas y han de evitarse totalmente los procesos de aireación de la alimentación en las etapas previas a la unidad de aglomeración. Dichos ligantes también pueden ser añadidos en forma líquida pero para ello es necesario que la etapa de mezcla con las partículas sólidas se lleve a cabo en un equipo independiente con un bajo porcentaje (5-15 %) que no forme una mezcla pastosa.

En la figura 2.23 puede verse el diagrama de flujo de un proceso de compactación que consta de distintas líneas de alimentación de material pulverizado. Las materias primas son almacenadas en silos dispuestos en paralelo dotados de controladores de nivel y de medidores de caudal másico para garantizar un flujo constante. El silo situado más a la izquierda en el diagrama almacena el material recirculado de las sucesivas etapas e influye de manera importante en la mezcla final y en muchos casos es necesaria para conseguir una tasa de densificación aceptable.

La etapa de mezcla es responsable de una buena o inadecuada compactación en la prensa de rodillos. Si el proceso se realiza totalmente por vía seca, la etapa de mezclado puede airear en exceso los materiales perjudicando seriamente el funcionamiento de la prensa puesto que, por si sola, la prensa de rodillos no puede desairear la mezcla.

La homogeneización es necesaria siempre que exista un peligro potencial de que se produzca una aglomeración selectiva. Este fenómeno puede ocurrir por ejemplo, cuando las partículas que se pretenden aglomerar presentan una distribución de tamaños muy diferente.

Por otro lado, si se añade un ligante a la mezcla son necesarias altas fuerzas de cizalla para distribuirlo convenientemente y de manera homogénea sobre la superficie de la mezcla de materiales (Weinekotter, 2006).

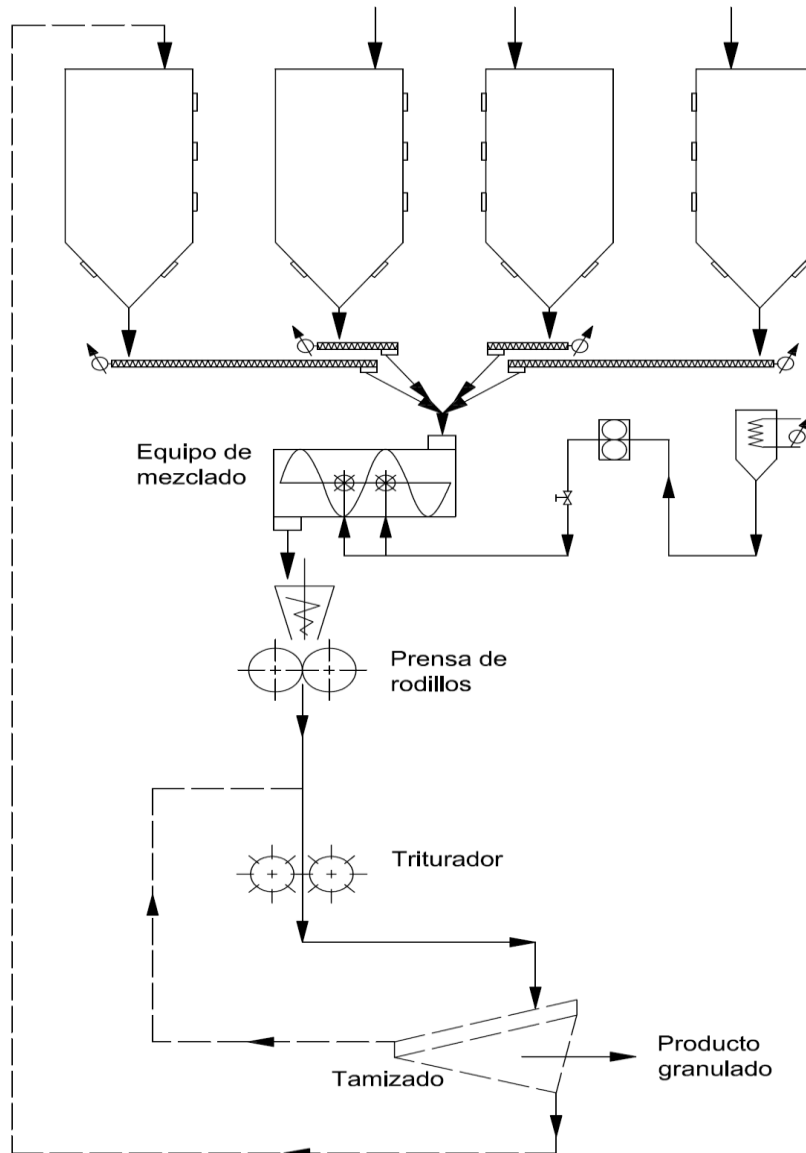


Figura 2.23. Diagrama de flujo de un proceso de compactación con varios silos de materias primas.

Puesto que la viscosidad de gran parte de los ligantes empleados en procesos de aglomeración disminuye con el aumento de la temperatura, es una práctica bastante común calentar el ligante para mejorar su capacidad de esparcimiento sobre el material sólido.

En el uso de la tecnología de compactación entre rodillos el material se obtiene aglomerado en forma de *plaquetas* que es necesario desmenuzar mediante el uso de un triturador especial y normalmente se emplean dos etapas de tamizado consecutivas.

Así, un proceso de aglomeración, en realidad, se basa en definir las propiedades óptimas del producto deseado y a continuación diseñar el proceso mediante la combinación de los equipos más idóneos y los parámetros de operación más ventajosos. En la siguiente tabla se describen algunas razones de la elección de un proceso de compactación.

Tabla 2.4. Condiciones o requerimientos para la selección de aglomeración mediante presión.

Condiciones de proceso	Características del producto
Mayor tamaño medio de partícula	Masa específica
Materiales con cierta plasticidad	Baja porosidad
Ausencia o mínima presencia de ligantes	Larga vida útil
No se requiere un post-tratamiento	Elevada dureza final
Operación automática	Alta densidad
Rápido volumen de negocios	Susceptibilidad a formas irregulares

Dado que para conseguir una mayor resistencia de los gránulos finales están asociados mayores costes de producción (debido a mayor cantidad de ligantes a emplear, mayores temperaturas de curado, mayores fuerzas de compactación, y mayor abrasión), a menos que existan unos requerimientos especiales, dicha resistencia debería ser sensiblemente mayor que la mínima suficiente y necesaria para superar los procesos de manejo y transporte involucrados en un planta de procesado.

CAPÍTULO 3:

Técnicas de caracterización de los carbonatos empleados

El contenido de este capítulo describe las técnicas de caracterización y análisis empleadas y un breve resumen de su fundamento teórico, los procedimientos de operación y las particularidades más destacables de los carbonatos objeto de estudio.

CAPÍTULO 3: TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS CARBONATOS EMPLEADOS

3.1 DENSIDAD REAL	83
3.2 DENSIDAD APARENTE	84
3.3 DISPERSIBILIDAD	85
3.4 SUPERFICIE ESPECÍFICA	86
3.5 POROSIDAD	89
3.6 DISTRIBUCIÓN GRANULOMÉTRICA	90
3.7 ANÁLISIS QUÍMICO	95
3.8 DIFRACCIÓN DE RAYOS X	96
3.9 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	103
3.10 PERMEABILIDAD	108
3.11 COMPRESIBILIDAD	111

3.1 DENSIDAD REAL

La medida de la densidad real de los carbonatos pulverizados se realizó en un picnómetro automatizado Micromeritics Accupyc 1330, que opera mediante la técnica de desplazamiento de gas Helio (Lowel, 2004).

Para esta medida, el Accupyc realiza la determinación volumétrica basándose en el Principio de Arquímedes, cuantificando el volumen desplazado por un cuerpo sólido cuando se sumerge en el seno de un fluido.



Figura 3.1. Imagen del picnómetro Accupyc 1330 utilizado.

El Helio se utiliza por ser un gas inerte y porque el tamaño de sus átomos le permite penetrar en poros extremadamente pequeños. Conocida la masa del material objeto de análisis y mediante la medida de la diferencia de presión ejercida por una cantidad de He en la célula de referencia (P_1) de volumen conocido (V_R) y la presión ejercida por el mismo gas en una célula de medida (P_2) de volumen (V_C) que contiene el material pulverizado cuyo volumen se quiere determinar, el equipo aplica la ecuación de los gases ideales:

$$V_P = (V_C - V_R) \left[\frac{P_1}{P_2} - 1 \right] \quad (\text{E.3.1})$$

donde V_P representa el volumen del material.

Finalmente, conocidos los valores de masa y volumen se realiza el cálculo correspondiente para determinar la densidad (ρ_{pyc}).

Esta medida se llevó a cabo por triplicado para obtener un valor fiable y con exactitud.

Los valores obtenidos para la densidad real de las muestras se exponen en la Tabla 3.1:

Tabla 3.1. Valores de densidad real.

	CA	MG	RE
ρ_{pyc} (g/cm ³)	2,76 ± 0,01	2,85 ± 0,01	2,73 ± 0,01

Estos ensayos se llevaron a cabo en el *Laboratoire de Technologie des Poudres et Suspensions, Université de Technologie de Compiègne* (Francia) y resultan parte fundamental en algunas de las determinaciones sucesivas de este trabajo puesto que forman parte de los cálculos teóricos incluidos en los modelos de compactación de partículas (Sonnergaard, 2000).

3.2 DENSIDAD APARENTE

Las medidas de densidad aparente se realizaron mediante un dimensionado directo con la determinación del peso del material en un volumen conocido utilizando probetas de distintos volúmenes. Para cada material se han llevado a cabo 5 ensayos y el valor tomado como fiable proviene de la media aritmética de las determinaciones según la norma UNE-83-226-86 “*Determinación de la densidad aparente de los aditivos sólidos*”.

A pesar de que la determinación cuantitativa de este parámetro se encuentra condicionada por muchos factores, y depende en gran medida del operador o del volumen de recipiente en el que se realiza la medida, se trata de un valor que se utilizará de manera repetida en muchos cálculos numéricos para evaluar otros parámetros como, por ejemplo, la compresibilidad, por lo tanto su determinación ha de ser abordada con prudencia.

Los valores obtenidos experimentalmente para cada carbonato se muestran en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Valores de densidad aparente obtenidos experimentalmente.

	CA	MG	RE
Densidad aparente			
ρ	1,01± 0,02	0,87± 0,03	0,63± 0,01
(g/cm ³)			

El valor de la densidad aparente del material RE es bastante menor que para CA y MG. Esto se debe a la morfología de las partículas de dicho carbonato y al mayor grado de empaquetamiento que experimentan.

3.3 DISPERSIBILIDAD

La medida de la dispersibilidad de un material pulverizado ofrece una idea de la tendencia a fluir en el ambiente. Este parámetro es muy importante, tanto desde el punto de vista operacional, como desde el punto de vista de la seguridad e higiene en el ambiente laboral en el que se desarrollará el proceso industrial.

Un material pulverizado con alta dispersibilidad se distribuirá formando nubes de polvo muy fino y será necesario dotar a la instalación de un sistema de atrapamiento o filtración para evitar problemas respiratorios.

El módulo de medida de la dispersibilidad consta de un tubo cilíndrico hueco de una altura de 80 cm. En su parte superior se emplaza un dispositivo con una compuerta donde se colocan 10 g de muestra del material a analizar. En la parte inferior de dicho tubo se coloca un vidrio de reloj de 100 mm de diámetro.

En un instante dado, se acciona una palanca que abre repentinamente la compuerta donde se ha colocado la muestra problema y el material pulverizado cae por acción de la fuerza de gravedad en el interior del cilindro e impacta en el vidrio de reloj que actúa como depósito recolector.

Como consecuencia de sus propiedades de flujo y dispersibilidad se recogerá una cantidad determinada de material en el vidrio de reloj y otra parte volará en el ambiente.

La medida de la dispersibilidad, se efectúa calculando el porcentaje de material recogido en el vidrio de reloj teniendo en cuenta los 10 g de peso iniciales. Esta medida se realizó por triplicado sobre los 3 materiales (CA, MG, RE) para obtener un valor ponderado. Los resultados se muestran a continuación en la siguiente tabla (Tabla 3.3):

Tabla 3.3. Valores de dispersibilidad obtenidos mediante el *Hosokawa Powder Tester*.

	CA	MG	RE
Dispersibilidad (%)	71,43	60,16	26,45

Este parámetro se determinó experimentalmente en el Departamento de Farmacia y Tecnología Farmacéutica de la Facultad de Farmacia de la USC y se llevó a cabo en un *Hosokawa Powder Tester*.

Los valores obtenidos reflejan una mayor dispersibilidad para el CA y MG resultando la sustancia RE la que menos se dispersa. Estos valores son una consecuencia del tamaño de partícula de cada material y de su porcentaje de humedad.

3.4 SUPERFICIE ESPECÍFICA

El ensayo de área superficial específica se determinó en el equipo Micromeritics Gemini 2360 (Figura 3.2) en el Instituto de Cerámica de Galicia. Se trata de un analizador totalmente automático, que realiza la determinación del área superficial en un punto o superficie específica multipunto. Para ello se evalúa la adsorción de gas nitrógeno en la superficie del material sólido (Brunauer, 1938).

El área total, S_t , se puede expresar como el producto del número de moléculas de gas adsorbidas en una monocapa, N_m , y el área efectiva de la sección de la molécula de adsorbato, A_s , según la ecuación:

$$S_t = N_m A_s \quad (\text{E.3.2})$$



Figura 3.2. Modelo de la serie Gemini de Micromeritics utilizado para la determinación del área superficial.

De este modo, la medida del área depende de la fiabilidad de la predicción del número de moléculas requeridas para recubrir el sólido con una monocapa y del área de la sección de las moléculas adsorbidas.

Sustituyendo N_m en la expresión anterior se puede replantear la ecuación del siguiente modo:

$$S_t = \left[\frac{W_m N_A A_s}{M} \right] \quad (\text{E.3.3})$$

W_m representa el peso de la monocapa de gas adsorbido en la superficie del sólido; N_A representa en nº de Avogadro y M el peso molecular del adsorbato.

Al ir incrementando la presión en el proceso de adsorción de un gas sobre una superficie sólida, ésta se va recubriendo progresivamente con el adsorbato. Además de depositarse en la superficie del sólido, las moléculas de gas se adsorberán sobre moléculas previamente adsorbidas. Como consecuencia, comenzará a formarse una segunda capa y otras sucesivas, antes de que se complete la primera.

La teoría BET es la que se emplea mayormente para estimar W_m en un proceso de adsorción de gas. Conocido el peso molecular de la monocapa, se pretende determinar el área eficaz de las moléculas de gas adsorbido. Como adsorbato se utiliza N_2 gas, por su fiabilidad de adsorción en la mayoría de sólidos, y porque su área específica está perfectamente determinada previamente a partir del nitrógeno líquido tomando el valor de $16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$. La presión de saturación utilizada en todo momento en el equipo se corresponde con 765,75 mm de Hg.

La muestra se desgasifica calentándola ligeramente e introduciendo un gas inerte (nitrógeno gas) para eliminar el resto de gases presentes.

Se produce la adsorción del gas en la muestra, y progresivamente se va variando la presión relativa en función de la relación del N_2 .

Los cambios de presión permiten el cálculo de los volúmenes de gas a medida que la muestra sólida adsorbe gas, una vez que la presión desciende. Una vez alcanzado el equilibrio, la presión alcanzada se utiliza para calcular la cantidad de adsorción a esa presión relativa (Lowel, 2004).

Este proceso se repite para obtener 5 puntos en el rango de valores lineal de las presiones relativas. Una vez determinados los valores de la pendiente de la recta y de la ordenada en el origen, y conocido previamente el peso de la muestra, se obtiene numéricamente la superficie específica.

En la Tabla 3.4 se expresan los valores obtenidos para el área superficial BET para cada uno de los carbonatos objeto de estudio en este trabajo.

Tabla 3.4. Valores obtenidos para el área superficial específica.

Material	ÁREA SUPERFICIAL BET Multipunto (m ² /g)	ÁREA SUPERFICIAL BET Un punto (m ² /g)
CA	1,5623	1,5293
MG	4,3011	4,1829
RE	1,5319	1,4640

3.5 POROSIDAD

La porosidad representa la fracción de espacios vacíos que se suelen crear durante la formación de una estructura y disminuye a medida que se ejerce una presión sobre un lecho de sólido. Este valor resulta trascendente en la compactación de sólidos pulverulentos puesto que el aire contenido en el seno de los mismos jugará un papel determinante en el proceso debido a que su evacuación eficaz a través de los poros evitará problemas de laminación en las estructuras compactadas formadas.

En el sentido más estricto se conoce como porosidad la fracción de huecos así como al aire contenido en el seno de un material pulverizado. Estos poros pueden ser de diversos tipos según se expone en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5. Tipos de poros y clasificación en función del tamaño.

Tipo	Tamaño
Microporos	< 2 nm
Mesoporos	2-50 nm
Macroporos	> 50nm

El valor de la porosidad del material pulverizado se llevó a cabo una vez conocidos los valores de la densidad real y la densidad aparente obtenidos previamente.

Para ello se empleó la siguiente ecuación que relaciona dichas variables:

$$\varepsilon = \left[\frac{\rho_{real} - \rho_{aparente}}{\rho_{real}} \right] \cdot 100 \quad (E.3.4)$$

Obteniéndose los valores reflejados en la siguiente tabla:

Tabla 3.6. Valores de porosidad para los materiales.

Material	Porosidad (%)
CA	64,13
MG	69,82
RE	79,92

3.6 DISTRIBUCIÓN GRANULOMÉTRICA

La distribución de tamaños de las partículas de los materiales de partida se ha obtenido mediante la medición por difracción láser en vía seca. El tamaño de partícula de los materiales que serán sometidos a compresión juega un papel fundamental no sólo en la operación de compresión uniaxial sino también en las fuerzas de cizalla y en las propiedades de flujo.

Una distribución achatada conduce generalmente a una alta densidad inicial de compacto pues las partículas finas pueden acomodarse en los huecos intersticiales existentes entre las partículas más grandes.

Las curvas de distribución granulométrica se han obtenido mediante la técnica de difracción láser, utilizando un *Mastersizer X* fabricado por Malvern Instruments (Figura 3.3).

Estos análisis se llevaron a cabo en el Laboratoire de Technologie des Poudres et Suspensions de la Université de Technologie de Compiègne (Francia).



Figura 3.3. Difractómetro láser *Mastersizer X* empleado para analizar el tamaño de partícula de las muestras.

El instrumento consta de una fuente estable de energía radiante, que en este caso es un láser de Helio y Neón de una $\lambda = 612 \text{ nm}$, una celda que actúa de portamuestras, un dispositivo que aísla una región restringida del espectro para la medida, un detector de radiación que convierte la energía radiante en una señal eléctrica utilizable y un sistema de procesado y lectura de señal, que visualiza ésta en una escala de medida.

Se trata de una técnica versátil en sus aplicaciones y efectúa las medidas con rapidez y alta reproducibilidad, ya que la obtención de la medida se basa en propiedades físicas fundamentales y la adquisición de datos se realiza a través de un ordenador al que se transfieren los resultados de las medidas

La muestra pulverizada se expone a un rayo de luz láser y éste se dispersa en un rango de ángulos determinado, siendo localizado por un conjunto de detectores. Dado que la fuente de radiación es un láser, sus propiedades amplificadoras de la luz hacen que origine un haz estrecho y sumamente intenso, así que en primer lugar se conduce a un filtro espacial con la finalidad de obtener un haz de rayos paralelos de 12 mm de diámetro.

Cuando el haz analizador, (haz colimado de luz monocromática de baja potencia), incide sobre el portamuestras que contiene las partículas de los carbonatos, éstas difractan la luz láser.

La luz que ha sido dispersada por las partículas, junto a la luz no dispersada, incide sobre un sistema de lentes receptoras mediante el sistema de óptica convencional de Fourier como se ilustra en la Figura 3.4.

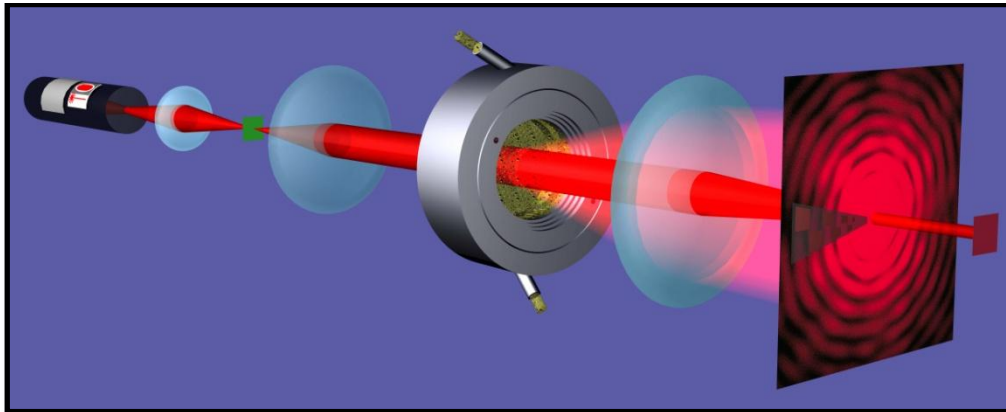


Figura 3.4. Descripción del recorrido del haz de láser en un difractómetro *Mastersizer X*.

Estas lentes se caracterizan porque el patrón de luz es siempre estacionario y centrado alrededor del eje óptico. La óptica del sistema es lo suficientemente rápida como para que el movimiento de las partículas de la muestra no interfiera en la medida.

La determinación del tamaño de partícula se lleva a cabo mediante integración de la dispersión debida a todas las partículas interpuestas en el camino del láser.

La cantidad de partículas necesaria varía entre 100 y 1.000, dependiendo de su tamaño. Con el fin de disminuir el error durante la medición, ésta se repite durante 5 segundos y de un promedio resulta la distribución de tamaño de partícula.

El ángulo de difracción es inversamente proporcional al tamaño de las partículas, por el contrario, la cantidad de luz difractada resulta directamente proporcional al tamaño. De este modo, las partículas más gruesas difractan fuerte cantidad de luz con ángulos pequeños.

Una vez analizada la muestra se estima, para cada rango de diámetros, el porcentaje en volumen de partículas cuyo tamaño se incluye dentro de dicho rango.

Los resultados del análisis se calculan a partir de esferas equivalentes y de la optimización de la distribución en intervalos de clases para la mejor resolución del detector y la configuración óptica. El diámetro de partícula resultante será la media geométrica de los valores extremos del intervalo.

Como resultado se obtiene el diámetro medio de partícula (Tabla 3.7) y la distribución granulométrica (Figuras.3.6 y 3.7).

Tabla 3.7. Diámetro de partícula del 50% y del 90% (expresados en 10^{-6} m).

Material	X_{50}	X_{90}
CA	28,21	100,75
MG	20,38	62,44
RE	16,76	87,71

La Figura 3.5 muestra el coeficiente de dispersión calculado como diferencia entre el valor del diámetro de partícula del 50% y el obtenido para el 90% y se expresa en forma de diagrama de barras.

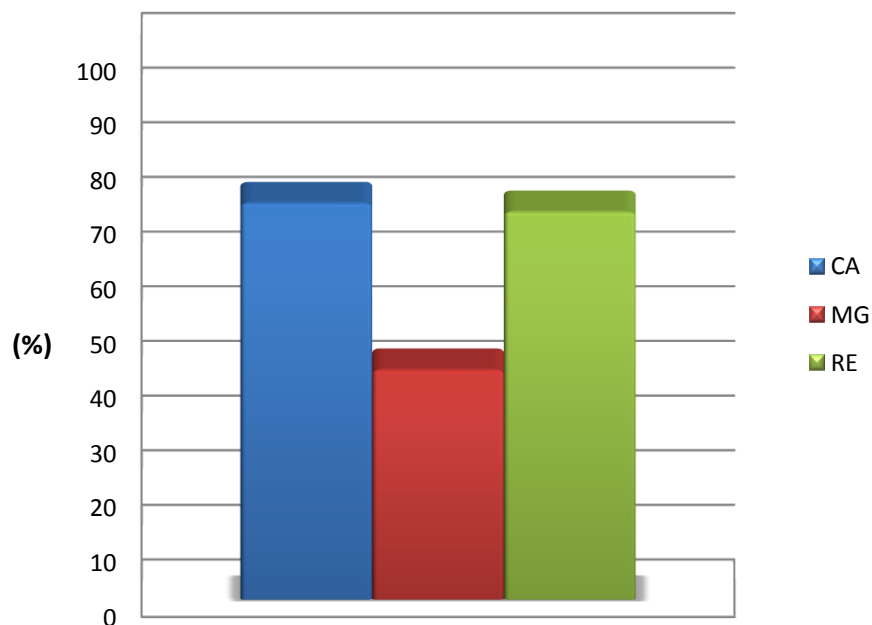


Figura 3.5. Diagrama de barras que expresa la diferencia entre los valores del coeficiente de dispersión del tamaño de partícula para los 3 materiales.

La figura 3.6 muestra las curvas de distribución de frecuencias para el tamaño de partícula obtenidas para los 3 carbonatos ensayados.

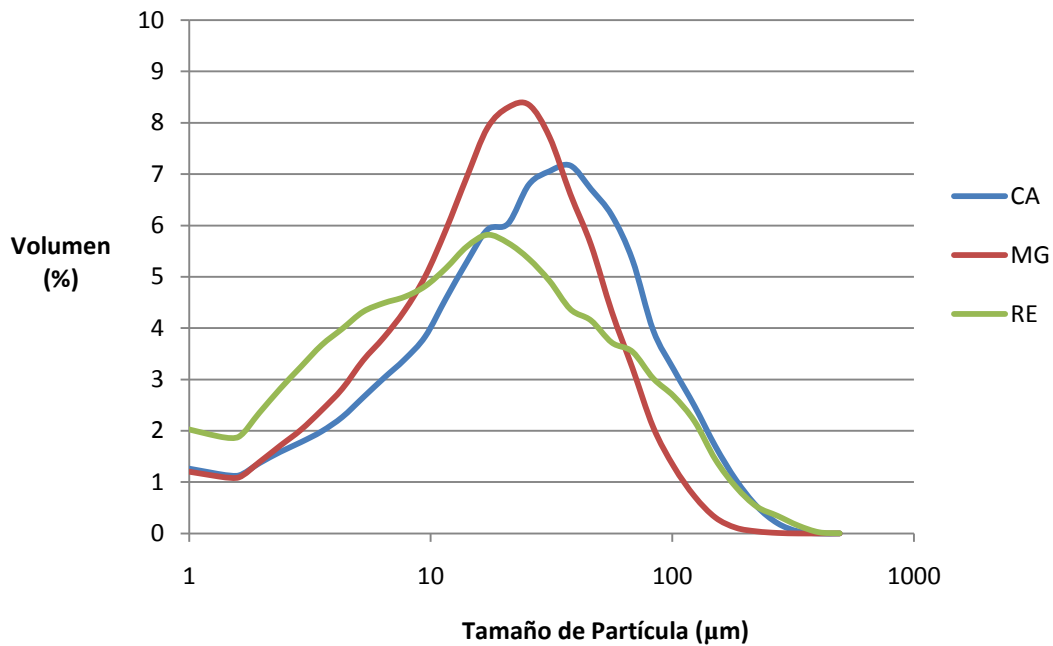


Figura 3.6. Distribución granulométrica obtenida para los 3 carbonatos ensayados.

En la figura 3.7 se muestran las curvas acumulativas de distribución.

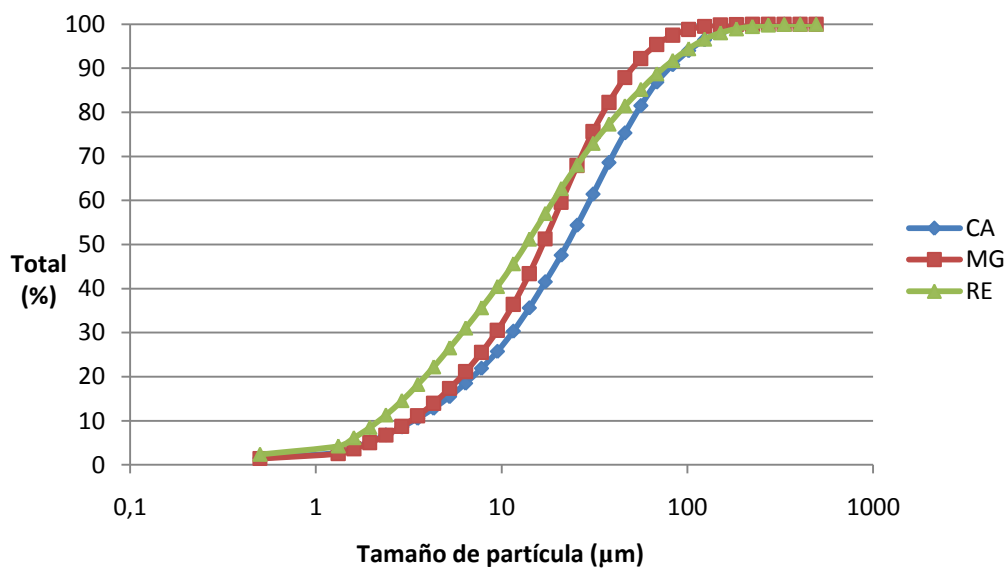


Figura 3.7. Distribución acumulativa de tamaño de partícula para los 3 carbonatos ensayados.

3.7 ANÁLISIS QUÍMICO

El análisis de Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , K_2O y SiO_2 se llevó a cabo según el siguiente procedimiento para la determinación mediante Absorción Atómica:

Se pesaron 0,5 g de las muestras por separado y se atacaron con 9 mL de HNO_3 y 3 mL de HCl concentrados en vasos de teflón con reflujo durante 6 horas a 180 °C, tres replicas por muestra y un blanco.

Una vez atacadas las muestras de carbonatos se enrasaron a 50 mL y se procedió a medir K directamente del ataque ácido.

Para medir Ca, Mg, Fe, Al y Si se le añade un 10% de disolución de Óxido de Lantano (58,64 g. de Óxido de Lantano más 250 mL de HCl 37% a 1 litro) para eliminar interferencias.

Una vez medidos los elementos se multiplica por 100 (es la dilución de 0,5 g en 50 mL) y por el peso molecular se procede a determinar la masa del correspondiente óxido.

Se obtuvieron los resultados de los correspondientes porcentajes en peso que se muestran en la Tabla 3.8.

Tabla 3.8. Composición porcentual determinada mediante el análisis químico.

	CaO	MgO	SiO ₂	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
CA	38,08	1,13	0,08	0,06	1,06	0,52
MG	2,44	59,69	0,40	0,41	2,02	1,46
RE	47,60	0,20	0,03	0,02	0,01	<0,01

*Datos expresados en (%)

3.8 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La difracción de rayos X es una técnica de análisis versátil y no destructiva para la identificación y determinación cuantitativa de varias formas cristalinas conocidas como “fases”, de las especies químicas presentes en materiales sólidos y pulverulentos. Dicha identificación se realiza mediante la comparación del difractograma de una muestra conocida con una base de datos internacionalmente reconocida que contiene patrones de referencia de más de 70.000 fases.

Las fases presentes en un material determinan en gran medida sus propiedades físicas y el comportamiento mecánico del mismo, por ello resulta fundamental su identificación.

Una red cristalina es una distribución tridimensional de átomos en el espacio (cúbica, hexagonal, tetragonal, etc). Éstos se encuentran ordenados formando una serie de planos paralelos separados unos de otros por una distancia d , la cual varía de acuerdo con la naturaleza del material.

La Figura 3.8 representa una vista de la disposición espacial de los átomos que integran la estructura de la calcita donde los átomos de calcio y su coordinación están representados en amarillo mientras que los átomos de carbono y su coordinación aparecen en color gris y los átomos de oxígeno aparecen reflejados en color azul.

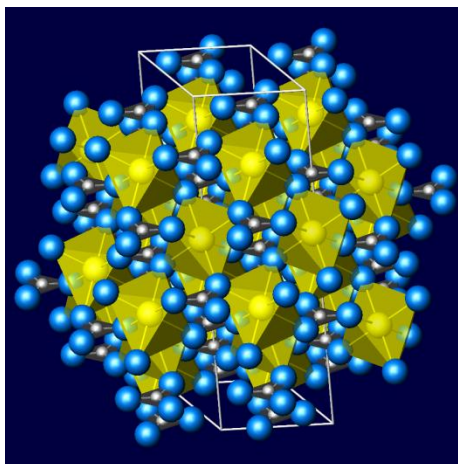


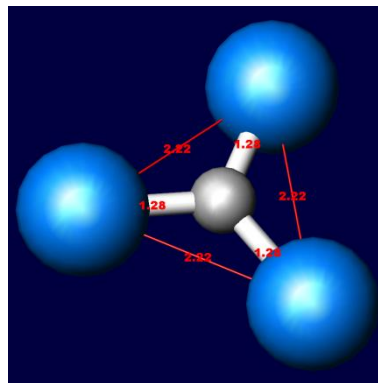
Figura 3.8. Estructura tridimensional de la calcita

Los rayos X son una forma de radiación electromagnética de elevada energía y baja λ (del orden de los espacios interatómicos de los sólidos). Cuando un haz de rayos X incide en un material sólido, parte de este haz se dispersa en todas las direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto, pero el resto del haz origina el fenómeno de difracción de rayos X, que tiene lugar si existe una disposición ordenada de átomos y si se cumplen las condiciones que establece la Ley de Bragg*.

Un esquema representativo de esta ley se muestra en la Figura 3.10.

Cuando un rayo monocromático de rayos X con una longitud de onda λ es dirigido hacia un material cristalino con un ángulo de incidencia θ , la difracción ocurre únicamente cuando la distancia recorrida por los rayos reflejados por los sucesivos planos es un número completo (n) de longitudes de onda.

Las distancias interatómicas en Amstrong (10^{-10} m) de un grupo carbonato se muestran en la figura 3.9. La sustitución de átomos de Ca por átomos de Mg causa cambios en la fuerza (distancia) del enlace causando que la simetría de dolomita sea levemente menor que la de la calcita.



Los átomos de oxígeno parecen representados en azul y el átomo de carbono central en gris.

($D_{C-O} = 2,22 \text{ \AA}$ y $D_{O-O} = 1,28 \text{ \AA}$)

Figura 3.9. Distancias interatómicas en un grupo carbonato.

* La ley de Bragg permite estudiar las direcciones en las que la difracción de rayos X sobre la superficie de un cristal produce interferencias constructivas, pues permite predecir los ángulos en los que los rayos X son difractados por un material con estructura atómica periódica (materiales cristalinos). Fue derivada por el físico británico William Henry Bragg en 1913.

Variando el ángulo de incidencia, las condiciones de la ley de Bragg se cumplen en los diferentes espaciados (d) de cada material policristalino.

Si no se cumple la ley de Bragg, la interferencia es de naturaleza no constructiva y el campo del haz difractado es de muy baja intensidad.

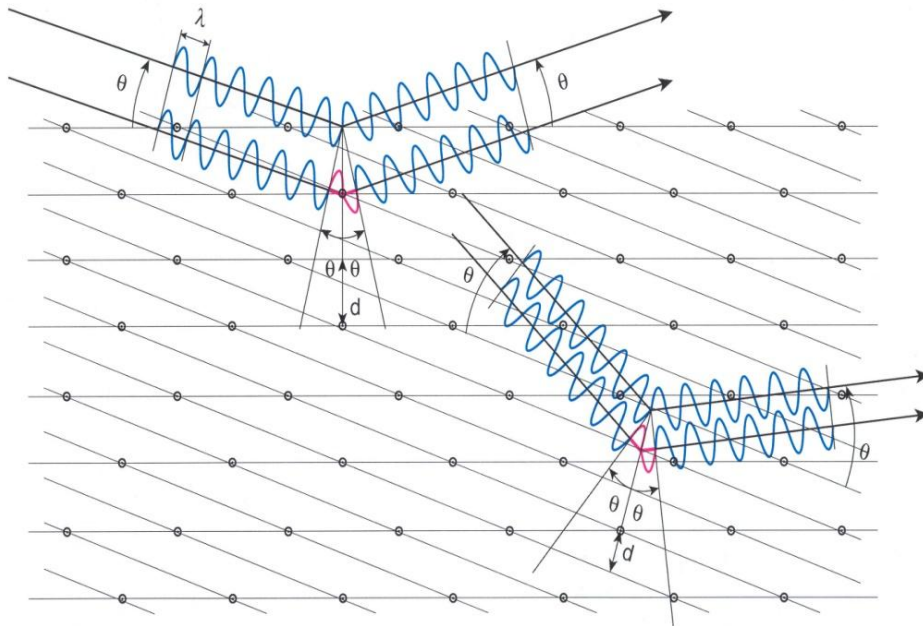


Figura 3.10. Esquema representativo de la Ley de Bragg.

Los rayos X incidentes excitan a los electrones de los átomos del material poniéndolos en oscilación al mismo ritmo de frecuencia y convirtiéndolos en nuevos centros de oscilación.

En estas condiciones no todos los átomos se encuentran al mismo tiempo en la misma situación de oscilación y los de las capas más interiores son excitados una fracción de tiempo posterior a la de los átomos de la superficie. Esto da origen a una diferencia de fase, que cuando coincide con una longitud de onda entera o un múltiplo entero produce el fenómeno de interferencia constructiva. De esta manera la acción conjunta de oscilaciones e interferencias se verifica con igual frecuencia.

El efecto de la interferencia de estas oscilaciones produce direcciones de intensificación de oscilaciones individuales o direcciones de debilitación. Trazando las posiciones angulares y las intensidades de los picos producidos por la radiación, se genera una representación que es característica de la muestra denominada difractograma.

El difractograma permite pues diferenciar las fases presentes (mediante la localización de los picos característicos) y hallar la concentración de cada una de las fases (mediante la medida de la altura de sus picos), se trata por lo tanto de una técnica cualitativa y cuantitativa.

Para discernir las fases que forman parte de cada material (CA, MG y RE) y dilucidar el tipo de estructura cristalina que adoptan los carbonatos presentes en cada muestra se empleó un difractómetro SIEMENS D5000 con cámara Bühler HDK de alta temperatura y un equipo de alto vacío.

En la Tabla 3.9 se incluyen los componentes identificados en cada una de las muestras como consecuencia de la comparación con los estándares de referencia.

Tabla 3.9. Sustancias cristalinas presentes en los materiales objeto de estudio.

Material	Calcita	Magnesita	Dolomita	Mica	Cuarzo	MgO
CA	Mayoritario	---	Presente	Presente	Presente	---
MG	---	Minoritario	---	---	Trazas	Mayoritario
RE	Mayoritario	---	---	---	---	---

Los difractogramas obtenidos* se muestran en las siguientes figuras:

*Resultados proporcionados por el Instituto de Cerámica de Galicia.

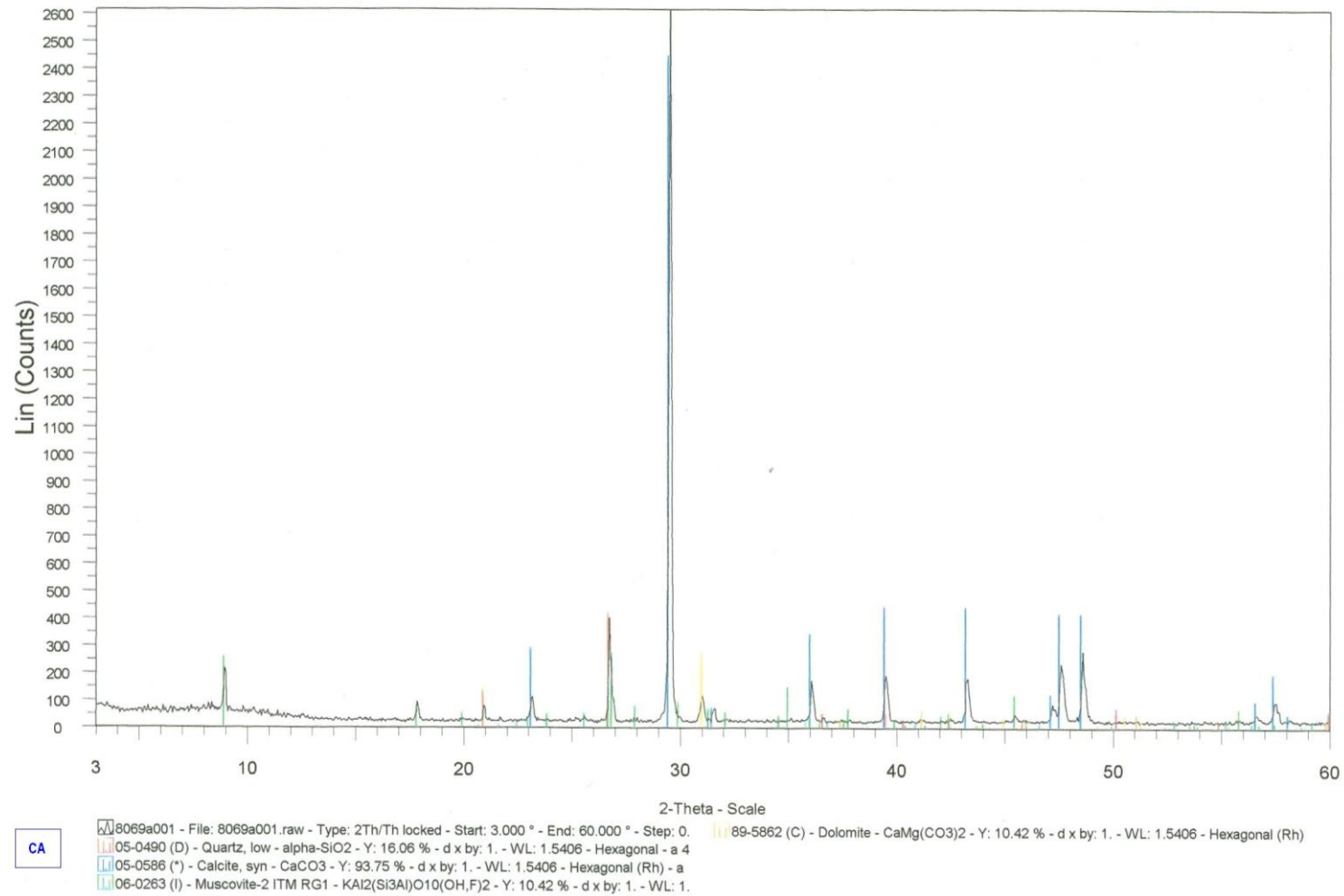


Figura 3.11. Difractograma correspondiente a la muestra “CA”.

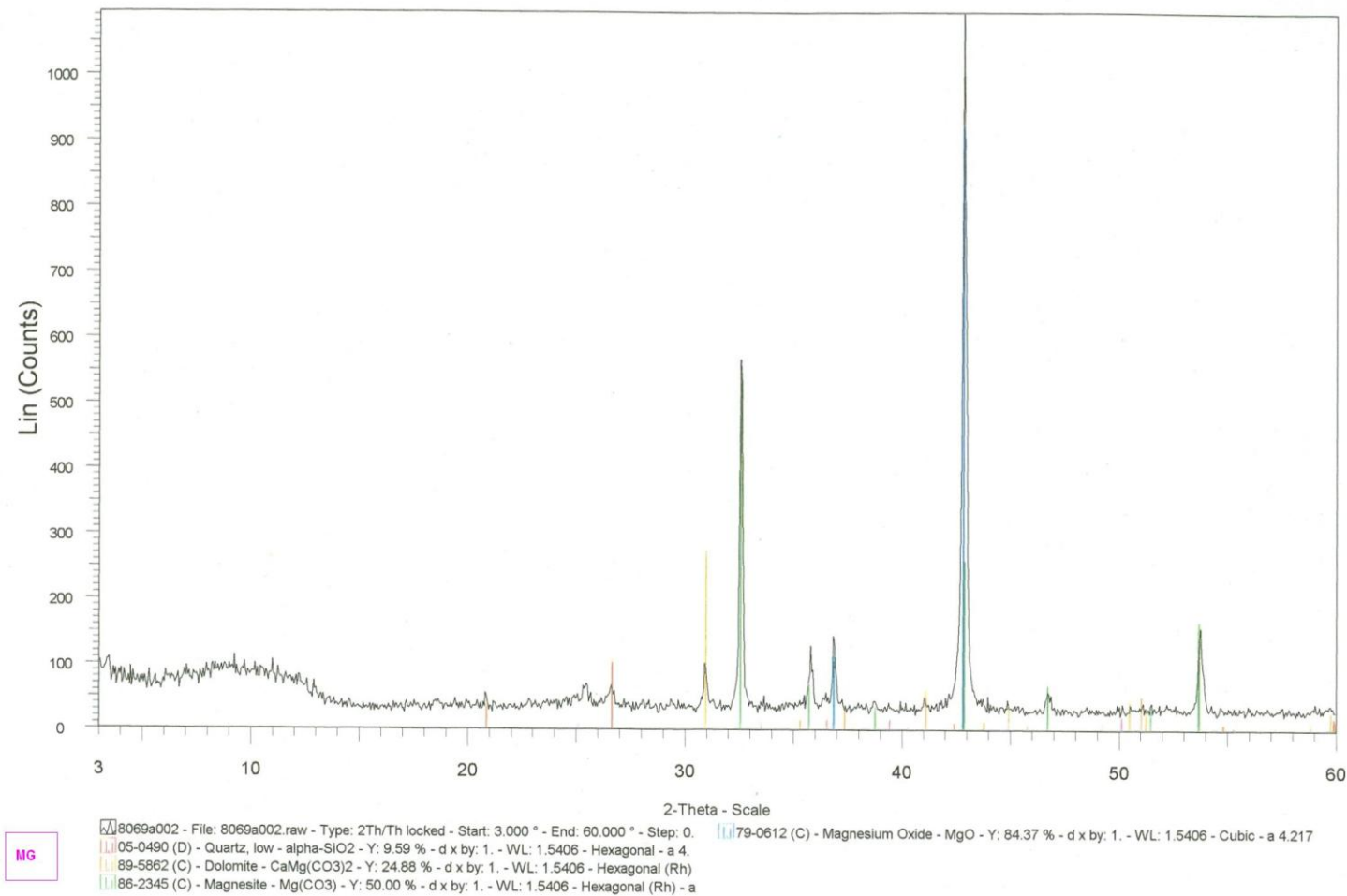


Figura 3.12. Difractograma correspondiente a la muestra "MG".

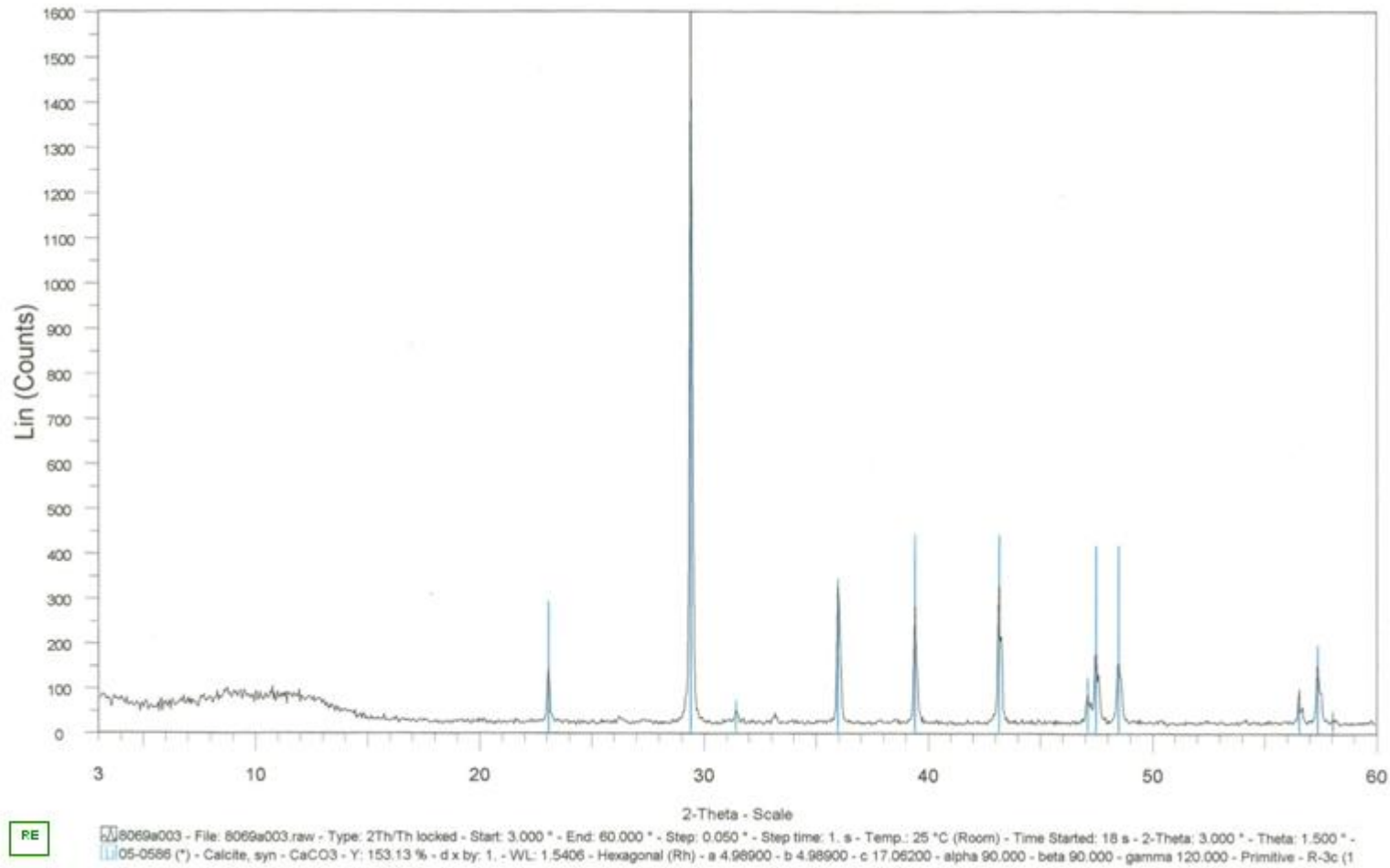


Figura 3.13. Difractograma correspondiente a la muestra “RE”.

3.9 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

La microscopía electrónica de barrido de electrones proporciona información morfológica de la superficie de los sólidos, lo que permite estudiar la microestructura de los materiales. Se emplea un haz de electrones para iluminar la muestra que pasa a través de las lentes condensadoras y el objetivo, y es dirigido por bobinas de barrido, mientras un detector cuenta el número de electrones secundarios de baja energía emitidos por cada punto de la superficie. Al mismo tiempo, se utiliza el foco de un tubo de rayos catódicos para proporcionar contraste a la imagen obtenida.

El voltaje de aceleración de un microscopio de barrido va desde 2 kV a 40 kV y su resolución está entre 50 y 20 Å.

La irradiación produce varios tipos de radiaciones emergentes, de las cuales las más destacables son:

- Electrones secundarios, muy sensibles al relieve, con los que se estudia la superficie de la muestra.
- Electrones retrofundidos, cuya intensidad es proporcional al número atómico, de modo que las partes más pesadas aparecen más oscuras y las más ligeras más claras.
- Fluorescencia de Rayos X, constituida por fotones característicos de los elementos presentes.

Las radiaciones que se producen en cada punto de la muestra son recogidas por el detector, que las relaciona con cada punto de la pantalla y devuelve un mapa de la superficie de la muestra.

La muestra debe estar libre de humedad, para evitar posibles interferencias en el chorro de electrones y que el filamento de la fuente se oxide en presencia de oxígeno, para ello, el microscopio dispone de un sistema de vacío.

Además es necesario que la superficie de la muestra sea conductora, pues en caso contrario, los electrones procedentes de la fuente quedarían retenidos y repelerían a los siguientes con lo que se producirían artefactos alterando el resultado esperado.

Con este fin, la muestra se recubre con una capa de Au-Pt (200-500 Å) en un metalizador diseñado para tal fin.

El microscopio utilizado en este trabajo es un JEOL modelo JSM-6400 ubicado en el Instituto de Cerámica de Galicia que se ilustra en la Figura 3.14.



Figura 3.14. Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6400.

La figura 3.15 muestra imágenes SEM obtenidas del material CA a diferentes resoluciones (entre 100 y 10 μm), mientras que la figura 3.16 muestra micrografías del material MG y la figura 3.17 muestra micrografías del material RE.

Las imágenes obtenidas a varias resoluciones demuestran el carácter granular de los materiales CA y MG. Por el contrario la forma de las partículas del material RE resulta ser laminar.

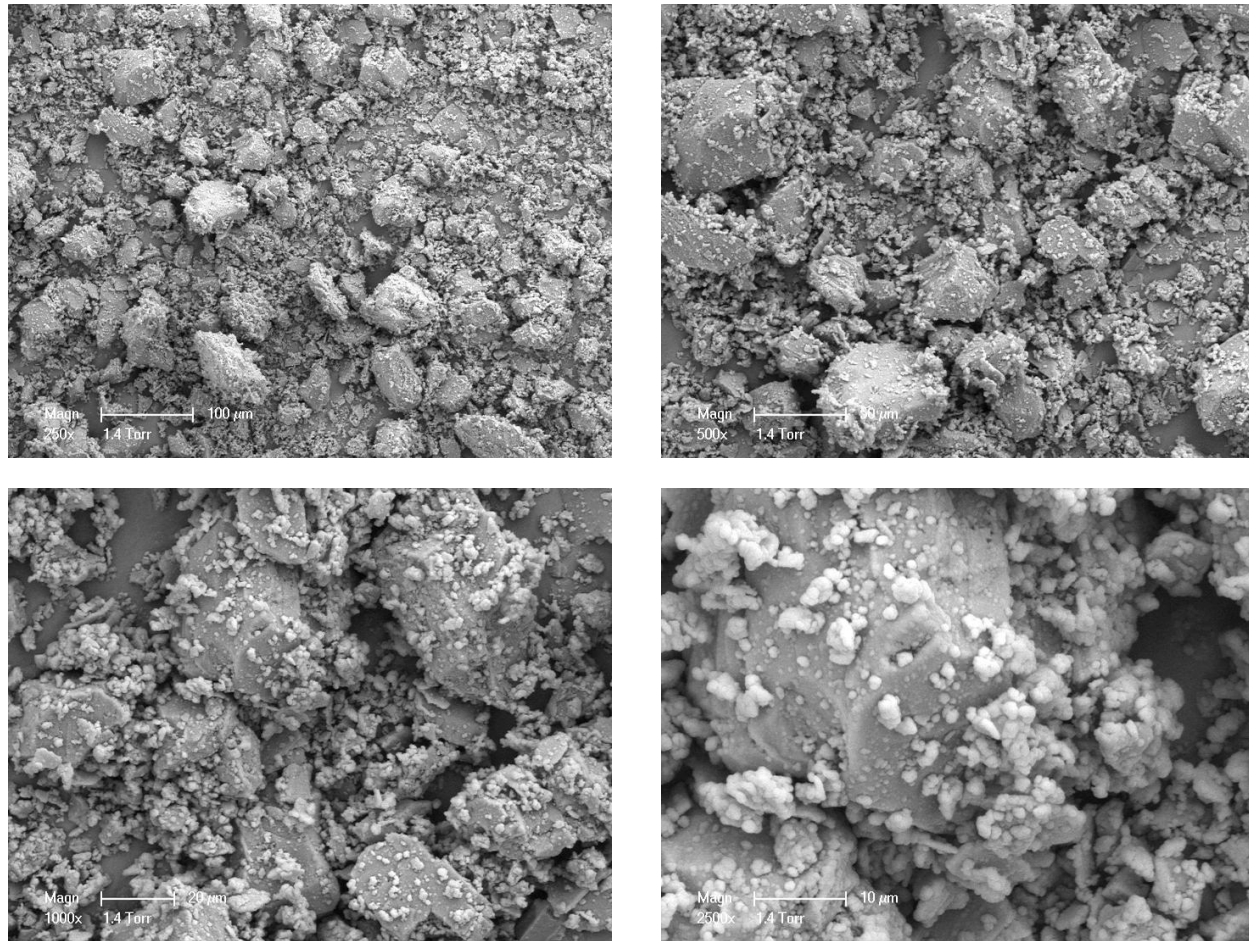


Figura 3.15. Imágenes obtenidas mediante SEM de la muestra “CA”.

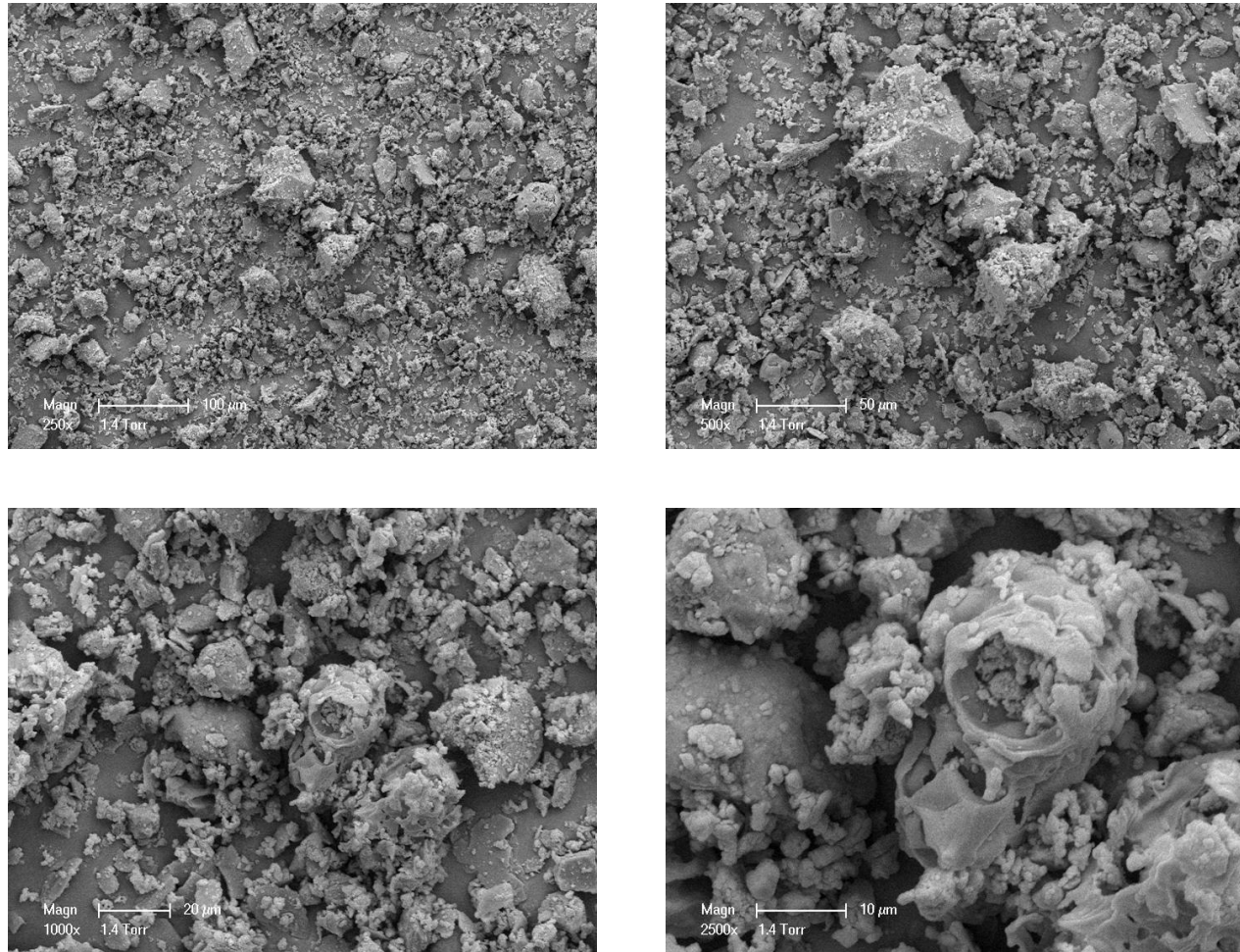


Figura 3.16. Imágenes obtenidas mediante SEM de la muestra “MG”.

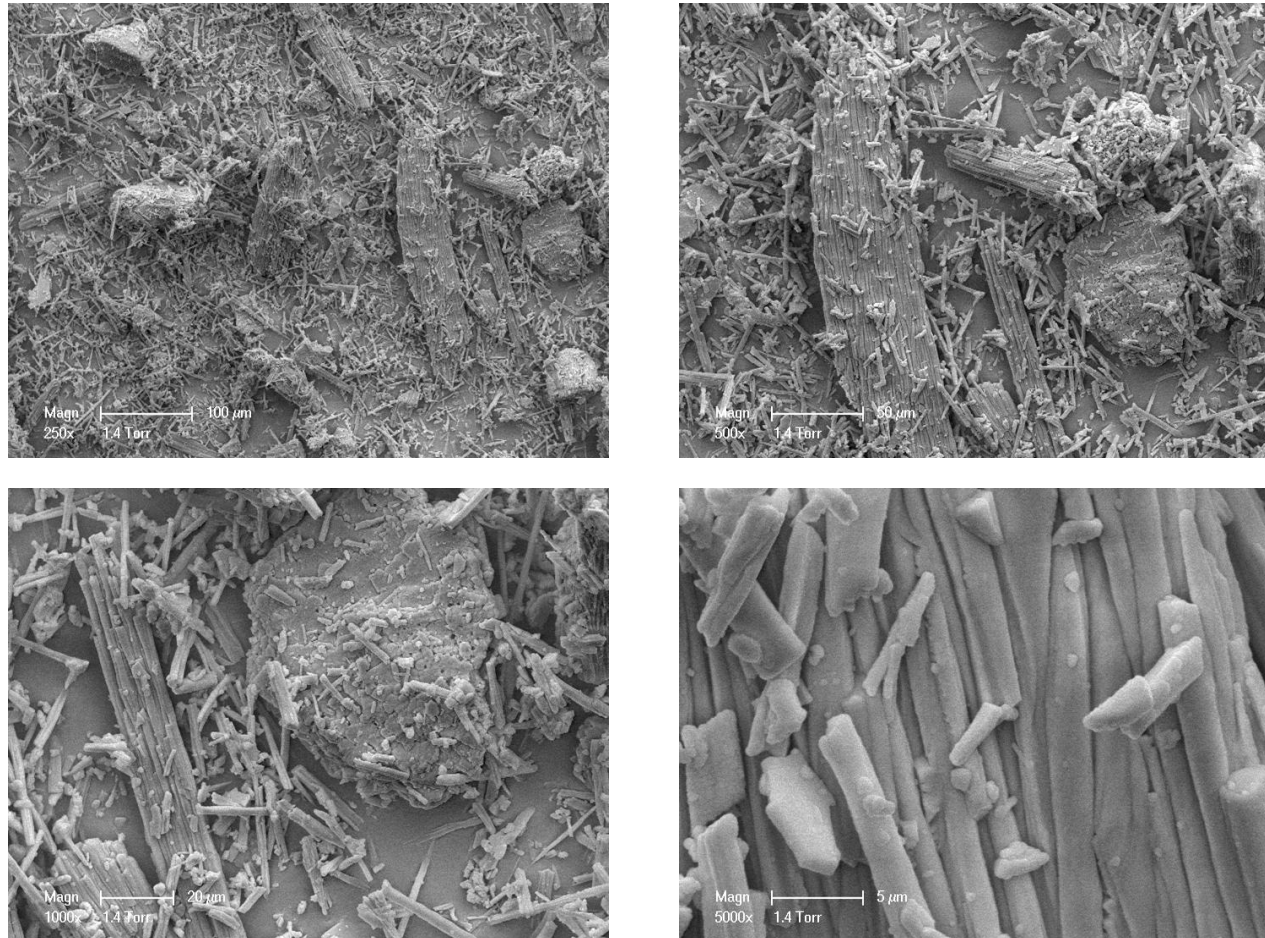


Figura 3.17. Imágenes obtenidas mediante SEM de la muestra “RE”

3.10 PERMEABILIDAD

El valor de la permeabilidad de las partículas se obtiene mediante el Test de Blaine. Este ensayo permite determinar de manera indirecta la superficie de las partículas, analizando la cantidad de aire que pasa a través de un lecho poroso compactado de partículas. La medida está influenciada por diversas propiedades físicas del material como por ejemplo, el tamaño de partícula y su distribución, la porosidad, las fuerzas cohesivas entre partículas, la forma de las partículas individuales, su rigidez, su textura y la densidad aparente.

Esta medida tiene su origen en la industria de cementos, donde se utiliza como medida indirecta para conocer la granulometría de un cemento.

La determinación está basada en el cálculo del tiempo t , medido por un líquido manométrico desde un nivel inicial hasta un nivel final. El aire atraviesa el lecho de partículas sólidas de una densidad aparente y una porosidad conocidas previamente.

El resultado de este ensayo es menos preciso cuando el material es muy fino puesto que su superficie específica será mayor, como también lo será el tiempo de paso de aire a través del interior del material. Por consiguiente, la lectura del menisco del nivel de líquido manométrico puede llevar asociado un error debido a la incertidumbre en la medida. Para ello se determina este tiempo después de realizar 5 determinaciones y el valor estimado es consecuencia de la media ponderada de los ensayos individuales.

Cabe señalar que en esta técnica de medida se realiza una comparación de los valores obtenidos con un patrón de muestra de cemento de porosidad y tamaño de partícula estándar.

En la Figura 3.18 de la página siguiente se puede observar un esquema del principio de la medida de Permeabilidad Blaine (Norma EN 196-6).

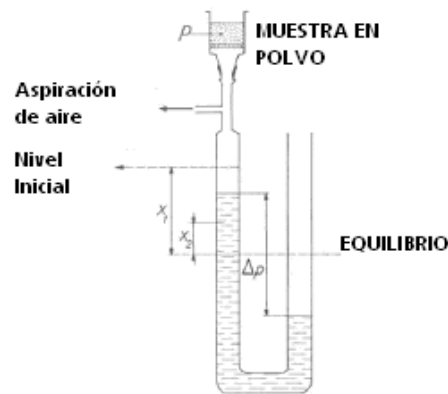


Figura 3.18. Esquema ilustrativo del ensayo de permeabilidad de Blaine.

Al producirse la evacuación de aire en el brazo del manómetro, y una vez alcanzado el nivel superior (inicial), se cierra la válvula del manómetro.

Como consecuencia del flujo de aire que atraviesa la muestra de material sólido finamente dividido, el líquido comenzará a descender en el lado izquierdo y subir en el lado derecho, donde se realiza la lectura con ayuda de un cronómetro del tiempo que transcurre en el recorrido del líquido entre los dos niveles.

Otra manera de medir la permeabilidad de un sólido poroso es relacionando el flujo de aire a través del lecho de partículas con la caída de presión asociada. Variando la tensión normal ejercida sobre el lecho de partículas se obtendrán valores de permeabilidad a cada valor de la tensión, de acuerdo con la Ley de Darcy mediante la siguiente expresión:

$$Q = \frac{kA}{\mu} \frac{P_a - P_b}{L} \quad (\text{E.3.5})$$

Q representa el flujo de aire medido en cm^3/s , mientras que k refleja el valor de la permeabilidad en cm^2 y A equivale al área superficial de la sección del lecho de partículas en cm^2 (Gray, 2004).

La expresión anterior puede simplificarse, despejando el valor de la permeabilidad y dividiendo por el área, obteniéndose:

$$k = \frac{q\mu L}{\Delta P} \quad (\text{E.3.6})$$

En E.3.6, q representa el valor de la velocidad de flujo de aire expresada en cm/s y ΔP la caída de presión en mbar a través del lecho poroso, siendo L la altura del cilindro de muestra (Kaye, 1967).

La diferencia ($P_a - P_b$) fija la caída de presión con unidades de Pa, y el valor de μ se corresponde con la viscosidad del aire a la temperatura de operación ($1,82 \cdot 10^{-5}$ Pa·s a 20 °C).

El valor de la caída de presión aumenta a medida que se ejerce una mayor compresión sobre el lecho de partículas, lo que se deriva de la reducción en la porosidad del medio como consecuencia de la disminución del número de poros y el tamaño de los canales por donde circula el aire.

Cuando existe un número muy limitado de canales y poros abiertos por donde el aire pueda circular con facilidad se requiere una presión elevada para que el aire fluya a través del lecho poroso de partículas.

Cuando los valores de permeabilidad son bajos es consecuencia de altas fuerzas de cohesión entre las partículas y normalmente ocurre esto cuando las partículas individuales tienen una forma irregular y la distribución de tamaño de partículas es estrecha.

El interés de este ensayo es someter a la muestra pulverizada a una serie de grados de compactación y luego medir el tiempo de paso de aire a su través. Esta determinación proporcionará una idea de la facilidad de evacuación de aire a través de la estructura del lecho de partículas sólidas y de los microporos. Estos factores resultan fundamentales tanto en la fase de alimentación y precompresión, como cuando se realiza una compresión entre rodillos.

Los valores obtenidos para los 3 carbonatos ensayados se muestran en la siguiente Tabla 3.10.

Tabla 3.10. Valores obtenidos para la permeabilidad mediante el ensayo de Blaine.

	CA	MG	RE
Permeabilidad (cm²)	$3,33 \cdot 10^{-6}$	$2,65 \cdot 10^{-6}$	$4,43 \cdot 10^{-6}$

3.11 COMPRESIBILIDAD

La densidad aparente de un lecho de material pulverizado representa su masa dividida por el volumen que ocupa. Este valor depende enormemente del estado de consolidación de material pulverizado en concreto. Dichos valores están influenciados por la cantidad de aire contenido en el seno del material, el grado de reordenamiento, la forma de las partículas e incluso las dimensiones del recipiente que las ocupa.

La evolución de la densidad aparente medida en una probeta graduada sometiendo la misma a choques verticales, es una medida conocida como densidad “tap”, y se trata de una determinación del grado de cohesión de un material, simple y rápida, que permite observar el efecto de los choques mecánicos repetidos con una periodicidad fija sobre el grado de consolidación de un lecho de partículas.

Cada partícula de un material sólido presenta, de manera efectiva, el mismo valor de densidad real, a pesar de su forma o tamaño, pero la densidad aparente varía enormemente en función del espacio geométrico que ocupa y en relación con las fuerzas de cohesión que existen con otras partículas y sus propiedades mecánicas.

La vibración de un material pulverizado tiene un efecto directo sobre la reorganización del material y las partículas más pequeñas buscan su posición entre los huecos de otras partículas más grandes lo que produce un aumento en su densidad.

Bajo condiciones controladas de velocidad de golpeo, fuerza de golpeo y diámetro de cilindro, puede obtenerse el valor máximo de empaquetamiento o reorganización de un material pulverizado con buena reproducibilidad.

El dispositivo experimental utilizado para esta medida fue un *Dual Autotap Density Volumeter* distribuido por la compañía *QUANTACHROME*®. Una fotografía de este equipo puede verse en la Figura 3.19.



Figura 3.19. Equipo medidor de densidad aparente *DUAL TAP VOLUMETER*.

El protocolo experimental seguido, emplea 100 mL de material pulverizado que son introducidos en una probeta graduada, a través de un tamiz vibrante de luz de malla de 1mm. La amplitud de la vibración ha de ser tal que, el tiempo necesario para llenar la probeta sea al menos de 10 segundos. Posteriormente, se retira el exceso enrasando la probeta y procurando no modificar el estado de consolidación del material pulverizado en la superficie. Luego se coloca dicha probeta en el aparato *DUAL TAP* y se somete a una sucesión de choques verticales. A continuación se realizan lecturas del volumen (V_n), que toma el material después de una serie determinada de choques.

Para cada material se realizará un ciclo de hasta 2000 series ($N=2000$), alcanzando un estado de equilibrio que indica que se ha obtenido la compresibilidad del material.

Este procedimiento permite realizar una representación de la evolución de la densidad aparente con las series de golpeo o *taps*, como se indica en la Figura 3.20 para los 3 carbonatos estudiados (CA, MG y RE).

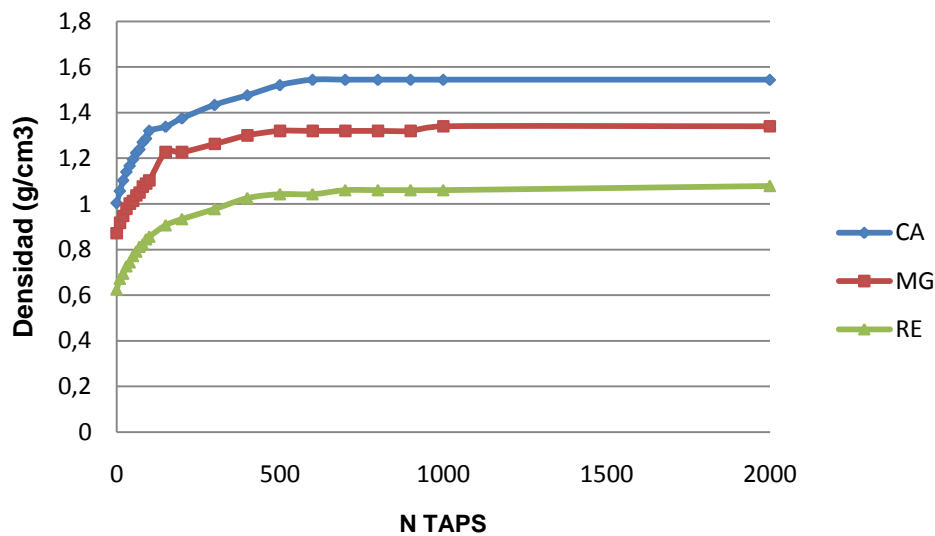


Figura 3.20. Densidad aparente en función de la compactación.

La densidad aparente ρ_N , para un número de golpes determinado N, se determinó dividiendo la masa de cada muestra entre el volumen que ocupó. Se realizaron determinaciones por triplicado para cada muestra y el valor medio se utilizó para determinar los valores de las densidades aparente y compactada para cada material analizado.

Tabla 3.11. Valores de la densidad aparente y de la densidad compactada para cada uno de los materiales estudiados.

Parámetro	CA	MG	RE
Densidad aparente ρ (g/cm ³)	1,01	0,87	0,63
Densidad compactada ρ_N (g/cm ³)	1,54	1,34	1,08

Empleando los datos anteriores, podemos obtener mediante cálculo el valor del índice de compresibilidad (IC) a partir de la siguiente expresión:

$$IC = \frac{\rho_N - \rho}{\rho_N} \cdot 100 \quad (E3.7)$$

Tabla 3.12. Valores del índice de compresibilidad (%) de los materiales estudiados.

Parámetro	CA	MG	RE
IC (%)	34,42	35,07	41,67

Para la determinación de la tasa de reducción de volumen de cada material se emplearon diversos parámetros:

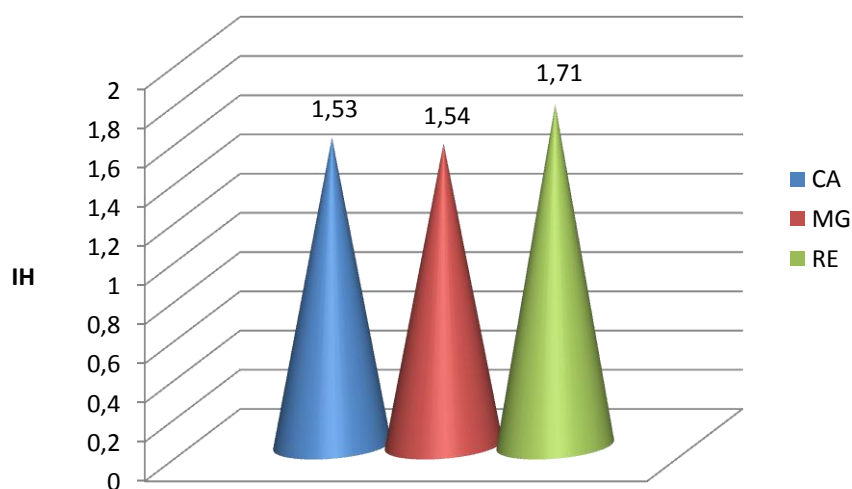
-El primer ensayo es el índice de Hausner calculado utilizando la ecuación siguiente (Santomaso, 2003):

$$IH = \frac{\rho_N}{\rho_o} = \frac{V_o}{V_N} \quad (\text{E.3.8})$$

donde ρ_0 representa la densidad aparente de partida, V_0 el volumen de material inicialmente y V_N el volumen de material pulverizado tras los N choques. Típicamente, un material pulverizado que es difícil de fluidizar (grupo C según la clasificación de Geldart) presentará un IH superior a 1,4.

Por el contrario, un material pulverizado que ofrezca excelentes propiedades de flujo (grupo A o B según la clasificación de Geldart) presentará un IH inferior a 1,25.

Los resultados experimentales de este ensayo pueden apreciarse en la figura 3.21:

**Figura 3.21.** Gráfico de valores obtenidos experimentalmente para el índice de Hausner.

Por cada muestra se realizaron dos medidas y se calculó la media de ambos valores. La variación entre las dos medidas resultó ser inferior al 1%.

-El segundo parámetro de caracterización mediante el cual se mide la compresibilidad por efecto de la reordenación fue el introducido por Carr y que proporciona información sobre las propiedades de flujo de un material pulverulento (Carr, 1965).

Este índice se obtiene de la expresión:

$$C = \frac{V_o + V_N}{V_o} = 1 - \frac{1}{IH} \quad (E.3.9)$$

Tanto el parámetro de Hausner como el índice Carr son utilizados como indicadores cualitativos para determinar si un material es cohesivo o no. Generalmente, la estructura de un material cohesivo se hunde significativamente durante la prueba de compresibilidad mientras que un material de fácil fluidización se comprime brevemente, incluso cuando se ejerce sobre el mismo una acción mecánica considerable.

Tabla 3.13. Correspondencia de los valores del Índice de Carr con las propiedades de flujo.

Rango	Características del flujo
0,05 < C < 0,15	Buenas propiedades de flujo
0,15 < C < 0,25	Propiedades mediocres
0,25 < C < 0,35	Pobres propiedades
0,35 < C	Propiedades muy pobres

Durante la acción de un choque las partículas de polvo se separan y pierden el contacto entre ellas durante un periodo de tiempo. Este fenómeno induce la reducción temporal de las fuerzas de fricción que permite el reordenamiento de las partículas.

Esta acción de choque mecánico llevada a cabo con el ensayo de compresibilidad, conduce a una optimización de las condiciones de reagrupamiento de las partículas.

Los valores obtenidos experimentalmente para el índice de Carr pueden apreciarse en la figura 3.22.

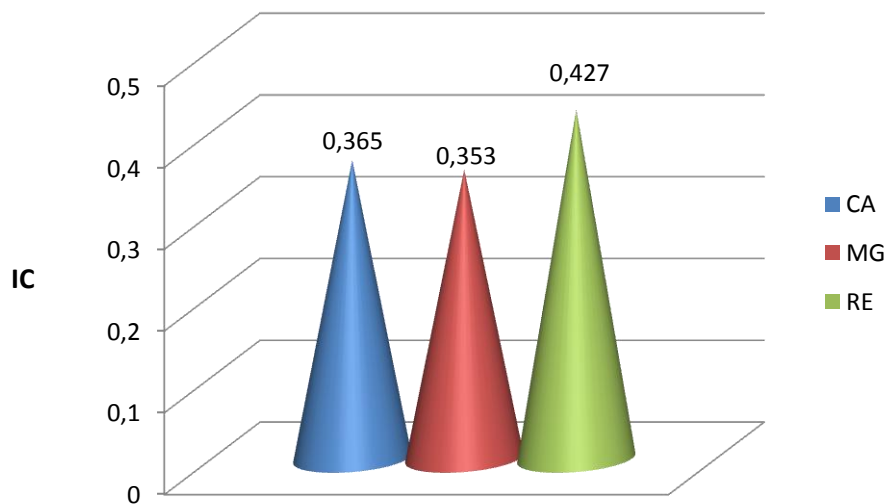


Figura 3.22. Grafico de valores obtenidos experimentalmente para el índice de Carr.

Si se realiza una representación del valor de la compresibilidad, C, en función de un número de choques N, obtenemos una representación como la Figura 3.23.

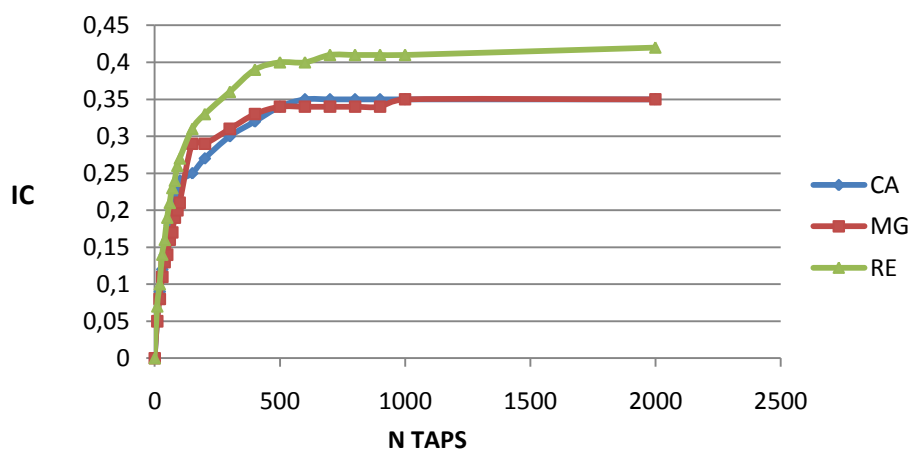


Figura 3.23. Evolución de valores obtenidos experimentalmente para el índice de Carr en función del número de taps.

La ecuación simplificada de Kawakita conduce a una relación entre el cambio de volumen que experimenta un material pulverizado y la acción de compresión que se ejerce (Kawakita, 1971):

$$\frac{N}{C} = \frac{1}{a}N + \frac{1}{ab} \quad (\text{E.3.10})$$

Los parámetros a y b representan constantes características de cada material. La relación lineal entre N/C y N permite evaluar gráficamente los valores de estas constantes.

La constante a, representa la compresibilidad máxima C_{∞} de un polvo, para un número infinito de choques, y su valor está vinculado con sus propiedades de flujo.

$$a = C_{\infty} = \frac{V_o - V_{\infty}}{V_o} \quad (\text{E3.11})$$

En la expresión anterior V_{∞} equivale al volumen para un número infinito de choques.

Por otra parte la constante b, representa la aptitud al reordenamiento de un material. El valor de la inversa de esta constante (1/b), representa una medida de la resistencia de un material pulverizado a la compresión.

De este modo, 1/b está considerado como la constante relativa a la fuerza de cohesión de las partículas que conforman un material en polvo determinado, pues indica físicamente la rapidez con la que se alcanza la etapa final de empaquetamiento.

Para una determinación gráfica precisa del parámetro 1/b, se debe prestar una atención particular sobre las medidas experimentales realizadas sobre el volumen, sobre todo para valores bajos de N.

En la siguiente gráfica, Figura 3.24, pueden observarse los valores obtenidos para las muestras analizadas de los carbonatos CA, MG y RE.

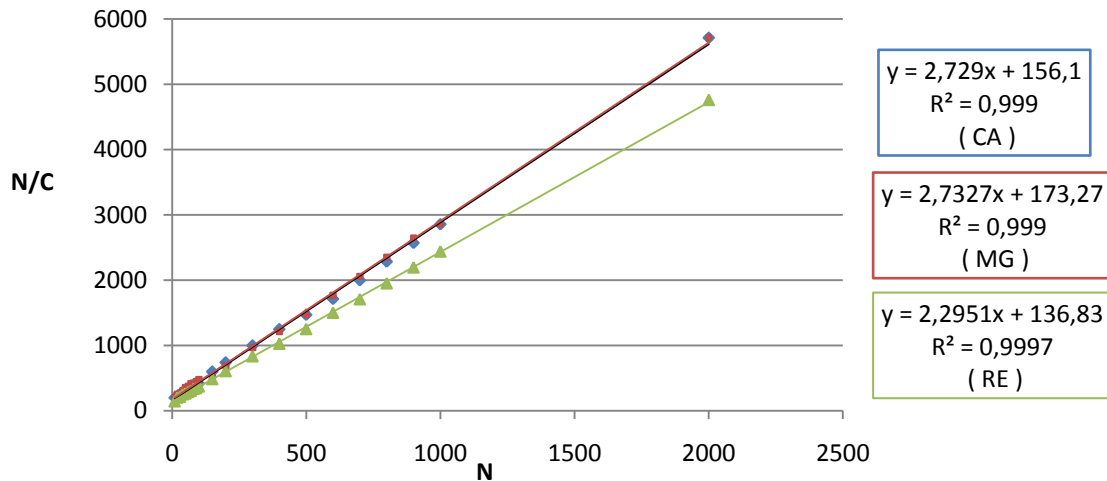


Figura 3.24. Relación lineal entre N/C y N según el modelo de Kawakita.

Los valores obtenidos experimentalmente para los parámetros del modelo de Kawakita se muestran a continuación en la Tabla 3.14.

Tabla 3.14. Valores de las constantes a y 1/b obtenidas según las medidas experimentales para cada material de acuerdo al modelo de Kawakita ($N/C = N/a + 1/ab$).

Material	a	1 / b
CA	0,37	57,20
MG	0,37	63,41
RE	0,44	59,62

CAPÍTULO 4:

Estimación de las propiedades de flujo

Se profundiza en los aspectos directamente relacionados con las propiedades de flujo de los materiales sólidos estudiados así como en su trascendencia en los procesos de aglomeración.

CAPÍTULO 4: ESTIMACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE FLUJO

4.1 PROPIEDADES DE FLUJO	123
4.2 FLUIDIZACIÓN	124
4.2.1 PARÁMETROS DE CARACTERIZACIÓN	
4.2.1.1 VELOCIDAD MÍNIMA DE FLUIDIZACIÓN	126
4.2.1.2 CALIDAD DE FLUIDIZACIÓN	128
4.2.1.3 LÍMITE ELÁSTICO	128
4.2.2 CLASIFICACIÓN DEL COMPORTAMIENTO EN FLUIDIZACIÓN	129
4.2.2.1 PERTURBACIONES OBSERVADAS EN LA FLUIDIZACIÓN	132
4.2.3 DESARROLLO EXPERIMENTAL	135
4.2.4 RESULTADOS OBTENIDOS	139
4.3 ESFUERZOS DE CIZALLA	147
4.3.1 ENSAYO DE CIZALLA EN CÉLULA ANULAR	148
4.3.2 RESULTADOS OBTENIDOS	154
4.3.2.1 DIAGRAMAS DE MOHR	154
4.3.2.2 FUNCIÓN DE FLUJO	172
4.4 COMPORTAMIENTO REOLÓGICO	175
4.4.1 DETERMINACIÓN DE GRADIENTES DE ENERGÍAS Y ENERGÍA TOTAL CONSUMIDA	175
4.4.2 COEFICIENTE DE FRICCIÓN	181

4.1 PROPIEDADES DE FLUJO

Las propiedades de flujo de un material en polvo se investigan mediante varios tipos de medidas experimentales: los ángulos de reposo y de caída, los ensayos de *tap-tap*, los métodos de fluidización y las medidas mediante células de cizalla o *shear cells* (Schulze, 2008).

Estos ensayos permiten caracterizar las propiedades de flujo mediante la estimación de parámetros característicos a diferentes cargas de tensión que simulan las operaciones de procesado, transporte y almacenaje de estos materiales. Por extrapolación de estas propiedades y mediante convenientes cambios de escala es posible diseñar los elementos de las operaciones asociadas con el almacenaje, transporte, fases de alimentación, y otros elementos de importancia en un proceso de aglomeración (McGee, 2006).

Las alteraciones que puedan producirse en las propiedades de las materias primas (contenido en humedad, tamaño de partícula, fracción hueca) y las condiciones de almacenamiento, pueden tener una influencia decisiva en su fluidez y, alguna pequeña variación en dichas propiedades, puede inducir efectos significativos en el comportamiento del material.

El aumento del contenido en humedad de las materias primas suele tener un impacto relevante en las propiedades de flujo reduciendo la fluidez debido al aumento de los enlaces y de las fuerzas de capilaridad que actúan entre las partículas individuales (Abhaykumar, 2006).

Factores asociados con la naturaleza de las partículas como su morfología, el tamaño o su superficie específica tienen una consecuencia directa en el comportamiento del material en su conjunto, dado que, un material pulverulento ha de ser considerado como un medio global cuyo comportamiento es la suma de todas estas interacciones al nivel de los contactos entre partículas individuales.

Existe una correlación entre los parámetros determinados mediante la medida del factor de flujo y el trabajo de compresión que influye directamente en las propiedades mecánicas de los compactos obtenidos mediante compresión (Gomez-Amoza, 1991).

4.2 FLUIDIZACIÓN

La fluidización sólido-gas es una operación en la que se pone en contacto un gas con partículas sólidas en una columna. Las partículas reposan sobre un plato poroso horizontal situado en la base de la columna, a través del cual circula un gas. Dicho gas en su circulación ejerce fuerzas de fricción sobre las partículas que aumentan con la velocidad del mismo.

El diagrama de la Figura 4.1 muestra la variación típica de la caída de presión ΔP (o pérdida de carga dividido por la altura) de gas a través de un lecho de partículas en función de la velocidad superficial de gas U .

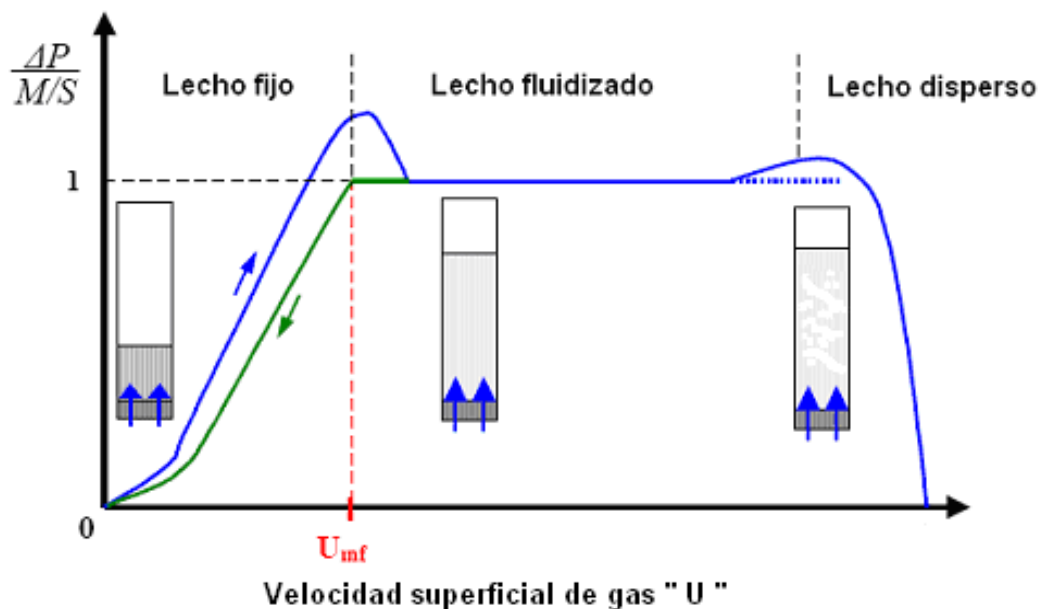


Figura 4.1. Perfil típico en un proceso de fluidización.

En términos de fluidización o de transporte neumático, resulta más cómodo hacer referencia a la velocidad superficial de gas, también denominada velocidad en vacío.

Se trata formalmente de una velocidad aparente de gas, que representa una relación entre el volumen de gas y el área de la sección de la columna por unidad de tiempo.

Dicha velocidad es diferente a la velocidad real del gas que es en realidad superior a causa de la menor sección de paso como consecuencia de la presencia del lecho de partículas sólidas.

El balance global de fuerzas dicta que la pérdida de presión de fluido en todo el lecho de partículas es igual al peso aparente de dichas partículas por unidad de superficie del lecho.

$$\Delta P = \frac{\text{Peso de partículas} - \text{Empuje de las partículas}}{\text{Sección transversal del lecho}} \quad (\text{E.4.1})$$

Para velocidades superficiales de gas U relativamente bajas, la caída de presión ΔP es función lineal de U , cuando el tamaño de las partículas es bajo y presenta una forma parabólica cuando el tamaño de las partículas es elevado.

Si se pretende aumentar aún más la velocidad, llega un momento en el cual la pérdida de carga se mantiene constante, y donde se producen vibraciones de las partículas y una expansión del lecho. La caída de presión pasa por un máximo y luego decrece hasta llegar a un valor sustancialmente igual al peso de las partículas por unidad de sección de la columna M/S .

Las fuerzas de fricción inducidas por el flujo de gas son suficientes como para mantener en equilibrio el peso de las partículas. Por encima de una velocidad crítica, conocida como U_{mf} , todo el lecho se comporta como un fluido. Cuando esta condición se cumple, se alcanza el régimen de lecho fluidizado (Kunji, 1991).

La velocidad correspondiente a la transición entre el lecho fijo o expandido y el estado de lecho fluidizado se define como la velocidad mínima de fluidización (U_{mf}). Dicha velocidad, se determina analíticamente mediante la intersección entre las rectas obtenidas por extrapolación de las curvas en la zona de transición.

Si la velocidad del gas se sigue incrementando, se observa la aparición de cavidades en el seno del lecho que aumentan de tamaño.

Este fenómeno se conoce como burbujeo. La velocidad a la que aparece la primera burbuja se conoce como velocidad mínima de burbujeo U_{mb} .

En estas condiciones, el lecho presenta un aspecto similar al de un líquido en ebullición, la pérdida de carga se mantiene constante y el lecho alcanza una altura máxima.

Si la velocidad del gas se sigue aumentando, se alcanza un límite en el que las partículas se dispersan y su masa global disminuye, lo que resulta en una disminución brusca en la caída de presión.

Sobre la base del estado fluidizado, si se analiza la reducción progresiva de la velocidad del gas, puede observarse que la forma de la curva correspondiente a la caída de presión observada no es coincidente con la obtenida para velocidades crecientes de gas. En particular, cuando el lecho se convierte en fijo, se observa que la caída de presión experimentada por el gas es más baja en el fenómeno de defluidización. Esta observación es consecuencia del ligero reordenamiento experimentado por las partículas tras el fenómeno de fluidización y se percibe cuando la velocidad cesa progresivamente.

4.2.1 PARÁMETROS DE CARACTERIZACIÓN

A continuación se desarrollan los parámetros de caracterización del comportamiento en fluidización de un material pulverizado cualquiera.

4.2.1.1 VELOCIDAD MÍNIMA DE FLUIDIZACIÓN:

La velocidad mínima de fluidización es la velocidad más baja a partir de la cual el lecho fluidizado se estabiliza. Esta velocidad crítica, denominada U_{mf} , corresponde a la transición entre el estado de lecho fijo y un estado de lecho fluidizado de un material pulverulento (Sidorenko, 2004).

La velocidad experimental, $U_{mf,exp}$ se obtiene gráficamente mediante la curva que representa la pérdida de carga en función de la velocidad del gas utilizado $\Delta P = f(U)$. Este procedimiento se adoptará para todas las repeticiones de los materiales estudiados. Un ejemplo de esta determinación analítica se puede observar en la Figura 4.2 al representar el parámetro QF (calidad de fluidización) frente a la velocidad superficial.

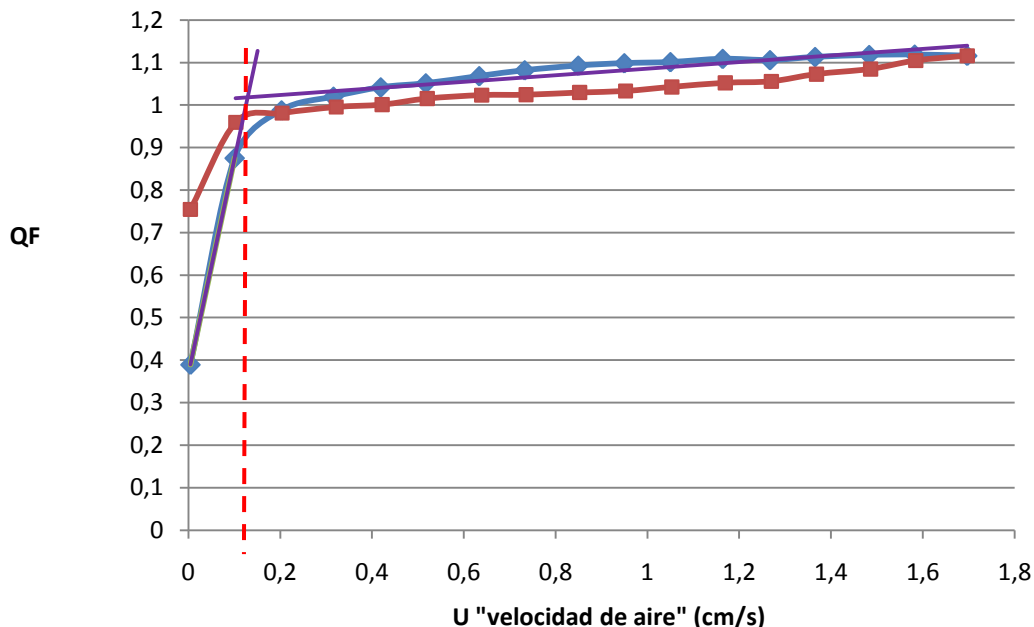


Figura 4.2. Método gráfico de cálculo de la U_{mf} mediante la intersección de las rectas correspondiente a los diferentes tramos en la curva de velocidad creciente de gas.

Esta velocidad puede calcularse también mediante las correlaciones semiempíricas desarrolladas por diversos autores (Kunii, 1991).

Sin embargo, algunas de estas correlaciones no tienen en cuenta parámetros tales como la porosidad o el factor de forma de las partículas.

$$\mathbf{Re}_{mf} = \frac{\rho_p \mathbf{U}_{mf} d_p}{\mu_g} \quad (\text{E.4.2})$$

$$\mathbf{U}_{mf} = \frac{\mathbf{Re}_{mf} \mu_g}{\rho_p d_p} \quad (\text{E.4.3})$$

Re_{mf} , número de Reynolds al comienzo de la fluidización.

U_{mf} , velocidad mínima de fluidización.

d_p , diámetro medio de las partículas (en μm).

ρ_p , densidad aparente del lecho de partículas en kg/m^3 .

μ_g , viscosidad del gas utilizado como agente de fluidización (aire) expresado en (Pa·s).

4.2.1.2 CALIDAD DE FLUIDIZACIÓN

La calidad de la fluidización, se define como el cociente entre la pérdida de carga a través del lecho dividido por su sección transversal (Amale, 1996).

$$\mathbf{QF} = \frac{\Delta P S}{M g} \quad (\text{E.4.4})$$

donde: ΔP expresa la pérdida de carga a través del lecho en Pa, S la sección de la columna de fluidización en m^2 , M la masa del polvo introducida en la columna en kg y g la aceleración de la gravedad ($g = 9,81 \text{ m}/\text{s}^2$)

Un índice QF igual a 1, expresa que las partículas presentan un régimen de fluidización homogéneo y que no existe formación de caminos preferenciales en el seno del lecho encontrándose todas las partículas suspendidas por el gas.

Por el contrario, cuando se observan huecos y caminos preferenciales en el interior de la columna el valor de QF no excederá de un valor típico de 0,8 incluso cuando se aumenta la velocidad del aire circulante y se producirán desviaciones significativas.

4.2.1.3 LÍMITE ELÁSTICO

De acuerdo con el método experimental descrito mediante el *Sevilla Powder Tester*, (Castellanos, 2004), que permite evaluar la tendencia de un material en polvo a experimentar una fluidización homogénea y que viene definida por σ_t , correspondiendo al valor del “límite elástico de un polvo”.

$$\sigma_t = \Delta P_{\max} - \sigma_c \quad (\text{E.4.5})$$

Siendo σ_c igual a la masa de muestra de polvo dividido por la sección de la columna de fluidización (A).

$$\sigma_c = \frac{m g}{A} \quad (\text{E.4.6})$$

Un material fácilmente fluidizable se caracteriza por un valor de σ_c bajo.

En la figura 4.3 se muestra un perfil típico de la pérdida de carga en función de la velocidad superficial de gas y la obtención gráfica de σ_t .

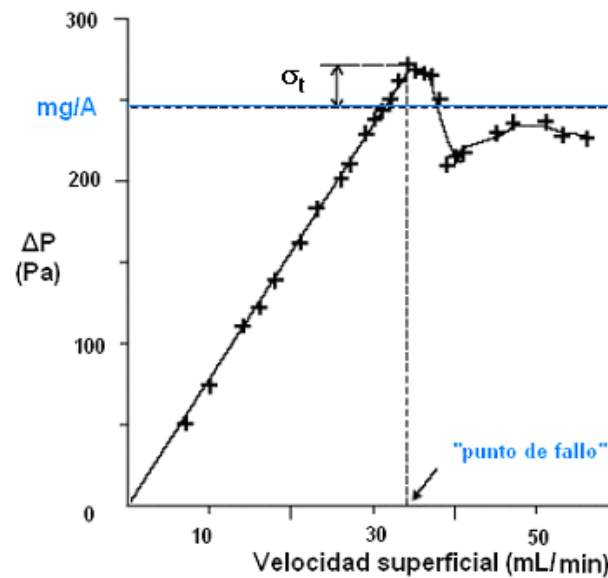


Figura 4.3. Perfil típico de la pérdida de carga de un lecho en función de la velocidad superficial del gas empleado.

4.2.2 CLASIFICACIÓN DEL COMPORTAMIENTO EN FLUIDIZACIÓN

La clasificación de las partículas introducida por D. Geldart permite hacerse una idea *a priori*, y de manera aproximada, del comportamiento de un sólido una vez se someta a la fluidización por acción de un gas (Geldart, 1973).

Esta clasificación distingue 4 grupos bien diferenciados en función de la densidad de las partículas que componen el material sólido y según su tamaño medio de partícula. Se consideran también en esta clasificación las propiedades físicas del gas utilizado en la fluidización y su densidad.

La Figura 4.4 representa las zonas diferenciadas según la categoría de clasificación propuesta por Geldart en función de la diferencia de densidad y el tamaño de partícula.

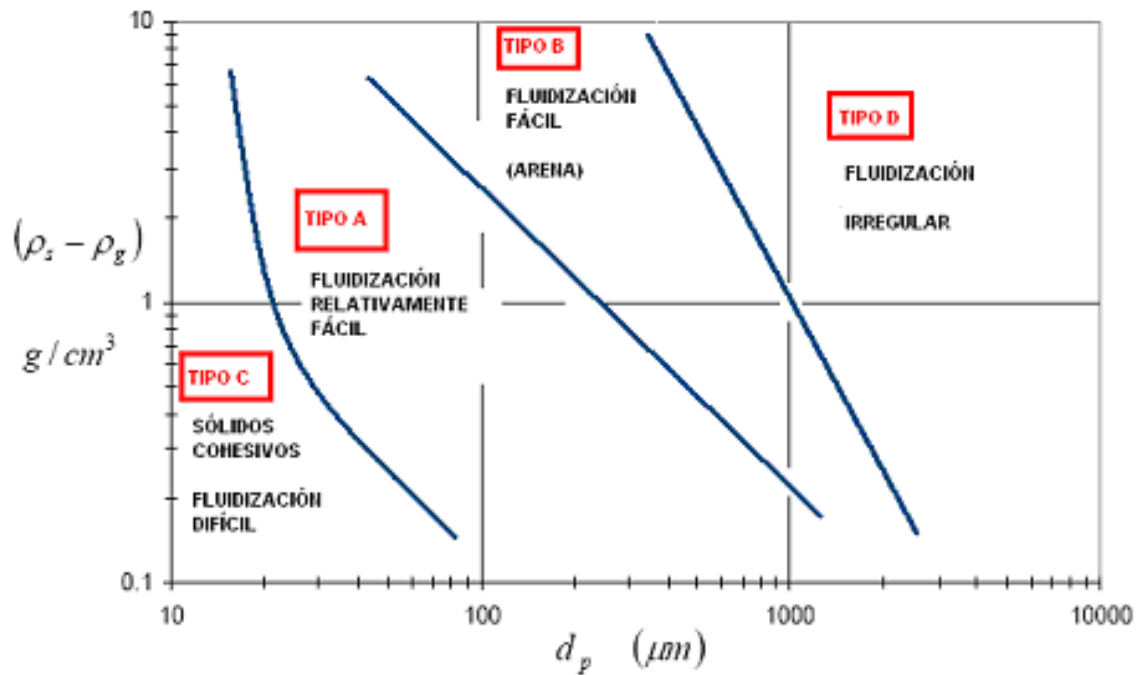


Figura 4.4. Diagrama de Geldart.

A continuación se realiza una descripción más detallada de esta clasificación:

TIPO A

Pertencen a esta categoría los materiales en polvo de baja granulometría (20 a 50 μm) y de una densidad baja (menor de 1.500 kg/m^3), para los cuales la velocidad mínima de fluidización, U_{mf} es inferior a la U_{mb} (velocidad mínima de burbujeo).

En la fluidización de este tipo de partículas se forman normalmente canales preferenciales, y por encima de la U_{mb} se forman burbujas de pequeño tamaño.

La fluidización es relativamente fácil, mientras que la defluidización suele ser lenta una vez se cesa la alimentación de gas, debido fundamentalmente al fenómeno de la deaireación.

Los catalizadores empleados en el craqueo de hidrocarburos (FCC) suelen ser materiales de este tipo.

TIPO B

Las partículas que se incluyen en este grupo presentan un tamaño medio entre 80 y 800 μm y su densidad puede variar entre 1.400 y 4.000 kg/m^3 .

La formación de burbujas en este tipo de materiales es importante y aparece tan pronto como $U_{mf}=U_{mb}$. La fluidización es fácil y la defluidización rápida.

Un ejemplo típico de polvo que pertenece a esta categoría es la arena.

TIPO C

Esta categoría reúne a materiales formados por partículas muy finas ($d_p < 30\mu\text{m}$) y cohesivas. La fluidización de estos materiales es muy difícil, lo que se atribuye normalmente a la importancia de las fuerzas interparticulares (fuerzas electrostáticas, fuerzas de van der Waals, fuerzas capilares, etc). Estos materiales forman zonas huecas en los lechos de mayor diámetro y dan lugar al fenómeno del lecho fijo en los lechos de menor diámetro.

Con el objetivo de mejorar la fluidización se requiere un aporte adicional de energía mediante agitación o vibración al producirse la ruptura de los aglomerados formados, descendiendo la velocidad mínima de fluidización (U_{mf}).

Los mejores ejemplos de este tipo de materiales son la harina y el talco.

TIPO D

Las partículas que pertenecen a este grupo presentan tanto una densidad como un tamaño medio elevado ($d_p > 800\mu\text{m}$). Forman burbujas de gran tamaño que explotan y forman canales preferenciales.

Un ejemplo de este comportamiento se puede observar en el secado en lecho fluidizado de granos de café tostado.

La fluidización homogénea de partículas se caracteriza por un perfil de presión lineal y un índice calidad de fluidización próximo a 1.

Los materiales no fluidizables, que presenten una fracción hueca elevada durante el paso de aire a su través, presentan un perfil de presión aleatorio, una expansión nula, y una calidad de fluidización mediocre ($0,6 < QF < 0,8$).

4.2.3 PERTURBACIONES OBSERVADAS EN LA FLUIDIZACIÓN

En la práctica, se observan algunos fenómenos que difieren del comportamiento ideal de un lecho fluidizado.

Uno de ellos, es el que se conoce como fragmentación del lecho, donde la fluidización es muy heterogénea y el tamaño de las burbujas formadas es considerable, de manera que existen zonas bien diferenciadas en el lecho (Figura 4.5 y 4.6).

Cuando esto ocurre, las fluctuaciones son importantes y como consecuencia directa los valores de pérdida de presión registrados resultan muy erráticos.

Otro fenómeno habitual es la formación de burbujas de elevado tamaño, que resultan de la coalescencia de otras y que se forman en la parte baja de la columna y van ascendiendo hasta la parte superior de la misma.

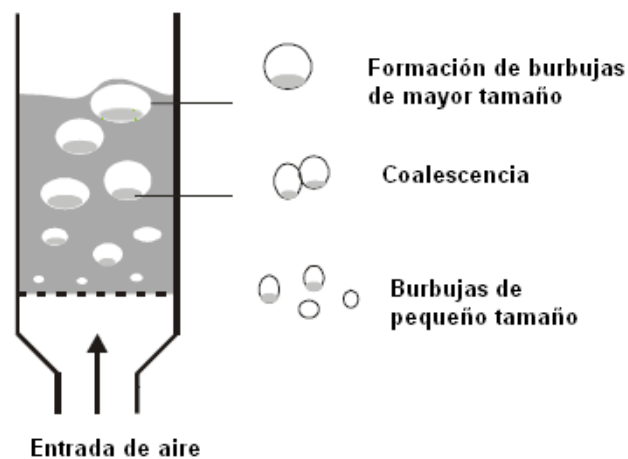


Figura 4.5. Representación de un lecho fluidizado burbujeante y coalescencia de burbujas.

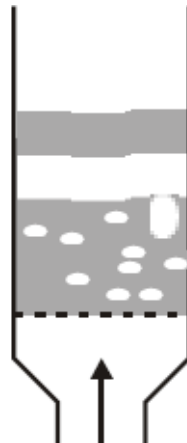


Figura 4.6. Lecho con formación de una zona de aire ocluido en el seno del lecho.

Cuando las fuerzas entre partículas del material en polvo son elevadas, las partículas no son capaces de lograr las separaciones necesarias aportadas por las fuerzas de fricción que ejerce el gas sobre las mismas, y no se consigue flotabilidad en la mayor parte del lecho, con lo cual no se produce la fluidización. Cuando este fenómeno ocurre no se forman burbujas propiamente dichas, sino que el gas forma canales a través del lecho de material en polvo.

La pérdida de presión en todo el lecho es siempre inferior al peso aparente del mismo dividido por unidad de sección transversal.

En consecuencia, la medición es muy variable y la información obtenida mediante la representación del parámetro QF frente a la velocidad superficial de gas muy confusa.

En este caso, es necesario dotar al equipo de fluidización de agitadores mecánicos o vibradores que induzcan perturbaciones en el lecho y que impidan la formación de estos canales y mantengan una uniformidad más o menos constante en la columna.

Cuando las partículas sometidas a fluidización presentan un tamaño muy bajo, ($d_p < 20 \mu\text{m}$), y las fuerzas cohesivas son altas, pueden formarse rutas preferentes en las zonas de menor resistencia del lecho, formándose orificios en algunas partes, mientras que en las demás zonas el gas circula a una

velocidad muy baja. Estas corrientes preferentes son muy inestables y se mueven continuamente.

Puede ocurrir también que la erosión mecánica provocada por la fricción entre las partículas genere partículas de muy baja granulometría que sean arrastradas por el gas circulante y salgan despedidas de la columna.

Una solución para mejorar los posibles fenómenos no deseados descritos es añadir partículas más grandes, fácilmente fluidizables, lo que se traduce en que las fuerzas entre partículas disminuyen y se produce un cambio en la estructura general del lecho formándose una agitación localizada que conlleva a destruir los caminos preferenciales y los pequeños aglomerados formados.

Las condiciones de la fluidización se pueden mejorar sensiblemente mediante el empleo de agente mecánicos de agitación o vibración que tienen un efecto similar y destruyen la formación de aglomerados sobre todo en materiales pulverulentos de tipo C (con tamaños de partícula pequeños y elevadas fuerzas de cohesión entre partículas).

Los sistemas con agitación mecánica sometidos a una velocidad creciente de gas, presentan un comportamiento dinámico específico en función del valor de flujo de gas y de la velocidad de rotación del sistema de agitación.

Se distinguen tres tipos característicos diferentes: estado denso, estado semifluidizado y estado fluidizado.

- Estado denso: Su particularidad es que se forma un vórtice en un flujo turbulento con rotación en espiral y trayectorias cerradas en toda la superficie del lecho.
- Estado semi-fluidizado: Donde coexisten dos fases diferenciadas, la primera representa un estado fluidizado y la segunda se caracteriza por una fase densa que se encuentra en rotación situada en la parte periférica del lecho. En estos fenómenos influye de manera importante la geometría y el tipo de paletas utilizadas en la agitación.

Otra característica de este estado es la evolución gradual de la pérdida de carga entre el estado denso y el estado fluidizado.

- Estado fluidizado: Caracterizado por una estructura uniforme de la fase de emulsión. El efecto de la pérdida de carga a velocidades altas permanece constante y muy próximo al valor teórico.

4.2.3 DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para la caracterización mecánica y la medida de las propiedades de flujo de los 3 materiales estudiados (CA, MG, RE), se utilizó el dispositivo experimental mostrado en la Figura 4.7 que permitió determinar el límite elástico (σ_t) de cada material cohesivo por separado, así como su aptitud para la fluidización.

Dicho equipo consta de 3 elementos principales:

- COLUMNA DE FLUIDIZACIÓN.
- CIRCUITO DE GAS.
- SISTEMA INFORMATIZADO DE ADQUISICIÓN DE DATOS.

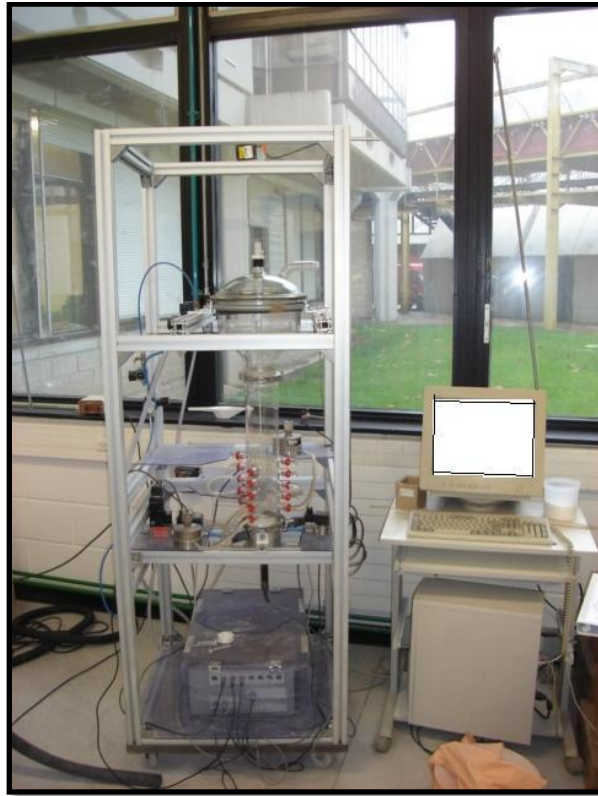


Figura 4.7. Equipo de fluidización empleado para los ensayos.

El dispositivo experimental utilizado fue un reactor de fluidización piloto completamente equipado y controlado por un PC propiedad del *Laboratoire de Technologie des Poudres et Suspensions, Université de Technologie de Compiègne* (Francia)

En la Figura 4.8 se detallan los elementos que constituyen este equipo experimental de medida que consta de una columna de fluidización, un circuito de alimentación de gas inerte, y un sistema automático de adquisición de datos.

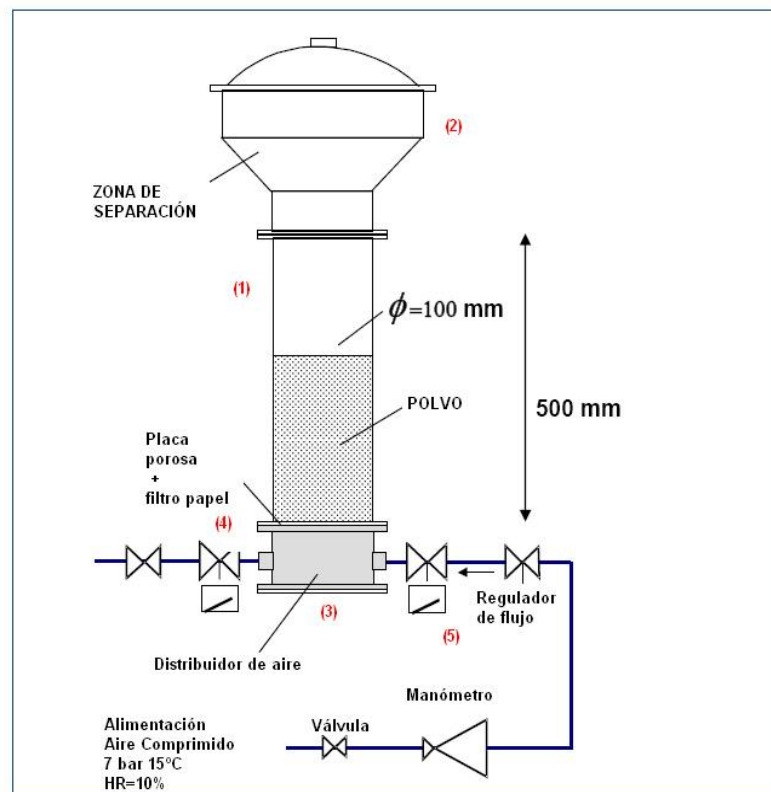


Figura 4.8. Esquema del equipo piloto utilizado.

Estos elementos se describen brevemente a continuación:

▪ COLUMNA DE FLUIDIZACIÓN

Este sistema está constituido por una columna de PIREX ⁽¹⁾ de 100 mm de diámetro interno como elemento principal, y tiene una altura de 500 mm.

La parte superior de dicha columna está compuesta de un sistema de separación ⁽²⁾ de 200 mm de altura y de un diámetro máximo de 300 mm dotado de una tapa de vidrio con un sistema de liberación de aire.

La finalidad de este mecanismo es atrapar las posibles partículas muy finas de polvo que se puedan ver arrastradas por el flujo de aire y favorecer su retorno al lecho.

El aire necesario para la fluidización entra en la base de la columna, a través de una placa porosa ⁽³⁾ construida en aluminio y de sección cilíndrica. Esta parte se denomina distribuidor de aire y tiene un volumen total de $7,85 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$.

El objetivo de este resorte es homogeneizar y repartir el flujo de aire de entrada por toda la sección de la columna actuando como un distribuidor de la corriente gaseosa. Consta de una placa porosa ⁽⁴⁾ y de un filtro de papel que se coloca entre ésta y el lecho para evitar la colmatación de dicha placa por efecto de las partículas de menor tamaño presentes en el interior de la columna y ajustar la pérdida de carga producida.

▪ **CIRCUITO DE ALIMENTACIÓN DE GAS**

Se trata de una corriente de aire comprimido que se filtra y entra en el sistema después de una relajación y ajuste de presión a 2 bar. El flujo de gas se regula mediante un caudalímetro másico ⁽⁵⁾ en una gama de velocidades entre 0 y 20 L/min. El sistema acoplado mediante una interfaz electrónica permite programar el aumento o la disminución de la velocidad de aire de entrada. Un punto a destacar, es que el sistema está dotado de sondas de presión que permiten realizar medidas de la pérdida de carga a través del lecho de polvo a diversas alturas en el interior de la columna en función de la variación de la velocidad del aire.

▪ **SISTEMA DE ADQUISICIÓN DE DATOS**

El equipo de fluidización está compuesto por un sistema de adquisición de datos que engloban sondas de medida (temperatura, presión, humedad relativa, pérdida de carga), de una tarjeta interfase (16 vias) y de un microordenador.

Dicho dispositivo ha sido programado para la adquisición de datos automáticamente del reactor de fluidización almacenando las entradas analógicas en la plataforma de instrumentación virtual *HpVee*, permitiendo además la visualización y la personalización de los experimentos, pues es posible crear sesiones de usuario no solamente para los datos a almacenar sino también para los conjuntos de variables y condiciones utilizadas.

Las medidas en continuo de la temperatura de operación y de la humedad relativa en el interior del reactor se realizaron mediante una sonda Pt100 (T^a ambiente-200° C) y un higrómetro (15-95%).

La humedad relativa tiene una especial relevancia puesto que afecta de manera importante a las fuerzas entre partículas, aumentando generalmente las fuerzas cohesivas.

Para el cálculo teórico de la velocidad mínima de fluidización es necesario tener en cuenta el valor de la temperatura de trabajo.

En la Figura 4.9 se muestra un gráfico del programa de velocidades empleado en la fluidización y defluidización de los ensayos experimentales llevados a cabo. El valor máximo alcanzado para la velocidad de gas ha sido de 8 mL/min.

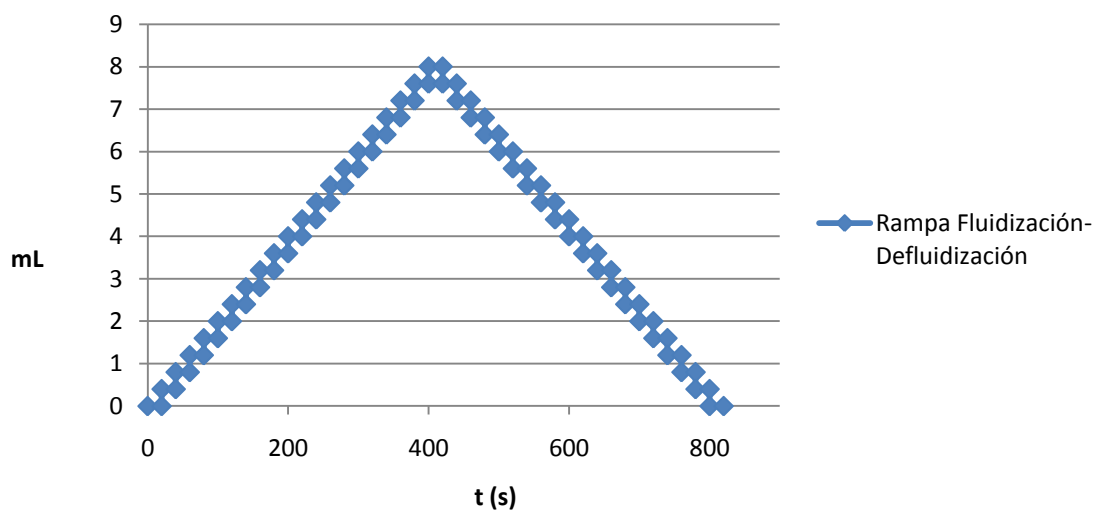


Figura 4.9. Perfil de velocidades empleado.

4.2.4 RESULTADOS OBTENIDOS

Los tres carbonatos estudiados en esta tesis se clasifican como de tipo C en la clasificación descrita por Geldart, tal y como puede observarse en la figura 4.10 en función de su densidad y el diámetro de partícula (ver figura 4.4).

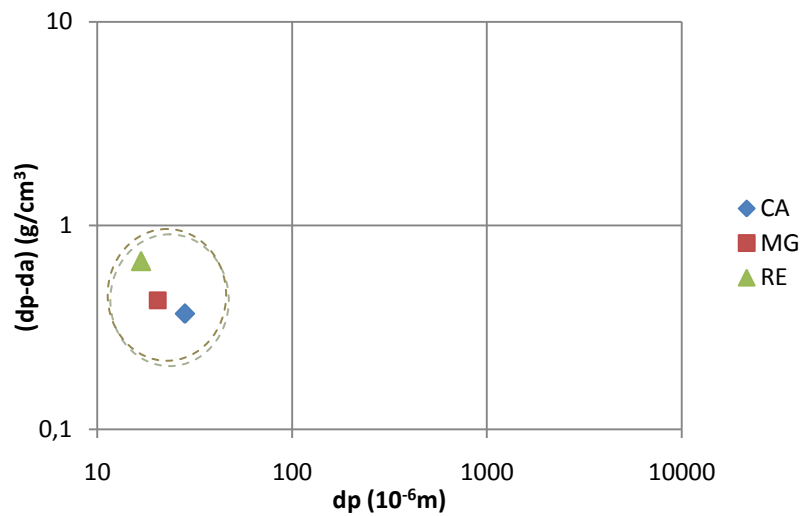


Figura 4.10. Gráfico de los materiales estudiados donde puede observarse que corresponden a la clasificación tipo C de Geldart.

Para los ensayos realizados con los 3 carbonatos se utilizó siempre la misma cantidad de sólido pulverizado en cada caso (1.000 g). Debido a que su densidad aparente es diferente, el volumen que ocupó cada uno en el interior de la columna fue también variable.

Tabla 4.1. Valores obtenidos experimentalmente para σ_t y U_{mf} .

Parámetros	CA	MG	RE
σ_t (Pa)	283	233	391
U_{mf} teórica (cm/s)	0,041	0,018	0,009

Si se atiende a σ_t como criterio para expresar el comportamiento en fluidización, puede establecerse la siguiente secuencia en orden decreciente de mejor fluidización:

$$MG > CA > RE$$

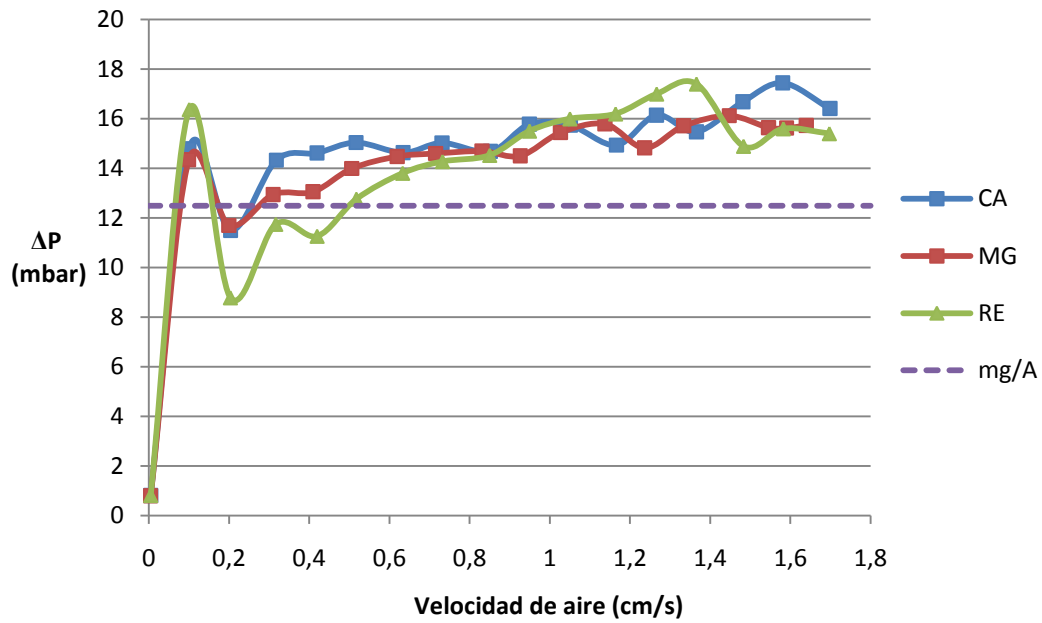


Figura 4.11. Evolución de la diferencia de presión en función de la velocidad de aire para los tres carbonatos (CA, MG, RE).

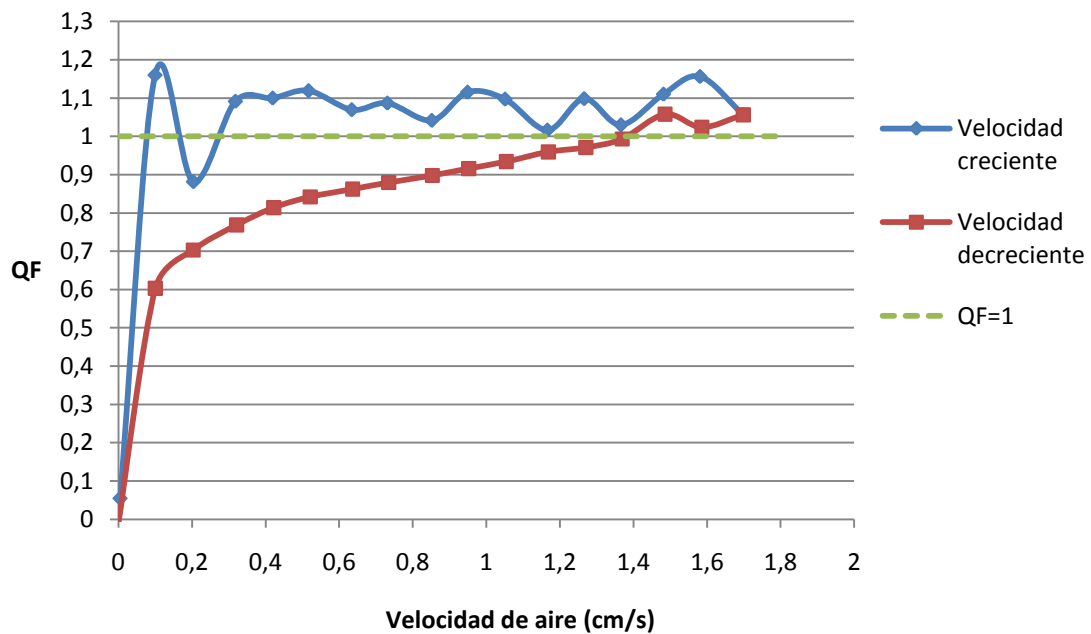


Figura 4.12. Evolución del parámetro QF con la velocidad superficial de aire para el carbonato CA.

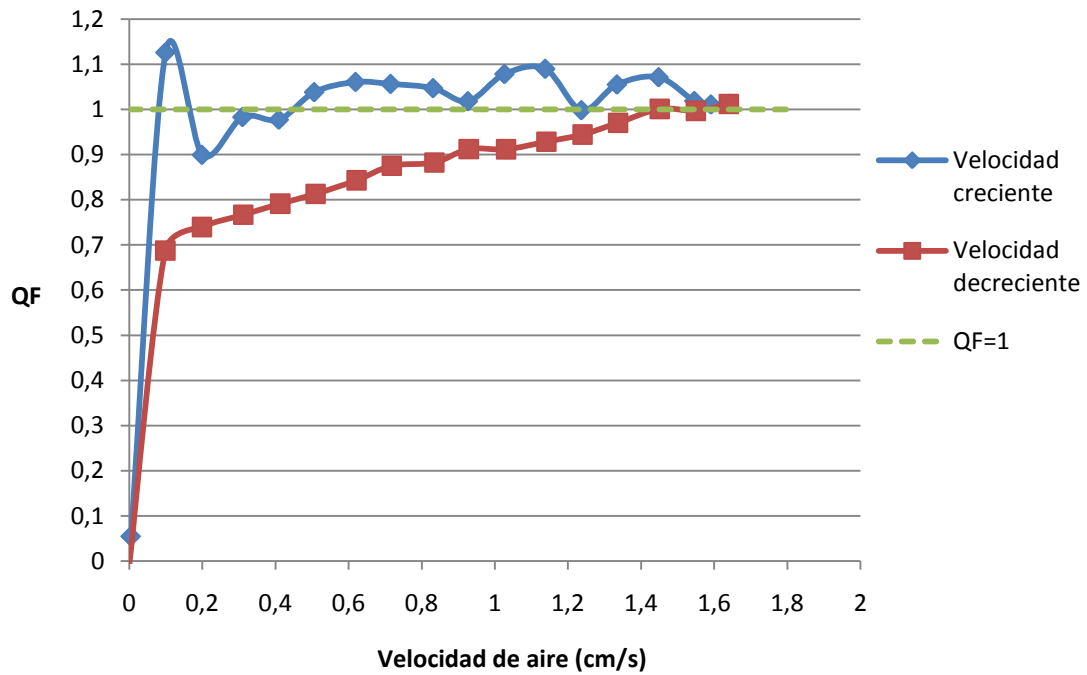


Figura 4.13. Evolución del parámetro QF con la velocidad superficial de aire para el carbonato MG.

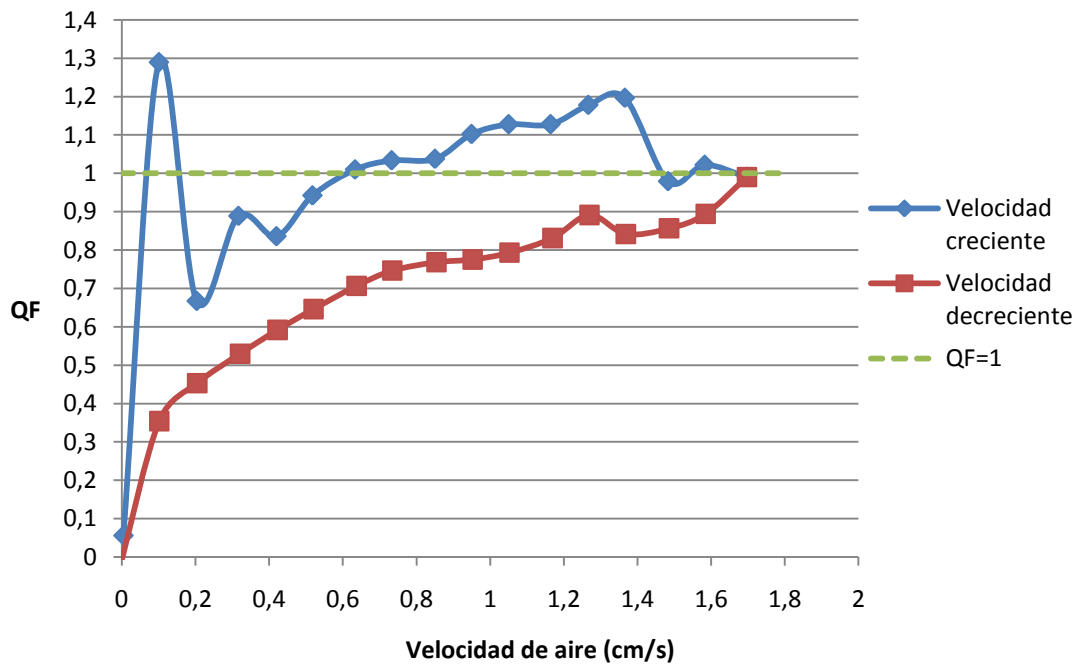


Figura 4.14. Evolución del parámetro QF con la velocidad superficial de aire para el carbonato RE.

Dado que se produjeron muchas fluctuaciones y desviaciones en la fluidización; caminos preferenciales (figura 4.15), agujeros de ratón, burbujas de elevado tamaño, etc y el comportamiento era muy errático, se decidió realizar los experimentos de fluidización mediante la ayuda de un agitador mecánico de palas cuya velocidad fue siempre constante e igual a 60 rpm.

Dicha actuación se tradujo experimentalmente en una mejora de la fluidización y una disminución de la U_{mf} .

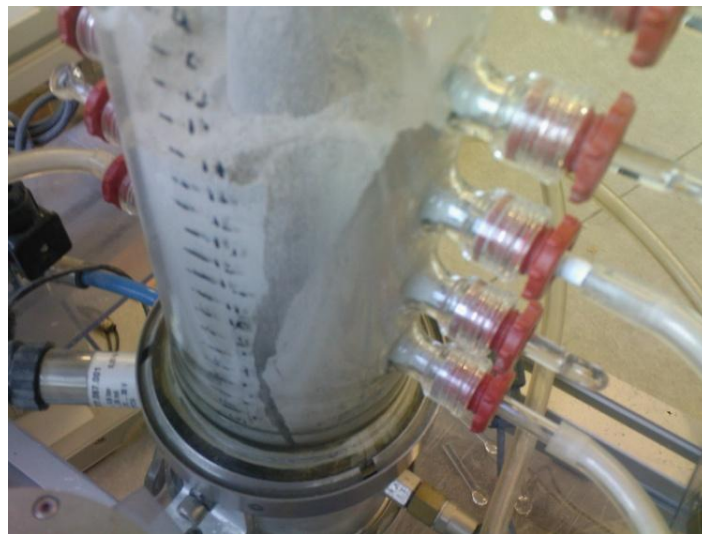


Figura 4.15. Formación de caminos preferenciales por donde el flujo de aire se libera mucho más rápidamente.

En las siguientes representaciones (Figuras 4.16, 4.17 y 4.18) puede observarse el comportamiento de los materiales ensayados.

Si atendemos al factor QF como criterio para determinar el comportamiento en fluidización podemos concluir que MG_{rev} presenta el mejor comportamiento en fluidización, seguido de CA_{rev} y finalmente los peores resultados son los que se han obtenido para RE_{rev} .

$$MG_{rev} > CA_{rev} > RE_{rev}$$

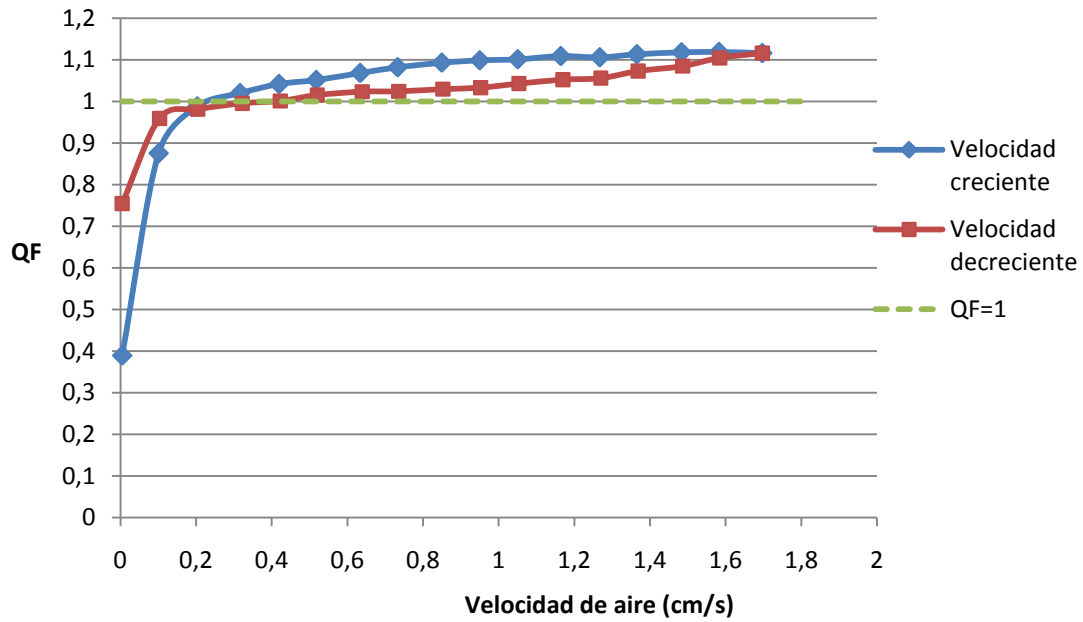


Figura 4.16. Evolución del parámetro QF en un sistema con agitación con la velocidad superficial de aire para el carbonato CA.

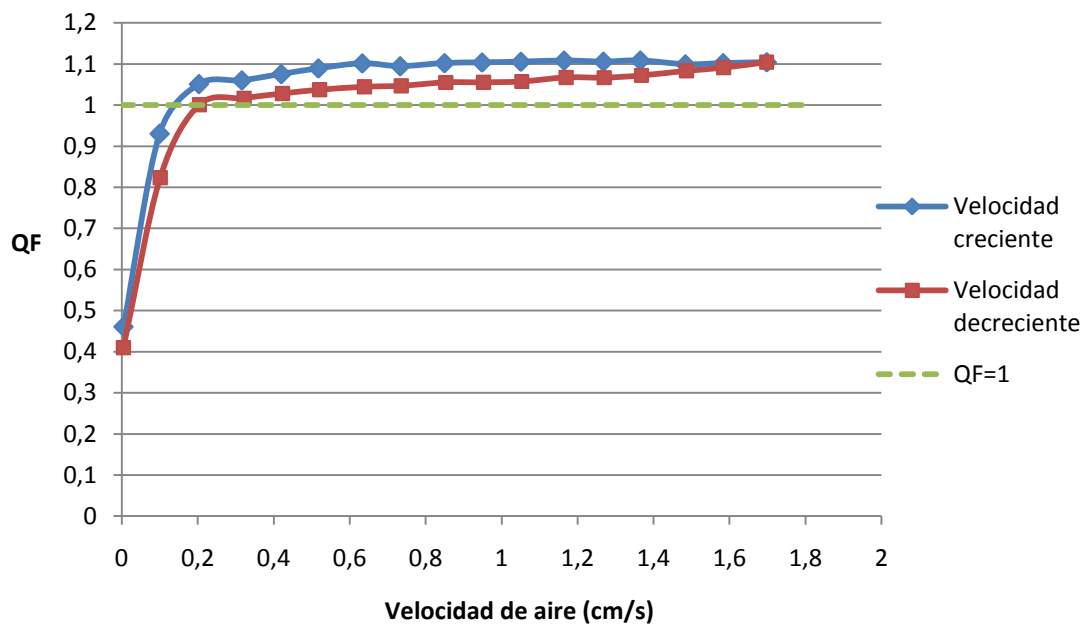


Figura 4.17. Evolución del parámetro QF en un sistema con agitación con la velocidad superficial de aire para el carbonato MG.

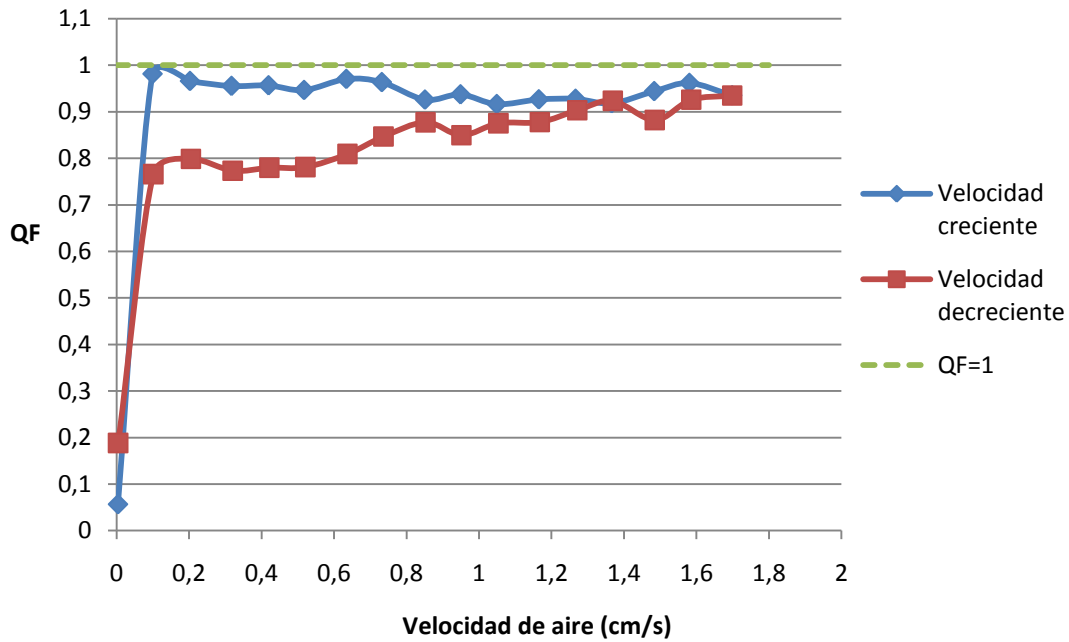


Figura 4.18. Evolución del parámetro QF en un sistema con agitación con la velocidad superficial de aire para el carbonato RE.

Mediante cálculo analítico es posible determinar la U_{mf} para los 3 materiales, dado que la representación de QF frente a la velocidad del aire adopta una forma que se ajusta de manera más precisa a una línea recta (Figura 4.19).

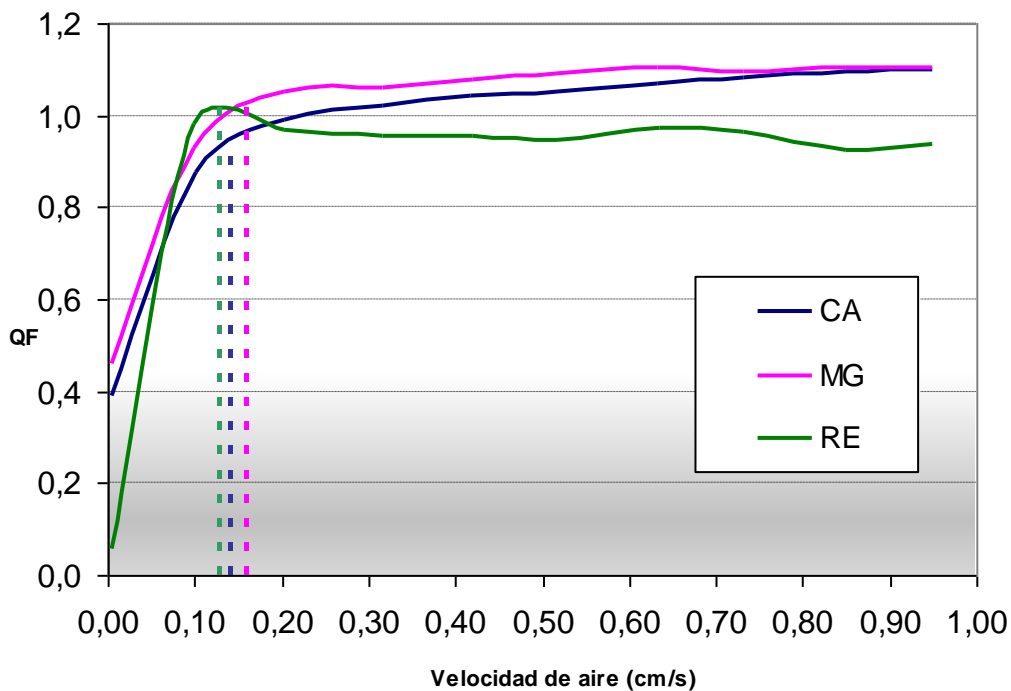


Figura 4.19. Modo de cálculo analítico del valor de U_{mf} .

A continuación se muestran los valores obtenidos para los 3 carbonatos estudiados:

Tabla 4.2. Valores de U_{mf} obtenidos experimentalmente para los 3 materiales.

	CA	MG	RE
U_{mf} (cm/s)	0,14	0,16	0,13

4.3 ESFUERZOS DE CIZALLA

Con el fin de comparar las propiedades de flujo y de facilitar la operación de diseño de los equipos de manejo de materiales pulverizados en un proceso de aglomeración (silos de almacenamiento, etapas de alimentación, y otras unidades de transporte) es necesario conocer las propiedades mecánicas de cada material, y en este sentido los esfuerzos de cizalla pueden aportar valiosa información (Schulze, 2008).

El conocimiento de las propiedades de flujo puede evitar problemas en las unidades de operación, principalmente si se trata de materiales cohesivos o materiales que absorben fácilmente la humedad del aire. Inconvenientes como obstrucciones, flujo irregular, segregación, etc. pueden evitarse si se dispone de suficiente información previa sobre el comportamiento de los materiales (Schwedes, 2002).

Las propiedades de flujo dependen de factores propios de los materiales (distribución de tamaño de partícula, forma de las partículas, composición química, humedad, temperatura, etc.) por lo tanto, no es posible conocer el comportamiento de manera teórica teniendo en cuenta todos estos parámetros. Por este motivo, es conveniente determinar las propiedades en equipos de ensayo que permiten hacer un estudio comparativo.

Si el comportamiento de un sólido pulverizado a granel se asemeja a un fluido newtoniano, los esfuerzos en la dirección horizontal y vertical (y en todas las direcciones) deberían ser de igual magnitud.

Esta premisa en realidad no se cumple pues el comportamiento de un material en polvo es significativamente diferente al de un líquido, por lo tanto, el asumir analogías resulta engañoso.

En un sólido a granel, los esfuerzos en la dirección horizontal, σ_h , son influenciados por los esfuerzos en la dirección vertical, σ_v , y la resultante de los esfuerzos en dirección horizontal es de inferior magnitud a la tensión ejercida sobre el material desde la parte superior.

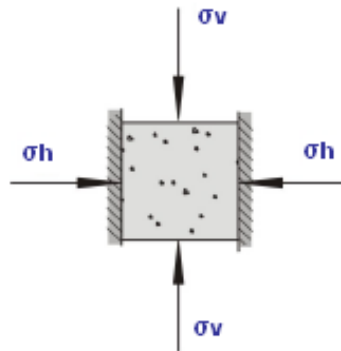


Figura 4.20. Representación esquemática de los esfuerzos horizontales y verticales que actúan sobre un material en un ensayo de cizalla.

El cociente entre la resultante de los esfuerzos en la dirección horizontal y la resultante de la tensión en la dirección vertical es lo que se conoce como K , (o también λ).

$$k = \frac{\sigma_h}{\sigma_v} \quad (\text{E.4.7})$$

Los valores típicos de K oscilan entre 0,3 y 0,6 (Tomas, 2001).

4.3.1 ENSAYO DE CIZALLA EN CÉLULA ANULAR

El *ring shear tester* de Schulze es una célula tipo rotacional que permite obtener información sobre los esfuerzos de cizalla que experimenta un material pulverizado o granular cuando se somete a una fuerza perpendicular al área superficial de la célula.

La muestra se introduce en dicha célula (Figura 4.21) y luego se enrasa para eliminar el exceso de material y se coloca sobre el mismo una tapa metálica que dispone de unas láminas y que será la que ejerce las cargas normales.

Dicha tapa está enganchada a una viga transversal por su parte superior donde actúa un contrapeso y se encuentra sujeta por su parte inferior mediante un dispositivo que actúa en el centro de la célula.



Figura 4.21. Célula de cizalla del ensayo de Schulze.

En la Figura 4.22 puede verse un esquema del funcionamiento de operación de una célula de cizalla con la representación de los movimientos que tienen lugar durante el procedimiento de ensayo.

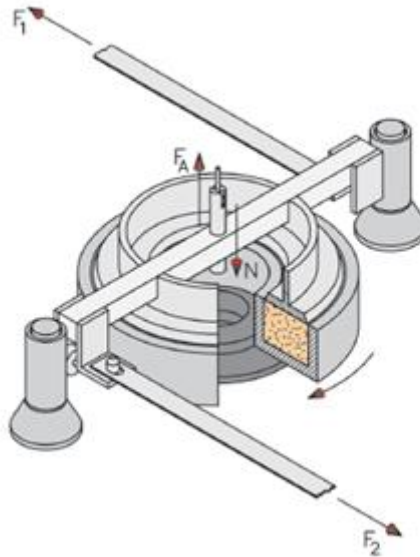


Figura 4.22. Esquema del dispositivo de medida en una célula anular de Schulze.

La célula (Figuras 4.23 y 4.24) dispone de dos barras laterales que son las que ejercen los movimientos de rotación (una en sentido contrario a la otra) y que reproducen los esfuerzos de cizalla propiamente dichos.

El objetivo es confinar el material pulverizado en la región interior de la célula y someterlo a movimientos de cizalla y a cargas normales al mismo tiempo y registrar las fuerzas resultantes.



Figura 4.23. Vista frontal de la célula de cizalla de Schulze

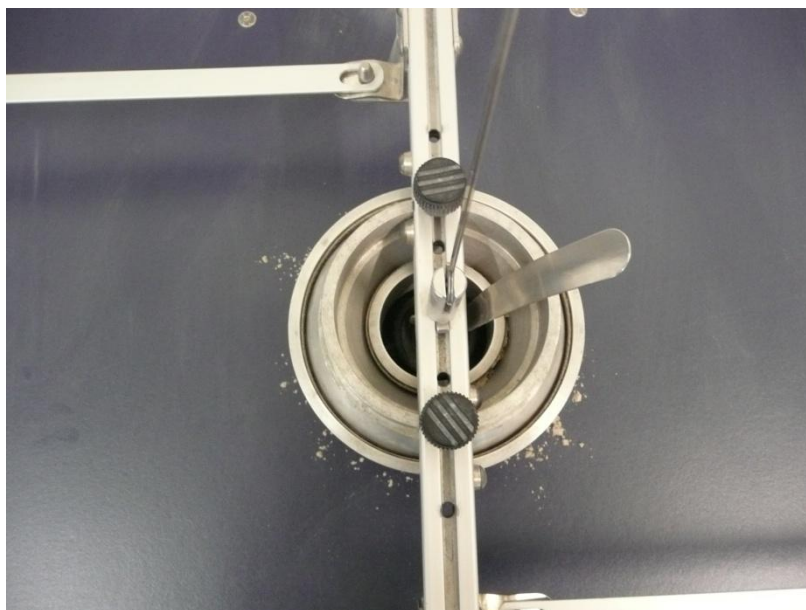


Figura 4.24. Vista en plano cenital de la célula de cizalla de Schulze.

La carga normal N , actúa sobre el material a través de la viga superior, con el fin de aplicar una fuerza vertical, σ , sobre la muestra. La fuerza en dirección contraria, F_A , actúa compensando el peso de la tapa.

Para reproducir los esfuerzos de cizalla, la célula se mueve en la dirección ω con una velocidad estándar de 1,5 mm/min. Este movimiento de rotación se ejerce solamente sobre la tapa de la célula y la base conteniendo el material permanece fija.

De esta manera, se calculan los esfuerzos mediante la medida de las fuerzas F_1 y F_2 en las barras de sujeción laterales (Figura 4.22).

Además de las fuerzas F_1 y F_2 , esta célula también mide la posición vertical de la tapa. Si el material en polvo puede comprimirse, su densidad aparente aumentará en mayor o menor medida cuando se ejerce una fuerza vertical. Mediante la medida de la posición relativa de la tapa con respecto a la base de la célula, y dado que el volumen de la célula se conoce y, la masa de material se determina antes de iniciar cada experimento, se puede obtener el valor de la densidad aparente en cada caso y su evolución a medida que la fuerza vertical ejercida es mayor.

Generalmente, lo que ocurre, es que se generan 3 zonas diferenciadas en el perfil vertical de la muestra a medida que se ejerce una tensión vertical: una zona superior donde las láminas metálicas actúan sobre el material, una zona intermedia donde se produce la mayoría del esfuerzo de cizalla entre partículas de un material, y una zona inferior de volumen que no se ve tan afectado por los movimientos de cizalla y que es donde se produce mayor compresión.

Con la finalidad de obtener el *Yield Locus* (lugar de plastificación) se realizan esfuerzos de cizalla en dos etapas bien diferenciadas. En la primera de ellas, conocida como precarga (*pre-shear*), la muestra se somete a esfuerzos en la dirección normal, σ_{sh} , en condiciones de flujo estacionario.

Posteriormente el esfuerzo se reduce hasta alcanzar el valor cero, y se inicia la segunda etapa *shear*.

El valor de la tensión normal se reduce hasta $\sigma_{sh} < \sigma_{pre}$, y la muestra se somete a esfuerzos de cizalla hasta que el valor de la tensión de cizalla ha sobrepasado un máximo τ_{sf} . Este máximo se corresponde con el punto de flujo incipiente cuando el valor de τ cae hasta cero.

Con el fin de obtener el valor del *yield locus*, es necesario medir el valor del flujo incipiente a diferentes valores de la tensión normal σ_{pre} , y realizar una representación gráfica en un diagrama $\sigma - \tau$.

Este diagrama facilita el cálculo de la deformación de cizalla producida por esfuerzos de tracción que actúan sobre cualquier sección plana de un material sometido a una fuerza normal y permite definir la posición de los planos en los cuales el esfuerzo de cizalla es máximo. Además es posible obtener gráficamente el ángulo de fricción interna (θ).

El desglose de los parámetros que se obtienen en este análisis puede verse en la figura 4.25.

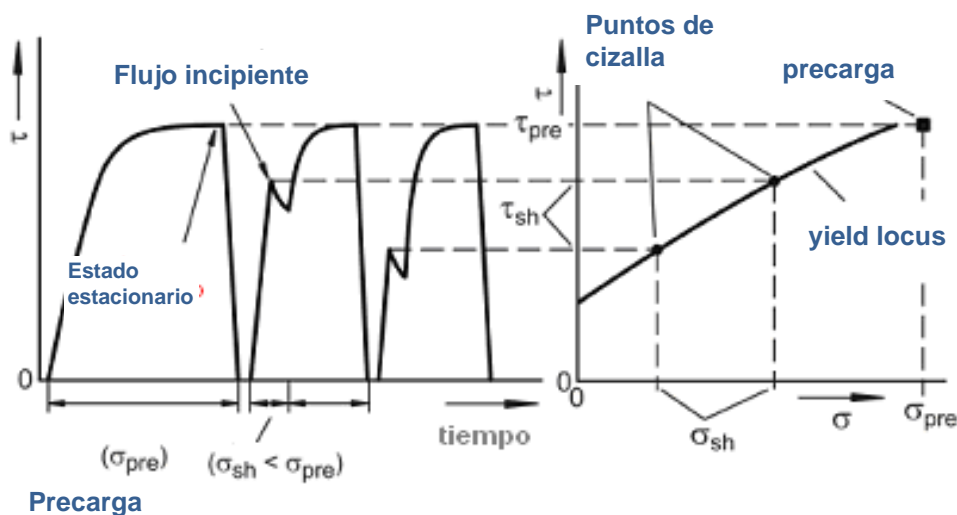


Figura 4.25. Representación del procedimiento seguido para obtener el valor del *yield locus*.

La tensión de carga σ_1 , equivale al esfuerzo máximo de cizalla, siendo tangencial al *yield locus* y cortando al mismo en el punto de flujo estacionario (σ_{pre}, τ_{pre}).

Los parámetros que describen las propiedades de flujo, pueden obtenerse a partir del *yield locus*. Para que se produzca flujo, es necesario que se sobrepase este punto. Adoptando en un plano un sistema de coordenadas en el que, en el eje x la tensión normal (σ) se represente frente a los esfuerzos de cizalla (τ) en el eje y, mediante una ecuación que describa un círculo. Esta representación se conoce como el círculo de Mohr.

A medida que aumentan las fuerzas ejercidas o los esfuerzos de cizalla, el círculo de Mohr se hace más grande.

El ángulo efectivo de fricción interna (φ_e) viene dado por el ángulo que forma una línea imaginaria trazada desde el origen y que es tangente al círculo de Mohr en el punto de *yield locus* (YL). Es una medida de la fricción interna de un material a granel cuando se considera que el flujo es estacionario.

En el límite, se produce flujo plástico y el valor C_y (ver Figura 4.26) es un valor similar al límite elástico y se denomina “cohesión” (Schellart, 2000).

$$\tau = \sigma \tan \theta + C_y \quad (\text{E.4.8})$$

Dicho valor se obtiene cuando $\sigma=0$ y se corresponde con el punto de corte en el eje y.

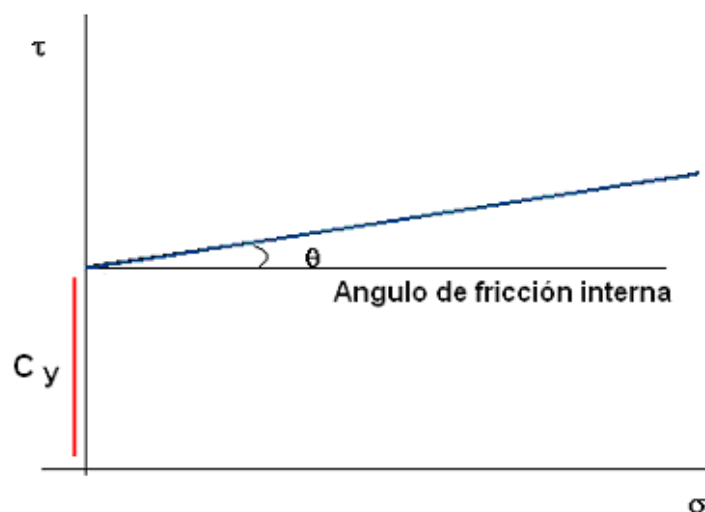


Figura 4.26. Determinación gráfica del ángulo de fricción interna.

Para materiales con flujo libre, el valor de C_y es cero, y se corresponde con el corte en el eje de coordenadas.

En el caso de tratar con materiales cohesivos, el procedimiento que se adopta es construir distintas curvas con valores del *yield locus* (YL) a diferentes estados de consolidación inicial según el valor de la tensión vertical aplicada (Ver Figura 4.27).

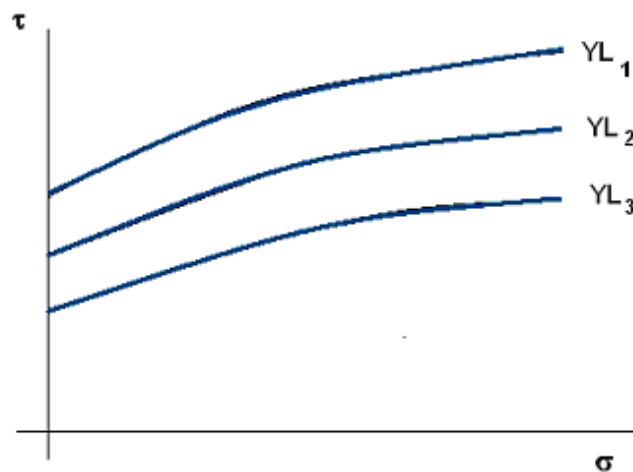


Figura 4.27. Curvas con valores de *yield locus* a distintos estados de consolidación.

4.3.2 RESULTADOS OBTENIDOS

4.3.2.1 DIAGRAMAS DE MOHR

Al ser sometido a esfuerzos de cizalla el comportamiento de un sólido cohesivo depende directamente de las fuerzas compresivas previas que hayan sido ejercidas sobre el mismo. La respuesta mecánica varía en función de la historia del sólido, por eso suele decirse que los sólidos cohesivos tienen efecto memoria, y por esta razón pueden establecerse similitudes con un sólido imperfecto y el criterio de Mohr-Coulomb es aplicable (Brendel, 2003).

Según este criterio, se establece que la rotura ocurre cuando la tensión σ alcanza una inclinación crítica con respecto a la vertical.

Las fuerzas entre partículas que prevalecen en los materiales libres de humedad se consideran dentro del grupo de fuerzas de van der Waals.

Dichas fuerzas se consideran de mayor importancia al estudiar las propiedades de flujo que las fuerzas de Coulomb a las distancias consideradas (entre 50 y 0,4 nm).

Este grupo engloba tres tipos diferentes de fuerzas:

- Fuerzas de dispersión de London, entre dos dipolos inducidos y cuya contribución se considera más relevante.
- Fuerzas de orientación de Keesom debidas a interacciones entre dipolos permanentes en rotación.
- Fuerzas de inducción de Debye que son consecuencia de las interacciones entre dipolos permanentes e inducidos.

Para la obtención experimental de estos diagramas y la elucidación de los parámetros de flujo, se utilizó la célula *tipo 22* de Schulze construida en aluminio (Figura 4.21).

La obtención de medidas completamente automáticas de los parámetros de flujo se realizó a través del software RST-CONTROL 95. Cada línea de *yield locus* se obtuvo por triplicado en cada valor de precarga (*pre-shear*) para los 3 materiales ensayados.

La determinación experimental de esta propiedad se llevó a cabo en el iPAT (*Institut für Partikeltechnik*) de la Universidad Tecnológica de Braunschweig (Alemania).

En la Figura 4.28 se aprecian los parámetros que aportan información sobre el flujo tras el análisis del Diagrama de Mohr. (C_y , φ_e , σ_c , σ_1) para posteriormente realizar la comparación e interpretación de los resultados discutiendo las implicaciones en el comportamiento de cada uno de los carbonatos ensayados.

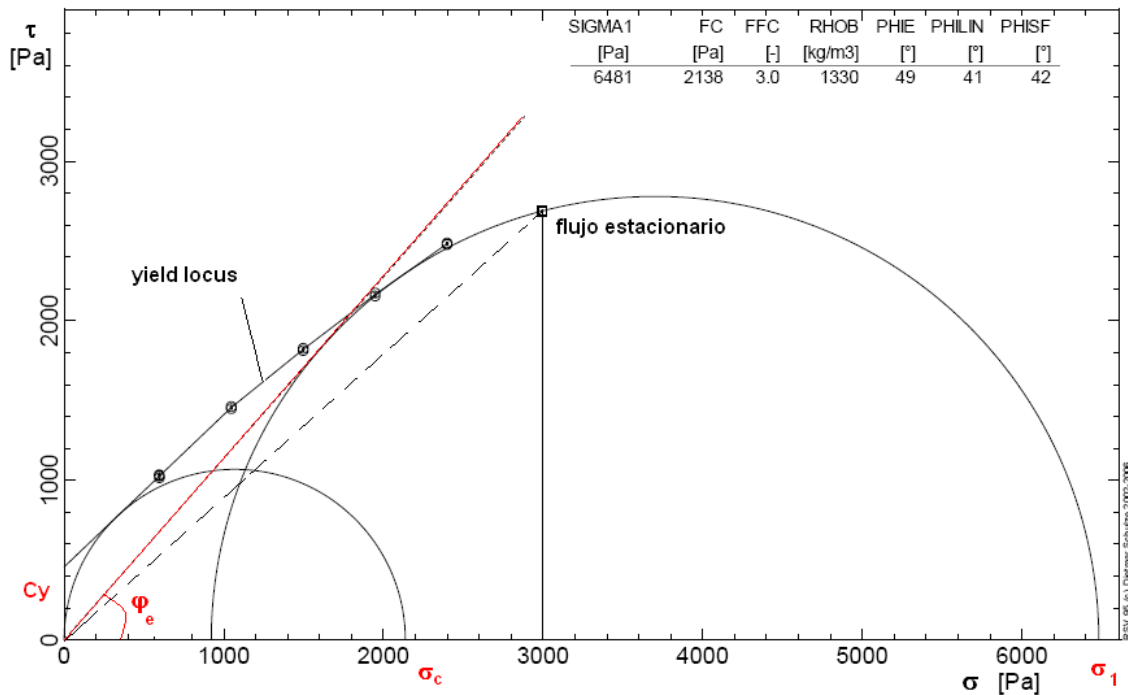


Figura 4.28. Parámetros más relevantes que se obtienen mediante el diagrama de Mohr.

A continuación en la Tabla 4.3 se exponen los resultados obtenidos para el parámetro C_y para cada uno de los carbonatos.

Tabla 4.3. Valores de la cohesión (C_y) expresados en Pa obtenidos en las condiciones experimentales ensayadas.

Precarga (kPa)	C_y		
	CA	MG	RE
3	230,77	95,92	168,33
6	737,78	270,77	443,04
9	967,74	439,76	669,17
15	1.500,00	846,67	1.175,00
20	1.714,29	1.294,64	1.491,38
45	3.058,82	2.459,26	3.148,15
58	3.877,55	3.205,13	4.005,02

Dado que los valores del parámetro C_y se han obtenido a distintas esfuerzos de precarga, puede representarse su evolución a medida que aumenta la presión de consolidación (Figura 4.29).

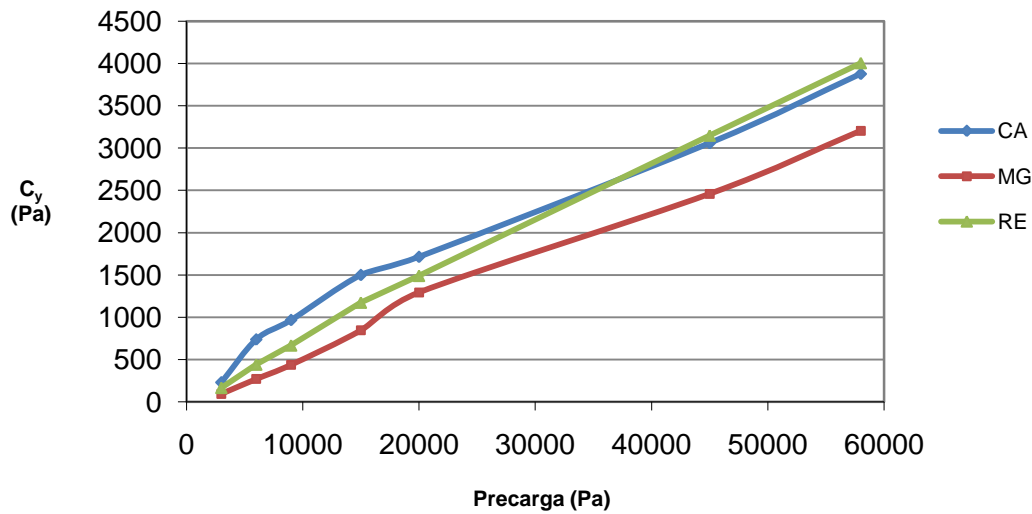


Figura 4.28. Representación de los valores de C_y a medida que aumenta la presión de consolidación.

Puede establecerse el siguiente orden creciente para los materiales ensayados de acuerdo con los valores observados de “ C_y ”:

$$\mathbf{CA > RE > MG}$$

Para valores de tensión normal aplicada superiores a 45 kPa, el valor de C_y determinado para RE es ligeramente mayor que el calculado para CA.

Cuanto mayor sea el número de contactos entre partículas mayor será también la fuerza cohesiva entre ellas y es conocido que dicho factor está directamente relacionado con la densidad de empaquetamiento y también con la distribución granulométrica (Grossmann, 2004).

En la siguiente Figura 4.30 se muestran los resultados obtenidos para la fuerza de cohesión C_y en función de la densidad para cada valor de la tensión normal.

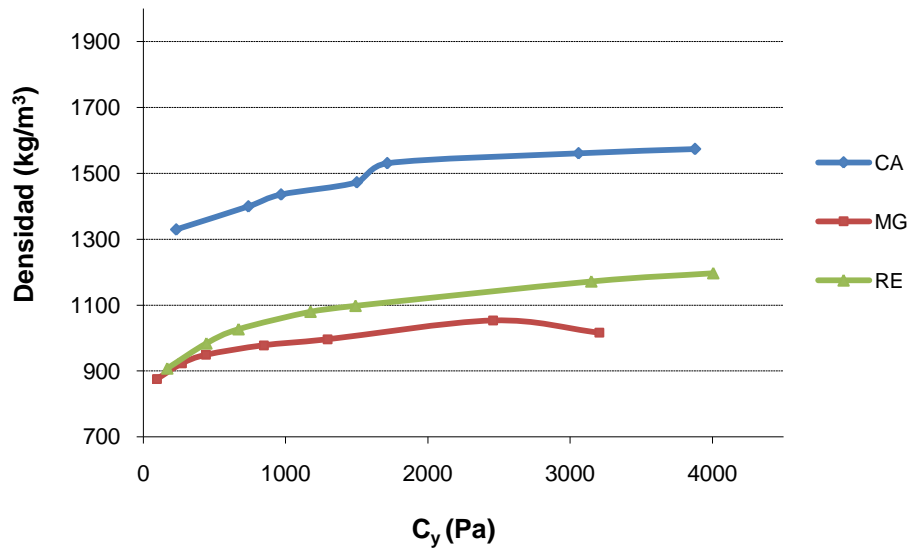


Figura 4.30. Valores de la fuerza de cohesión C_y en función de la densidad para cada valor de la tensión normal.

En la Tabla 4.4 se expresan los resultados obtenidos para el ángulo de fricción interna (θ) que representa el ángulo entre la resistencia a la cizalla del estrés normal que actúa sobre la superficie de deslizamiento.

Tabla 4.4. Valores obtenidos para el ángulo de fricción interna obtenidos para cada valor de precarga.

Precarga (kPa)	Ángulo de fricción interna (θ)		
	CA	MG	RE
3	41	38	45
6	40	37	43
9	39	36	43
15	39	36	43
20	39	35	42
45	38	35	41
58	38	35	41

Los correspondientes valores obtenidos para el coeficiente de fricción interna calculado a partir del correspondiente ángulo (representa la tangente de θ) se muestran en la tabla 4.5.

Tabla 4.5. Valores obtenidos para el coeficiente de fricción interna para cada valor de precarga.

Precarga (kPa)	Coeficiente de fricción interna ($\tan \theta$)		
	CA	MG	RE
3	0,87	0,78	1,00
6	0,84	0,75	0,93
9	0,81	0,73	0,93
15	0,81	0,73	0,93
20	0,81	0,70	0,90
45	0,78	0,70	0,87
58	0,78	0,70	0,87

Los valores más bajos fueron los obtenidos para el material MG.

A continuación, se reproducen las representaciones del diagrama de Mohr para el carbonato CA en cada una de las condiciones experimentales (Figura 4.31-Figura 4.37). Sobre el eje x puede leerse la tensión normal utilizada en cada caso para realizar la precarga y se muestran en orden creciente para cada uno de los 3 carbonatos analizados.

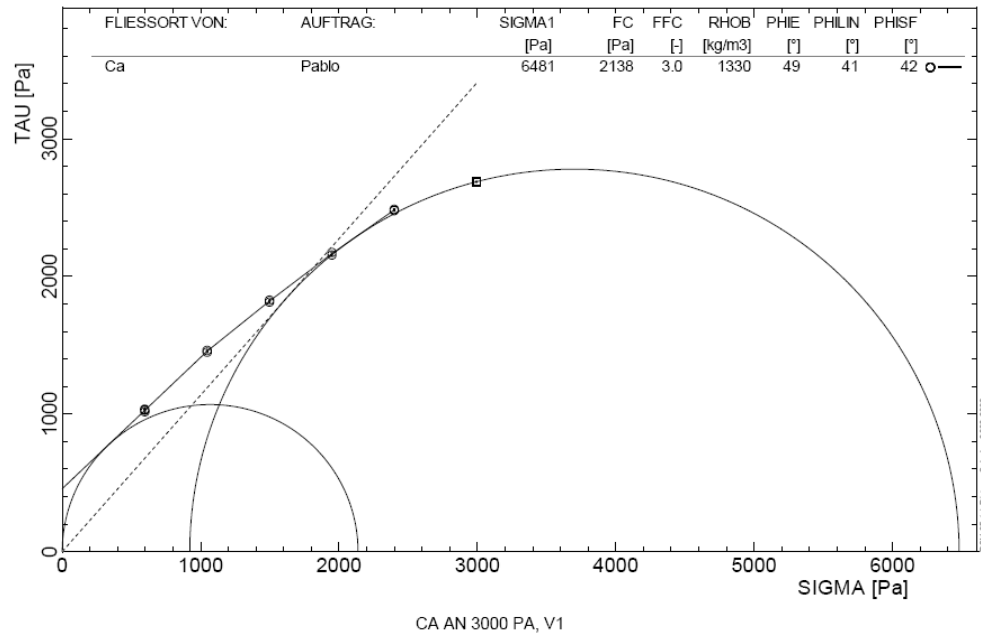


Figura 4.31. Esfuerzos de cizalla para CA a un valor de precarga de 3 kPa.

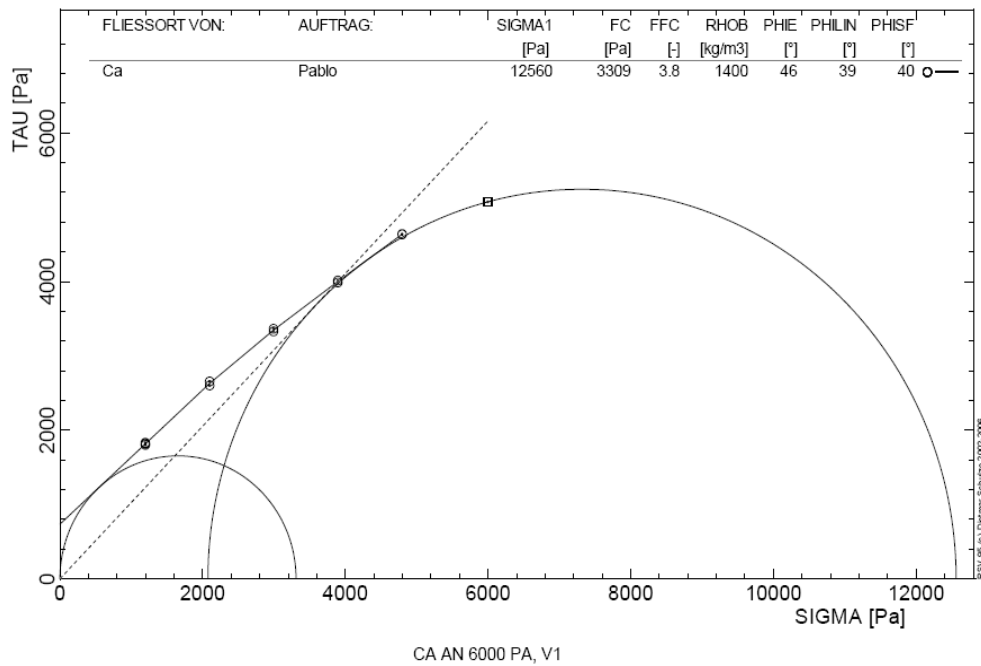


Figura 4.32. Esfuerzos de cizalla para CA a un valor de precarga de 6 kPa.

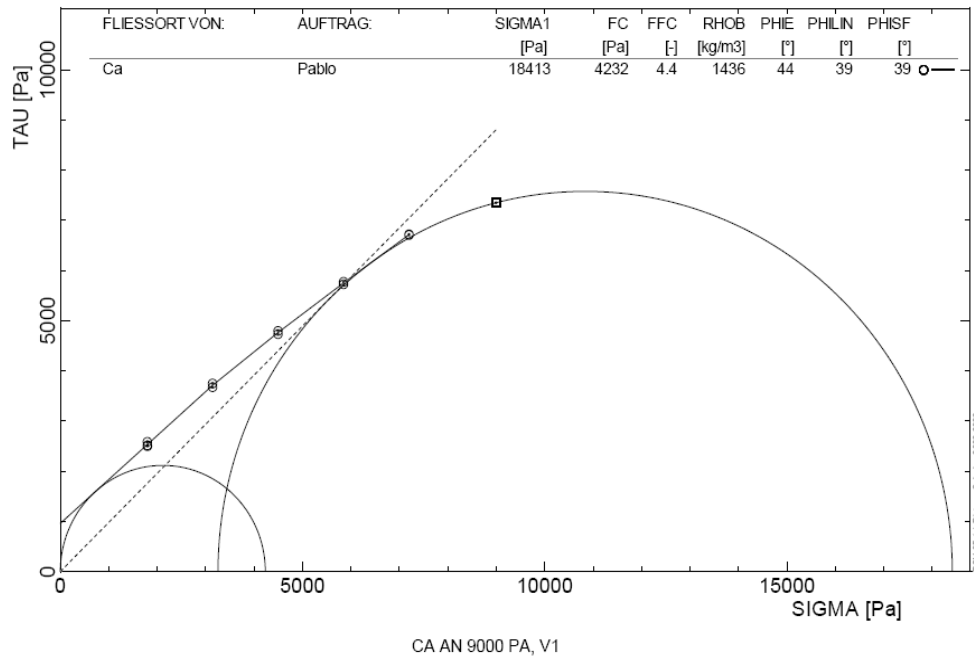


Figura 4.33. Esfuerzos de cizalla para CA a un valor de precarga de 9 kPa.

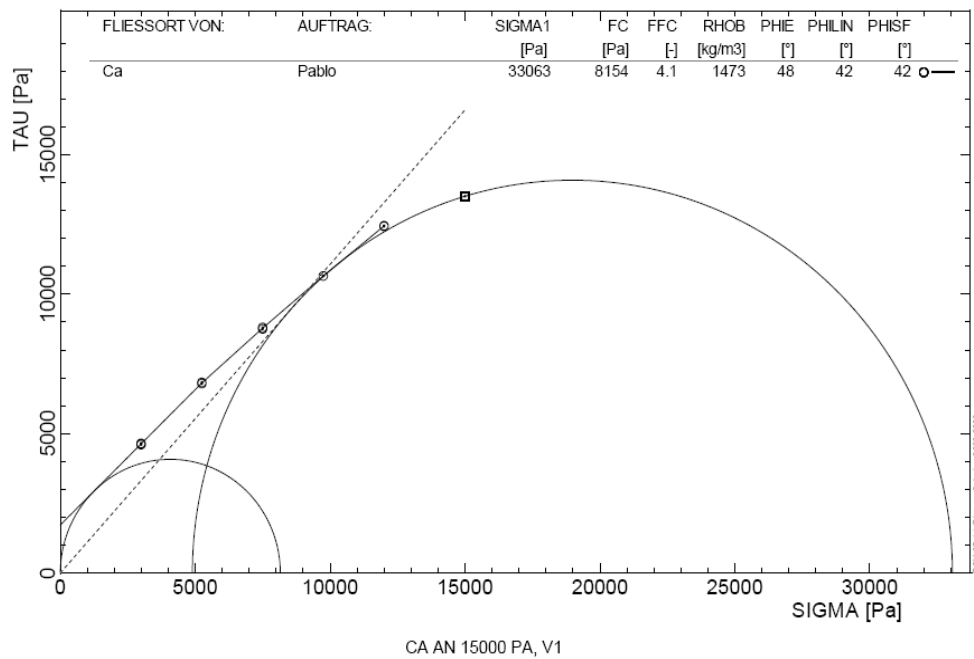


Figura 4.34. Esfuerzos de cizalla para CA a un valor de precarga de 15 kPa.

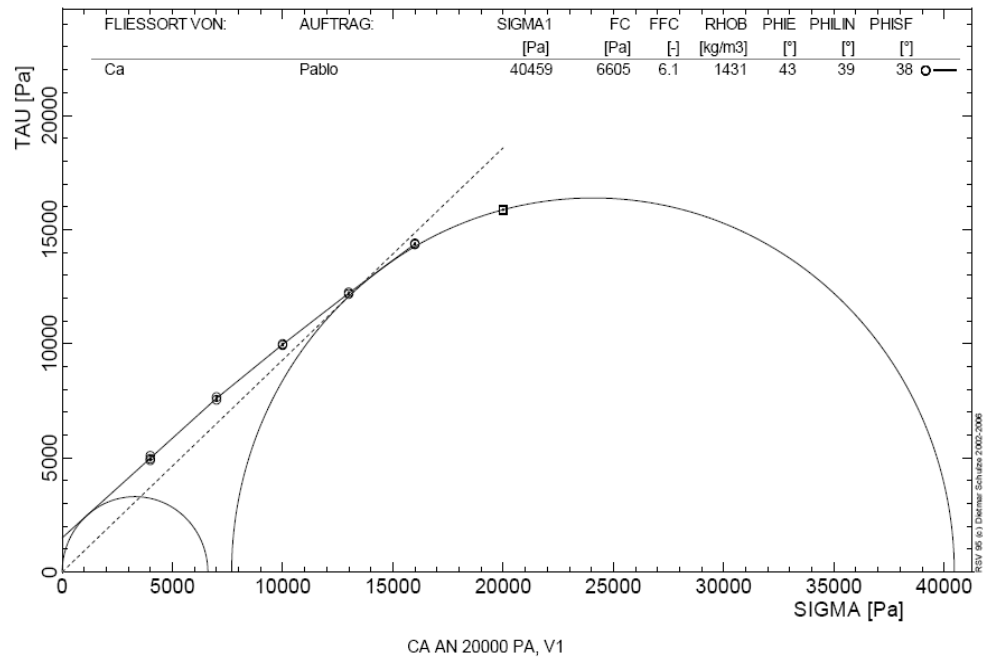


Figura 4.35. Esfuerzos de cizalla para CA a un valor de precarga de 20 kPa.

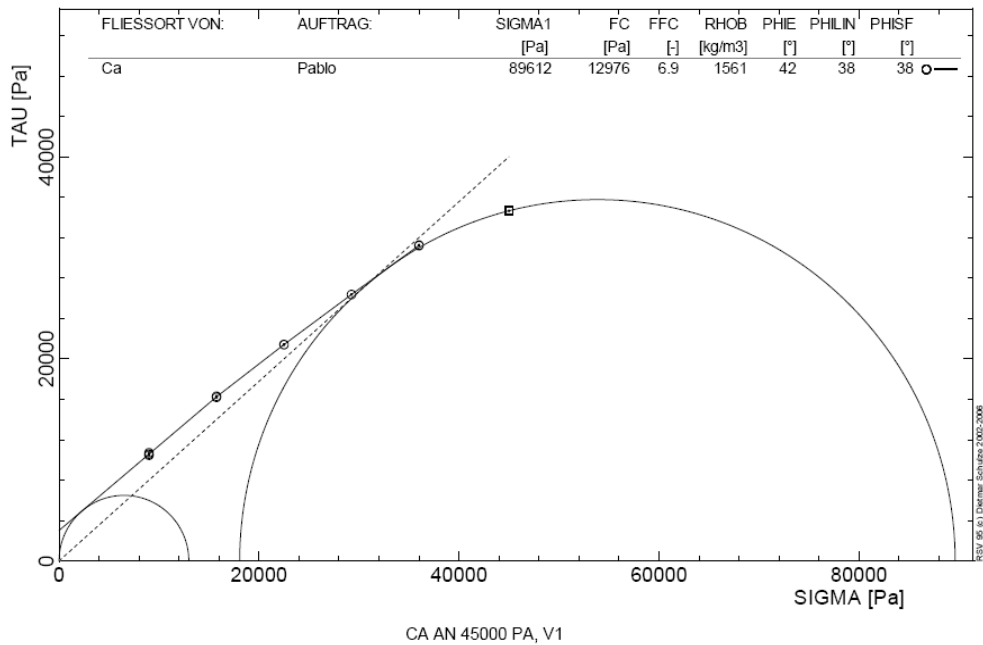


Figura 4.36. Esfuerzos de cizalla para CA a un valor de precarga de 45 kPa.

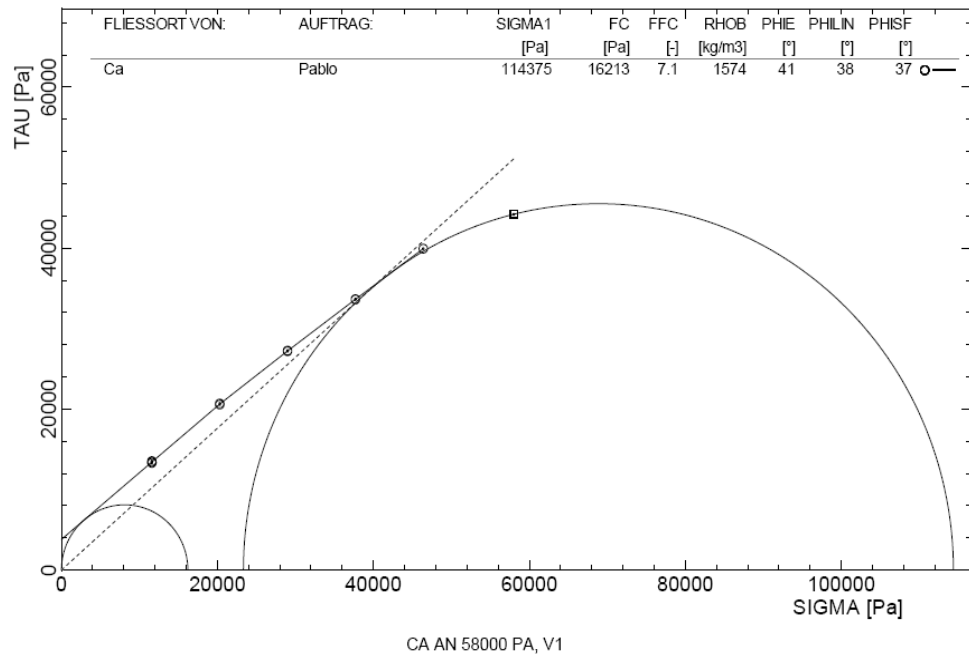


Figura 4.37. Esfuerzos de cizalla para CA a un valor de precarga de 58 kPa.

A modo de resumen, en la siguiente Tabla 4.6 se expresan los resultados obtenidos para el carbonato CA en una de las condiciones experimentales.

Tabla 4.6. Valores experimentales obtenidos en la serie de ensayos de cizalla para el material CA.

Precarga (kPa)	σ_1 (Pa)	σ_c (Pa)	ff_c	Densidad (kg/m ³)	ϕ_e (°)
3	6.481	2.138	3,0	1.330	49
6	12.560	3.309	3,8	1.400	46
9	18.413	4.232	4,4	1.436	44
15	33.063	8.154	4,1	1.473	48
20	40.459	6.605	6,1	1.531	43
45	89.612	12.976	6,9	1.561	42
58	114.375	16.213	7,1	1.574	41

A continuación, se reproducen las representaciones del diagrama de Mohr para el carbonato MG en cada una de las condiciones experimentales (Figura 4.38-Figura 4.44).

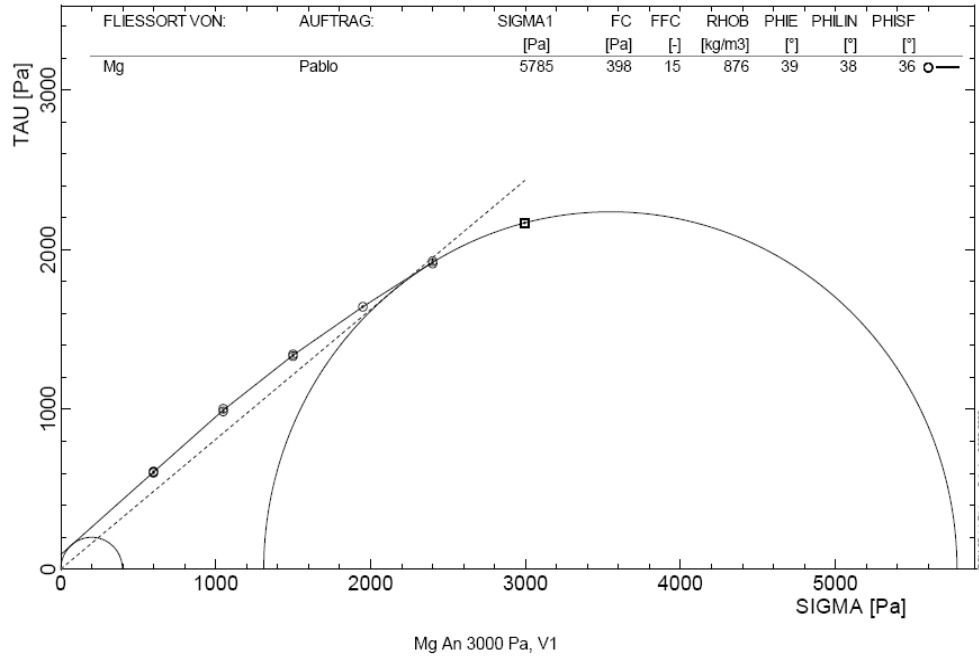


Figura 4.38. Esfuerzos de cizalla para MG a un valor de precarga de 3 kPa.

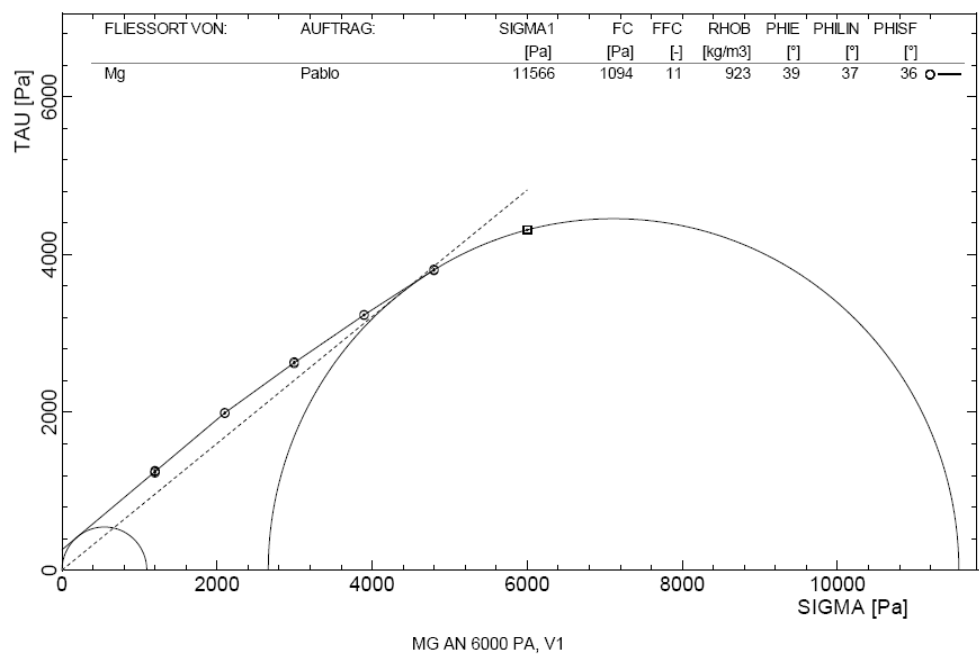


Figura 4.39. Esfuerzos de cizalla para MG a un valor de precarga de 6 kPa.

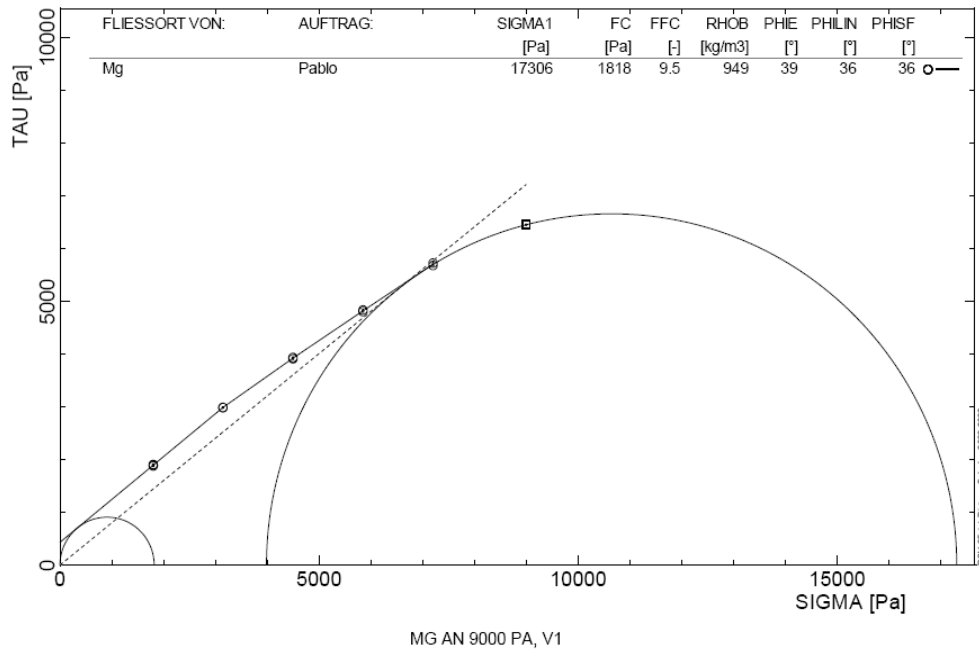


Figura 4.40. Esfuerzos de cizalla para MG a un valor de precarga de 9 kPa.

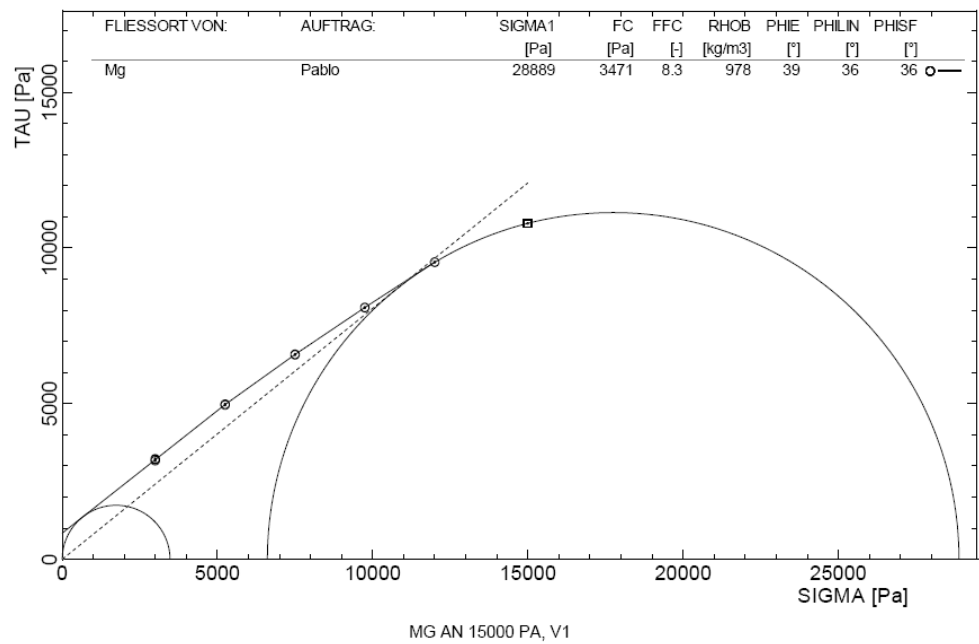


Figura 4.41. Esfuerzos de cizalla para MG a un valor de precarga de 15 kPa.

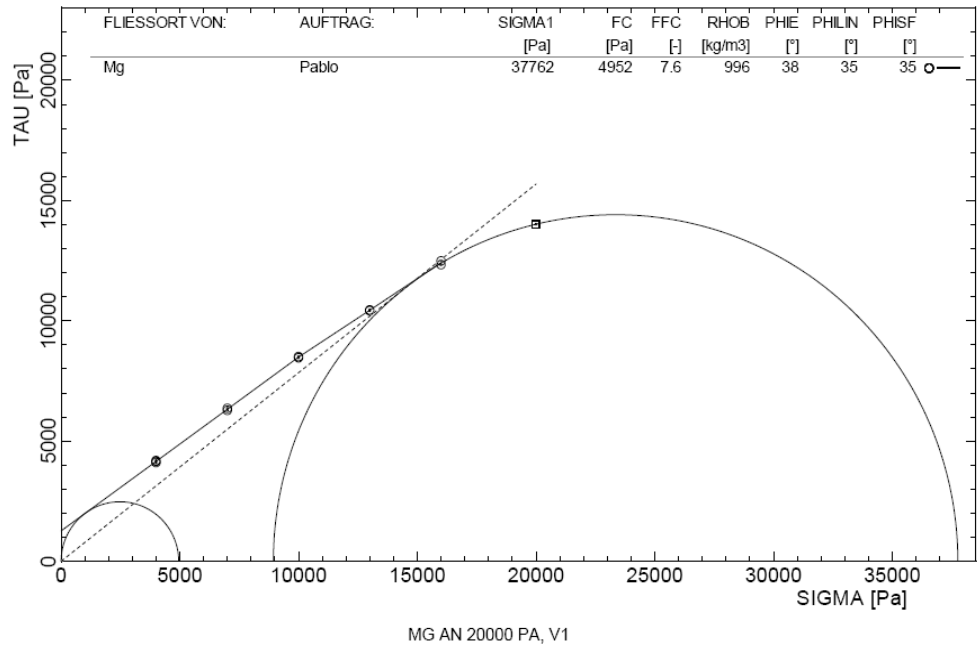


Figura 4.42. Esfuerzos de cizalla para MG a un valor de precarga de 20 kPa.

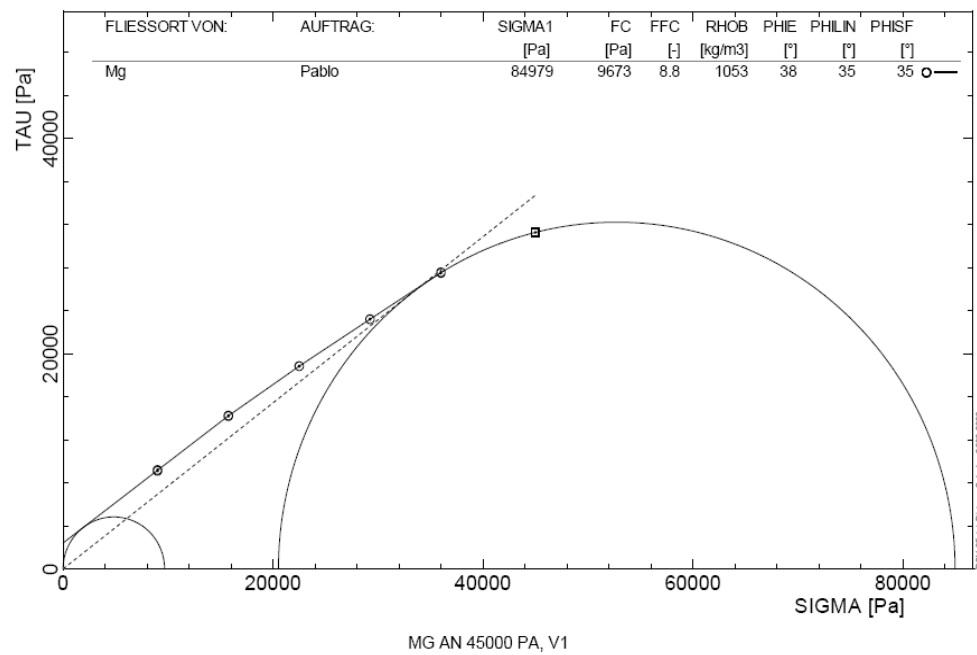


Figura 4.43. Esfuerzos de cizalla para MG a un valor de precarga de 45 kPa.

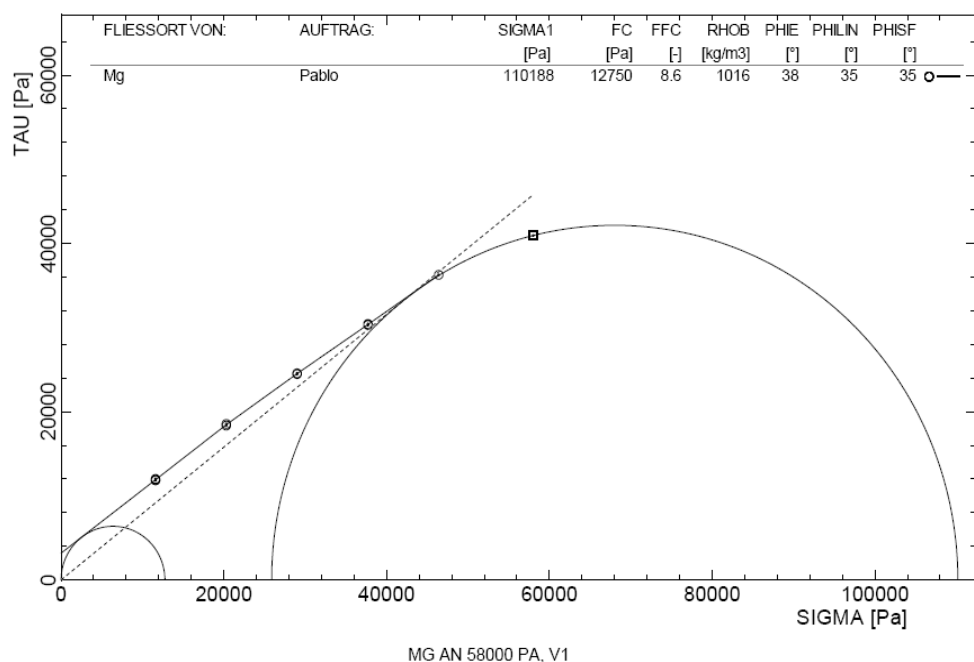


Figura 4.44. Esfuerzos de cizalla para MG a un valor de precarga de 58 kPa.

A modo de resumen, en la siguiente Tabla 4.7 se expresan los resultados obtenidos para el carbonato MG en cada una de las condiciones experimentales.

Tabla 4.7. Valores experimentales obtenidos en la serie de ensayos de cizalla para el material MG.

Precarga (kPa)	σ_1 (Pa)	σ_c (Pa)	ff_c	Densidad kg/m^3	φ_e (°)
3	5.785	398	15	876	39
6	11.566	1.094	11,0	923	39
9	17.306	1.818	9,5	949	39
15	28.889	3.471	8,3	978	39
20	37.762	4.952	7,6	996	38
45	84.979	9.673	8,8	1.053	38
58	110.188	12.750	8,6	1.016	38

A continuación, se reproducen las representaciones del diagrama de Mohr para el carbonato RE en cada una de las condiciones experimentales (Figura 4.45- Figura 4.51).

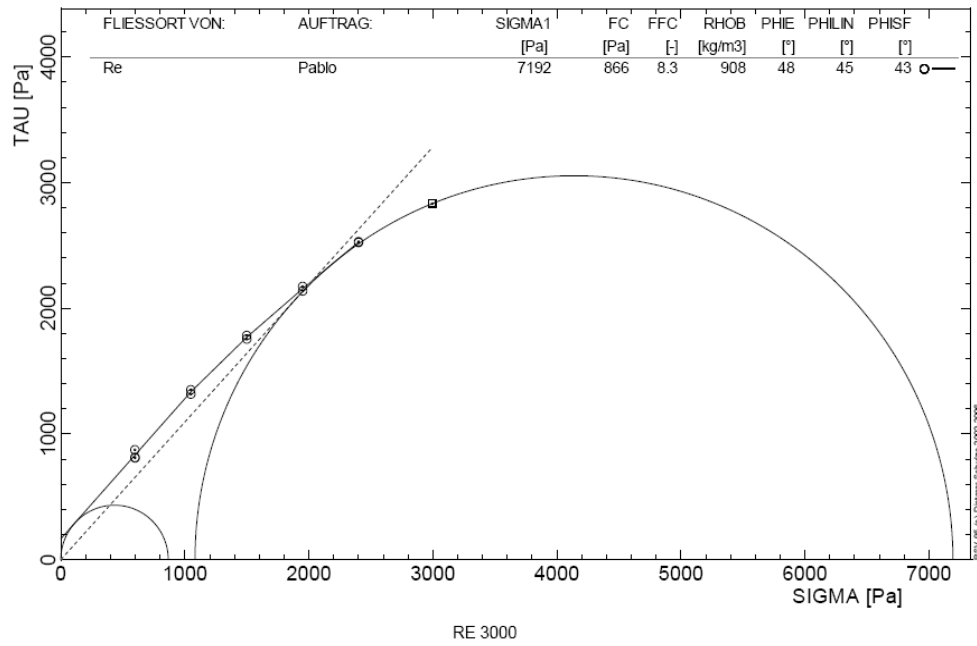


Figura 4.45. Esfuerzos de cizalla para RE a un valor de precarga de 3 kPa.

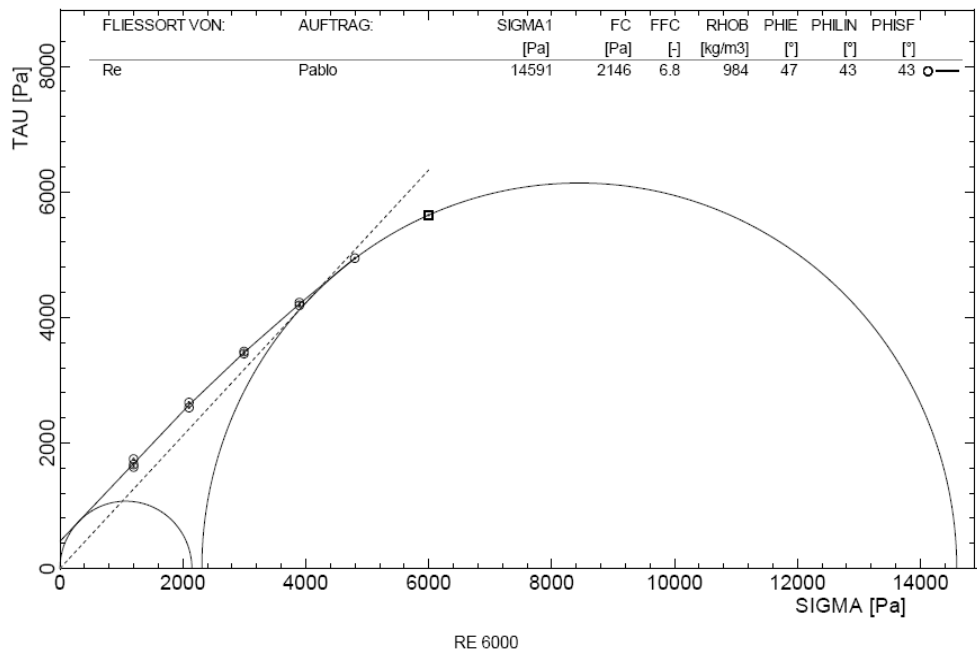


Figura 4.46. Esfuerzos de cizalla para RE a un valor de precarga de 6 kPa.

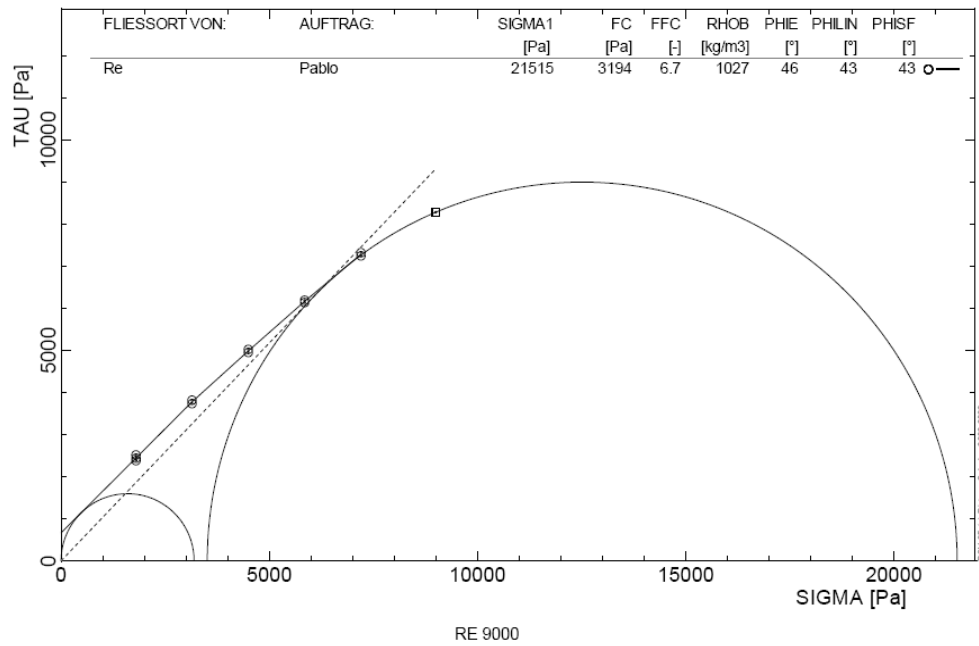


Figura 4.47. Esfuerzos de cizalla para RE a un valor de precarga de 9 kPa.

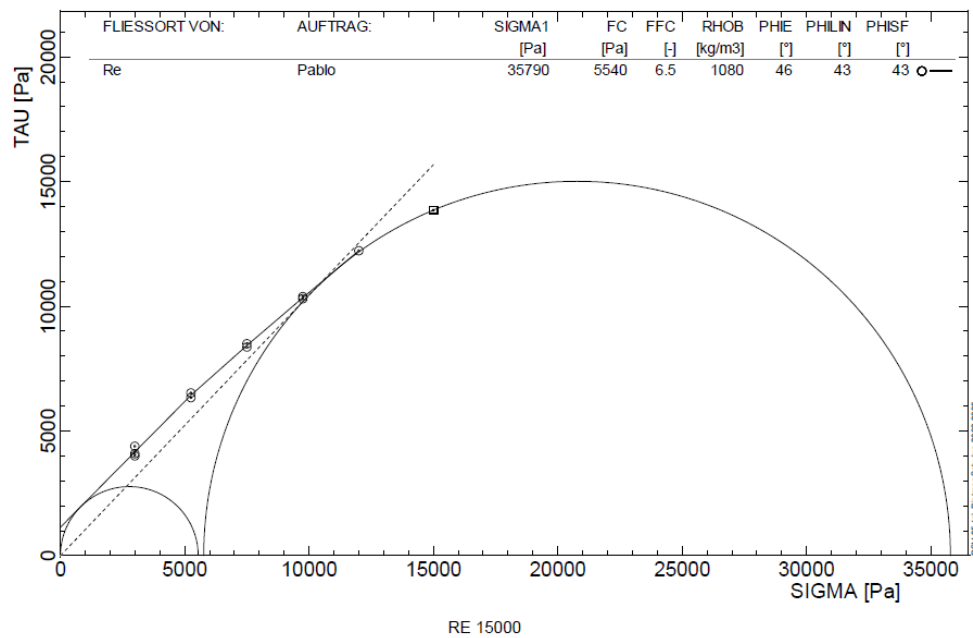


Figura 4.48. Esfuerzos de cizalla para RE a un valor de precarga de 15 kPa.

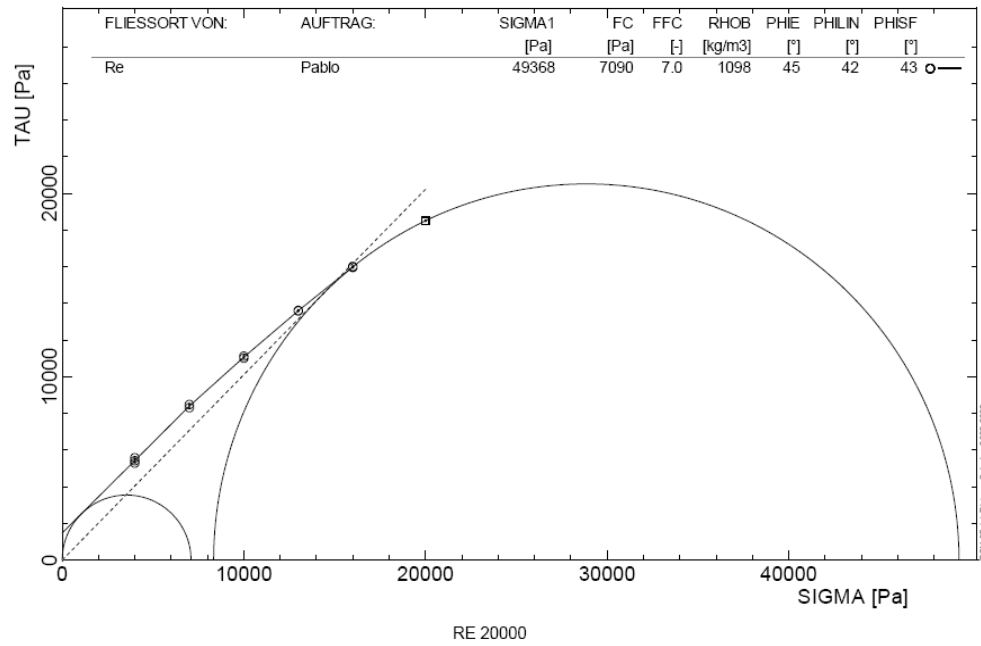


Figura 4.49. Esfuerzos de cizalla para RE a un valor de precarga de 20 kPa.

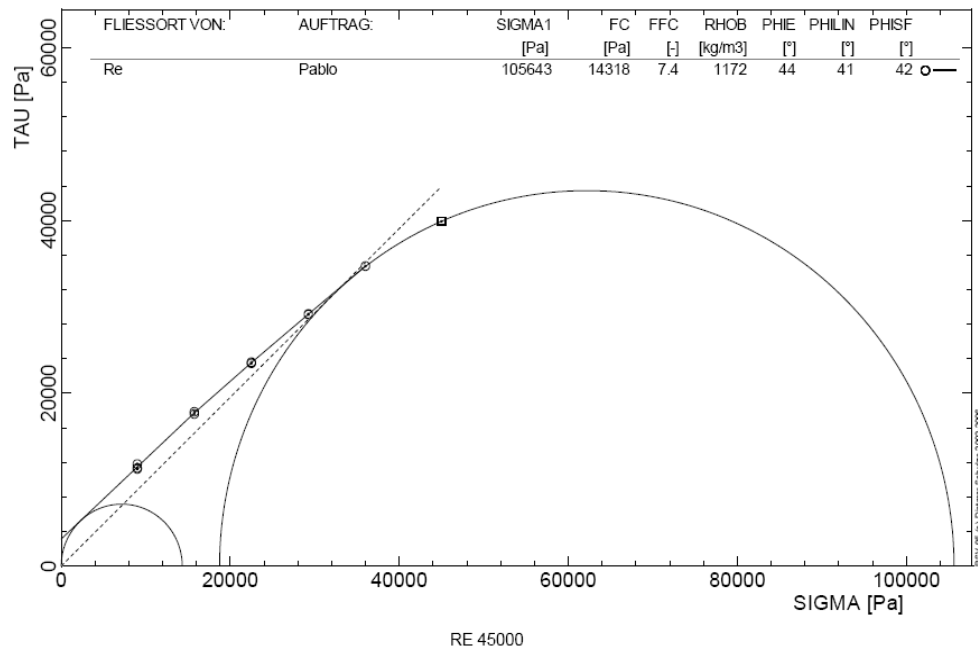


Figura 4.50. Esfuerzos de cizalla para RE a un valor de precarga de 45 kPa.

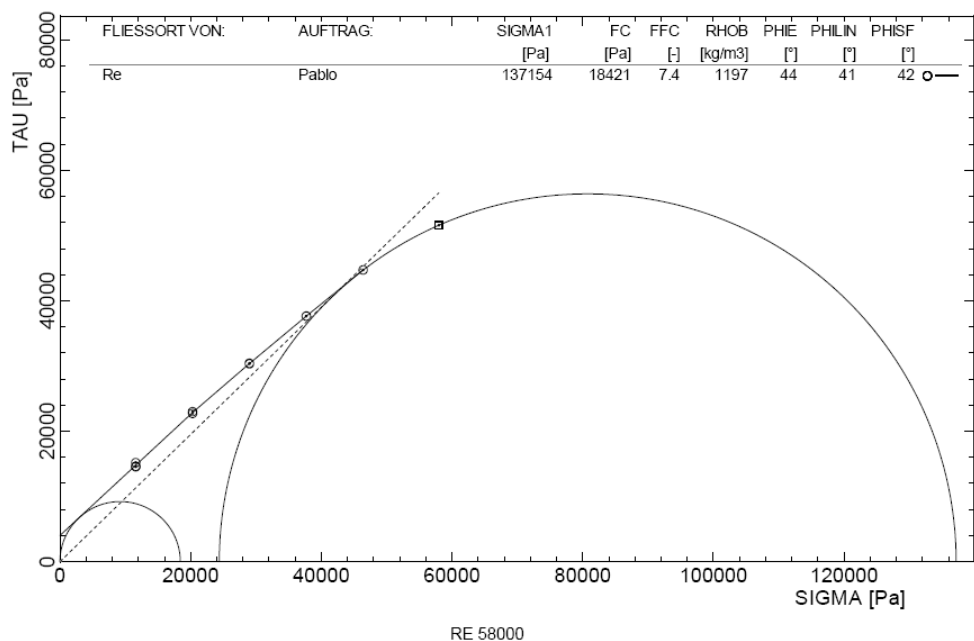


Figura 4.51. Esfuerzos de cizalla para RE a un valor de precarga de 58 kPa.

A modo de resumen, en la siguiente Tabla 4.8 se expresan los resultados obtenidos para el carbonato RE en cada una de las condiciones experimentales.

Tabla 4.8. Valores experimentales obtenidos en la serie de ensayos de cizalla para el material RE.

Precarga (kPa)	σ_1 (Pa)	σ_c (Pa)	ff_c	Densidad kg/m^3	φ_e (°)
3	7.192	866	8,3	908	48
6	14.591	2.146	6,8	984	47
9	21.515	3.194	6,7	1.027	46
15	35.790	5.540	6,5	1.080	46
20	49.368	7.090	7,0	1.098	45
45	105.643	14.318	7,4	1.172	44
58	137.154	18.421	7,4	1.197	44

4.3.2.2 FUNCIÓN DE FLUJO

El factor de flujo fue introducido por Jenike (1964) utilizando una célula de cizalla anular. La fluidez se midió para estudiar las características de cada material pulverulento en el diseño de silos. El factor de flujo (ff_c) se define como el cociente entre la presión de consolidación en flujo estacionario (σ_1) y la tensión no confinada definida por el punto de corte del círculo de Mohr con el eje x (σ_c).

$$ff_c = \frac{\sigma_1}{\sigma_c} \quad (E.4.9)$$

Jenike estableció un criterio para clasificar el comportamiento de un material en polvo según las condiciones de operación en función de su factor de flujo. Según el mismo, a mayor valor de ff_c mejores propiedades de flujo presentará el material a estudio.

Para materiales cohesivos, la función de flujo representa un parámetro más útil y fiable que por ejemplo el ángulo de reposo u otros parámetros de flujo.

Puede observarse en la Figura 4.52, el diferente comportamiento de los 3 materiales estudiados en función de la tensión normal de trabajo pues, cuando dicha tensión es elevada, el comportamiento se asemeja considerablemente sobre todo para CA y RE.

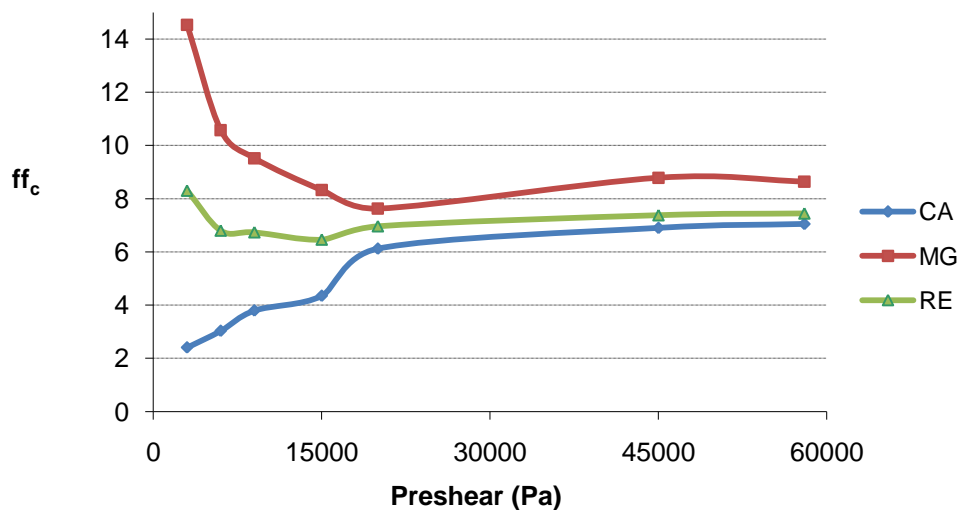


Figura 4.52. Evolución del factor de flujo en función de la tensión normal de precarga para los 3 carbonatos estudiados.

Para el caso de CA, de acuerdo con el criterio de Jenike, puede destacarse que se trata de un sólido cohesivo y que al aumentar la tensión normal en los ensayos de cizalla se favorecen sus propiedades de flujo. Para este carbonato, los resultados ofrecen algunas dudas en el ensayo realizado a 15.000 Pa de tensión normal, ya que no siguen la tendencia observada en el *yield locus* con respecto a los demás puntos. El desplazamiento total cuando se realizan medidas de esfuerzos de cizalla a altas tensiones normales es elevado, lo que puede conducir a valores medidos más bajos de los reales.

Para los materiales MG y RE, los valores menores del *yield locus* (menor tensión de consolidación) conducen a valores pequeños de σ_c o valores relativamente altos de ff_c (factor de flujo).

Para obtener la función de flujo se representan los valores obtenidos de σ_1 (eje x) frente a los obtenidos para σ_c (eje y) para cada condición de tensión normal.

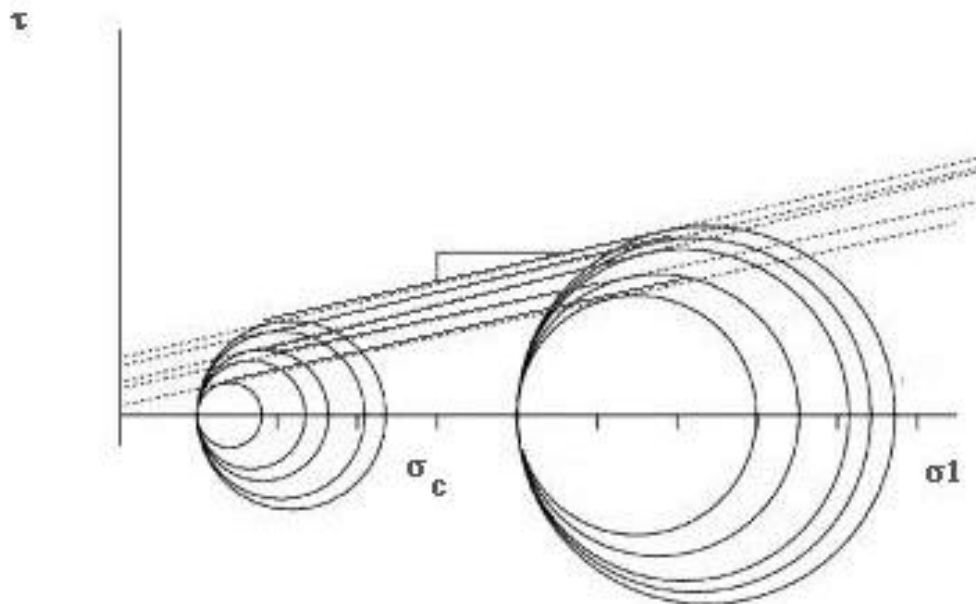


Figura 4.53. Obtención de la función de flujo según distintas condiciones experimentales.

La representación de estos 2 valores proporciona un único dato que define una línea al unir todos los puntos correspondientes a las diferentes condiciones experimentales empleadas para construir cada *yield locus*. (Figura 4.54)

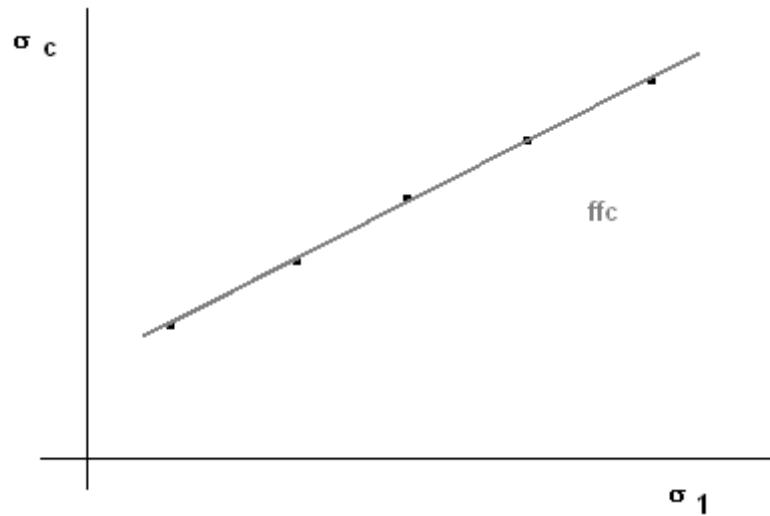


Figura 4.54. Obtención de la recta que define la función de flujo para un determinado material tras realizar 5 experimentos.

En la Figura 4.55 pueden verse representadas las líneas correspondientes a cada función de flujo para los materiales CA, MG, RE.

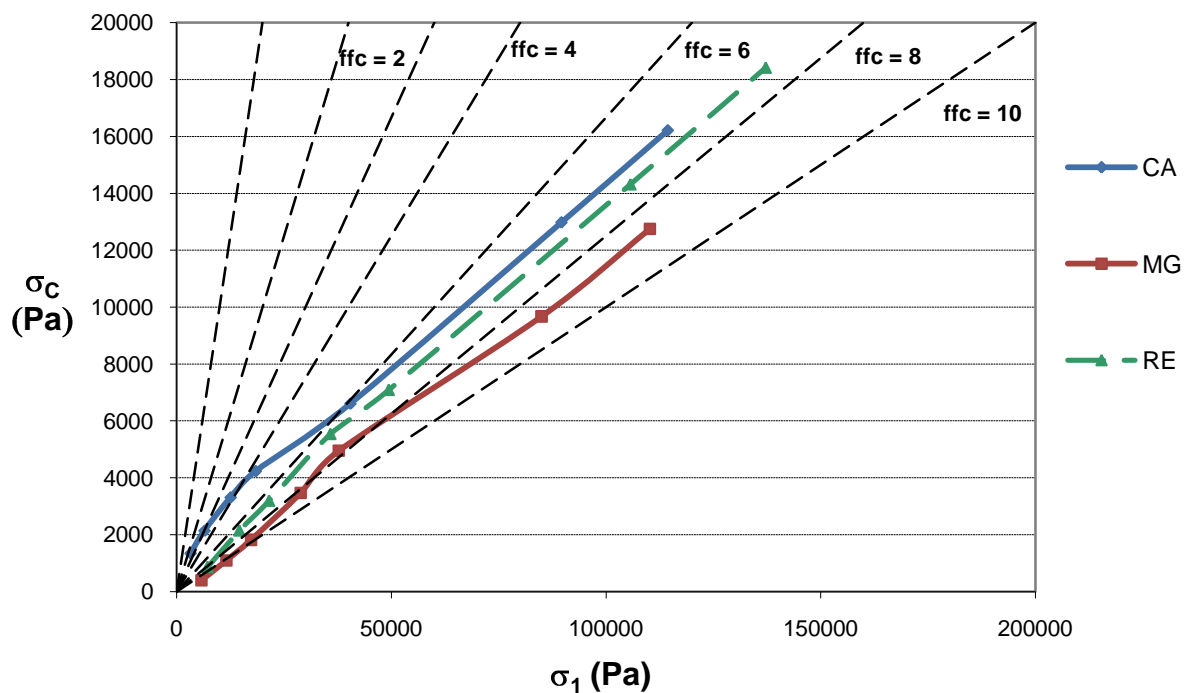


Figura 4.55. Funciones de flujo obtenidas para los materiales CA, MG, RE encuadradas dentro de las diferentes divisiones establecidas por Jenike.

Las funciones de flujo de los carbonatos estudiados adoptan la forma típica de materiales en los que la formación de aglomerados determina las propiedades de flujo a valores bajos de tensión normal, y a valores superiores estos aglomerados son destruidos y son las partículas individuales las que determinan el flujo.

En la siguiente Tabla 4.9 se muestran los valores del factor de flujo calculados como el inverso de la pendiente de la representación gráfica de σ_c frente a σ_1 obtenida experimentalmente.

Tabla 4.9. Valores de ff_c calculados para los carbonatos ensayados.

ff_c		
CA	MG	RE
7,71	9,09	7,52

Por lo general, el factor de flujo aumenta a medida que aumenta también la tensión normal de consolidación (como ocurre en el caso de CA), a excepción de algunos materiales en los que los aglomerados formados permanecen estables a valores de tensión normal bajos, lo que conduce a un mejor comportamiento en fluidización.

4.4. COMPORTAMIENTO REOLÓGICO

Esta serie de medidas comparativas fue realizada en el departamento de GPI de la UTC en el grupo de trabajo de Pierre Guigon. Se utilizó un reómetro modelo FT4 de *Freeman Technology* para la determinación de cada uno de los parámetros.

4.4.1 DETERMINACIÓN DE GRADIENTES DE ENERGÍAS Y ENERGÍA TOTAL CONSUMIDA

El objetivo de estos ensayos es determinar el trabajo o energía consumida, a medida que las aspas de la hélice del reómetro pasan a través del polvo. Para conocer esta energía, es necesario caracterizar las fuerzas que actúan sobre dichas aspas (fuerza rotacional, fuerza axial).

Estas fuerzas se determinan mediante el uso de transductores de fuerza o células de carga que producen un voltaje de salida directamente proporcional a la fuerza aplicada.

Dichas medidas se efectúan aproximadamente cada 0,25 mm de movimiento vertical de las aspas y se registran automáticamente.

La energía total consumida es la suma de todos los incrementos durante el movimiento transversal y se calcula también automáticamente mediante un programa de análisis de datos.

Aparte de colocar la muestra de polvo en el dispositivo de medida, todas las operaciones que se realizan con el reómetro FT4 son automáticas lo que elimina la influencia del operador y asegura una reproducibilidad en los datos adquiridos.

Cada medida viene precedida de un proceso de acondicionado de la muestra en la que las aspas de la hélice se introducen en el material en polvo y realizan movimientos en las dos direcciones y en la vertical con el fin de eliminar los posibles aglomerados formados por precompactación, airear muy levemente y construir un lecho homogéneo.

La Figura 4.56 muestra una representación de la operación de acondicionado del material durante el proceso de medida en un reómetro modelo FT4 (izquierda) y una panorámica general del equipo (derecha) que lleva acoplado un sistema informático de tratamiento de datos en continuo.



Figura 4.56. Representación de la forma de la hélice y el movimiento que realiza durante la etapa de consolidación. Reómetro Freeman FT4.

Fuente: Freeman Technology.

En la Figura 4.57 se muestran las distintas componentes de fuerza que se generan durante el movimiento descendente (izquierda) y ascendente (derecha) de la hélice.

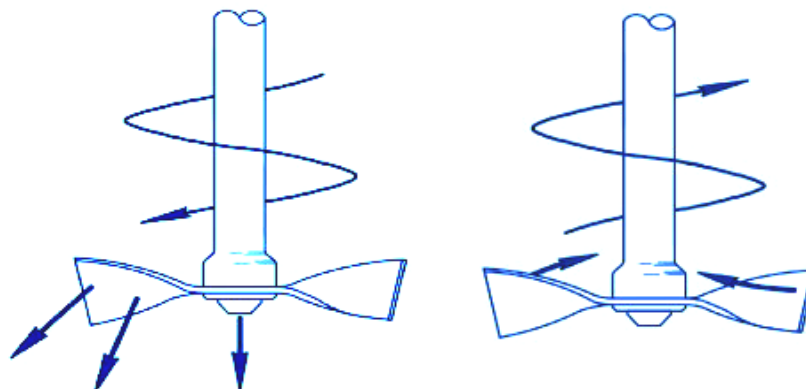


Figura 4.57. Fuerzas y efecto del movimiento en el desplazamiento de las hélices en un reómetro FT4.

Durante el descenso de la hélice, el material es forzado a desplazarse hacia la parte inferior del recipiente y por lo tanto se produce una desaireación y leve compactación del mismo.

La primera determinación realizada fue el índice de estabilidad de cada material representado por el parámetro SI e indica la consolidación del material pulverizado.

El parámetro SI, representa el cociente entre el valor alcanzado por la energía en el test 7 y el alcanzado en el test nº 1 dentro del programa de tratamiento de la muestra (ver Figura 4.59).

Cada test se realiza con un ángulo negativo de hélice de 10° y a una velocidad de 100 mm/s y viene precedido de un ciclo completo de acondicionado de la muestra.

Tabla 4.10. Valores del parámetro SI obtenidos para los 3 carbonatos.

SI	CA	MG	RE
Media	1,15	1,14	1,03
Desviación estándar	0,08	0,04	0,01

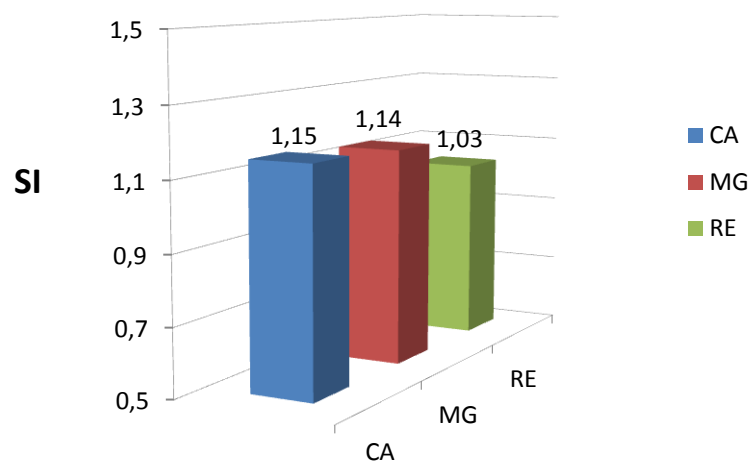


Figura 4.58. Diagrama de barras donde se expresan los distintos valores obtenidos para el índice de estabilidad (SI).

El siguiente valor obtenido fue la energía básica de flujo (BFE) que representa la energía necesaria para desplazar un volumen constante de polvo en un patrón de flujo determinado cuando el material pulverizado se encuentra en un estado consolidado. Dicho parámetro viene expresado por el valor obtenido en el punto nº 7 de la serie de tests del programa y representa el valor correspondiente al corte con el eje y.

Las fuerzas de movimiento de rotación axial de la hélice desplazando el material en polvo se derivan en un trabajo realizado, o energía consumida y están representadas por BFE.

En la Figura 4.59 se muestran las distintas curvas obtenidas durante los ensayos experimentales para los 3 materiales. El eje x muestra la velocidad de la hélice con valores negativos debido al sentido descendente del movimiento.

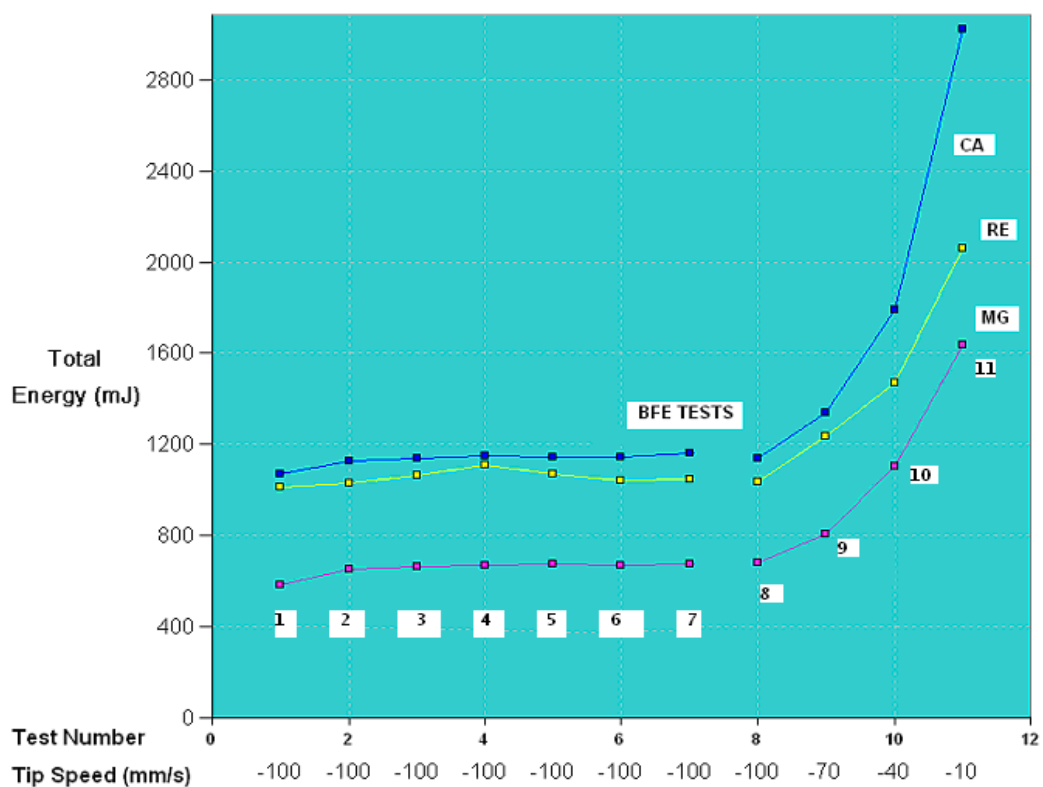


Figura 4.59. Representación gráfica de la determinación del parámetro BFE para los 3 materiales.

La Figura 4.60 ilustra mediante un gráfico de columnas las diferencias entre los 3 materiales.

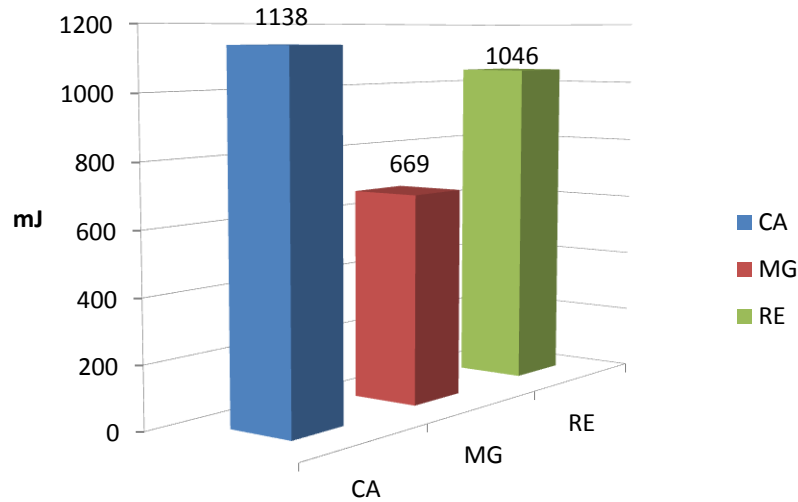


Figura 4.60. Valores experimentales obtenidos para el parámetro BFE.

Los valores numéricos del parámetro BFE vienen expresados en la Tabla 4.11.

Tabla 4.11. Valores obtenidos para el parámetro BFE para los 3 carbonatos.

BFE (mJ)	CA	MG	RE
Media	1138	669	1046
Desviación estándar	33,23	12,02	0,71

El índice de flujo (FRI) es un factor que expresa la tasa de energía requerida para mover el mismo volumen de material cuando la velocidad de la hélice se reduce en un factor de 10.

El valor de FRI viene expresado por el cociente entre el valor de la energía cuando la velocidad es -10 mm/s (punto 11 de la Figura 4.58) y cuando toma el valor de -100 mm/s (punto 8).

El valor negativo de la velocidad es debido al movimiento descendente del la hélice con respecto al punto de referencia inicial.

La Figura 4.61 muestra mediante un gráfico de columnas las diferencias entre los 3 materiales.

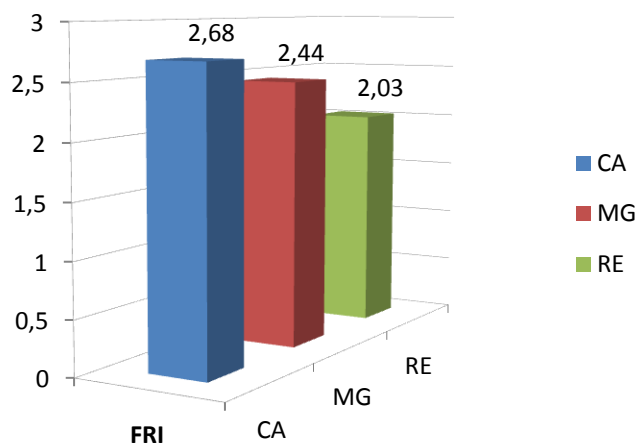


Figura 4.61. Valores obtenidos experimentalmente para el parámetro FRI.

Los valores numéricos del parámetro FRI vienen expresados en la Tabla 4.12.

Tabla 4.12. Valores del parámetro FRI obtenidos para los 3 carbonatos.

FRI	CA	MG	RE
Media	2,68	2,44	2,03
Desviación estándar	0,03	0,04	0,03

4.4.2 COEFICIENTE DE FRICCIÓN

La importancia de esta medida radica en que los materiales pulverizados entran en contacto durante las etapas de procesado con superficies metálicas de diferente naturaleza y rugosidad. La resistencia mecánica entre estas superficies y los polvos pueden ser importantes para determinar los parámetros de diseño de los equipos de transporte.

La resistencia mencionada, dependerá de las características físicas del polvo, de la superficie de los materiales con los que se pone en contacto y de su acabado. Por lo tanto, la fricción con la pared determina las propiedades de flujo y es un factor que conviene tener en cuenta.

Para llevar a cabo esta medida experimental el reómetro FT4 dispone de un módulo especial que ofrece información rápida y precisa. Para ello se utiliza un disco de 48 mm de diámetro que se acopla al eje del reómetro y que permite medir la resistencia a la fricción una vez que se hace rotar sobre la superficie del material contenido en el cilindro de muestra.

Como paso previo, se aplica una fuerza en la dirección normal (en la determinación realizada las experiencias fueron llevadas a cabo en distintos niveles de fuerza normal aplicada (3, 4, 5, 6, 7 y 9 kPa).

Los valores de la tensión de cizalla para el ciclo de fuerzas normales ensayado para cada carbonato se representan en la Figura 4.62.

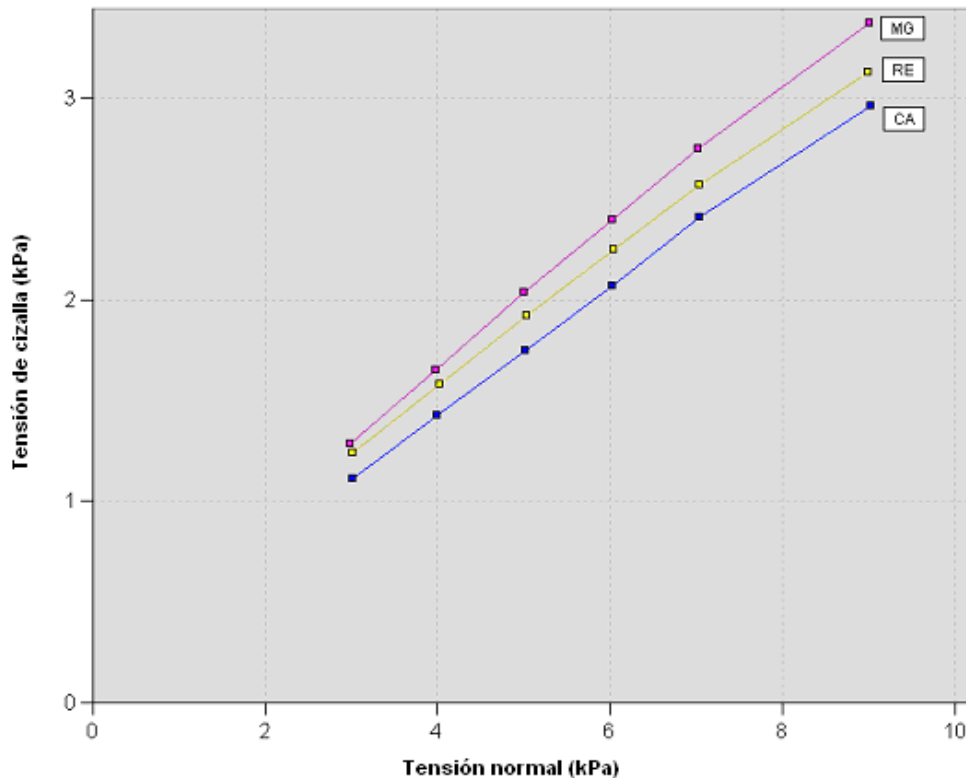


Figura 4.62. Ciclo de fuerzas normales aplicadas sobre el disco y el valor de la tensión de cizalla medida en el disco rotante.

El coeficiente de fricción (μ) se determina mediante el cálculo de la pendiente de la recta que definen los puntos descritos al representar la fuerza normal aplicada y la tensión de cizalla medida.

$$\mu = \tan \varphi = \frac{\text{Tensión de cizalla}}{\text{Tensión normal}} \quad (\text{E.4.10})$$

Donde φ representa el ángulo de fricción medido experimentalmente.

En la Figura 4.63 se muestra una fotografía del eje del reómetro y los distintos discos de diferente rugosidad empleados en la medida del coeficiente de fricción

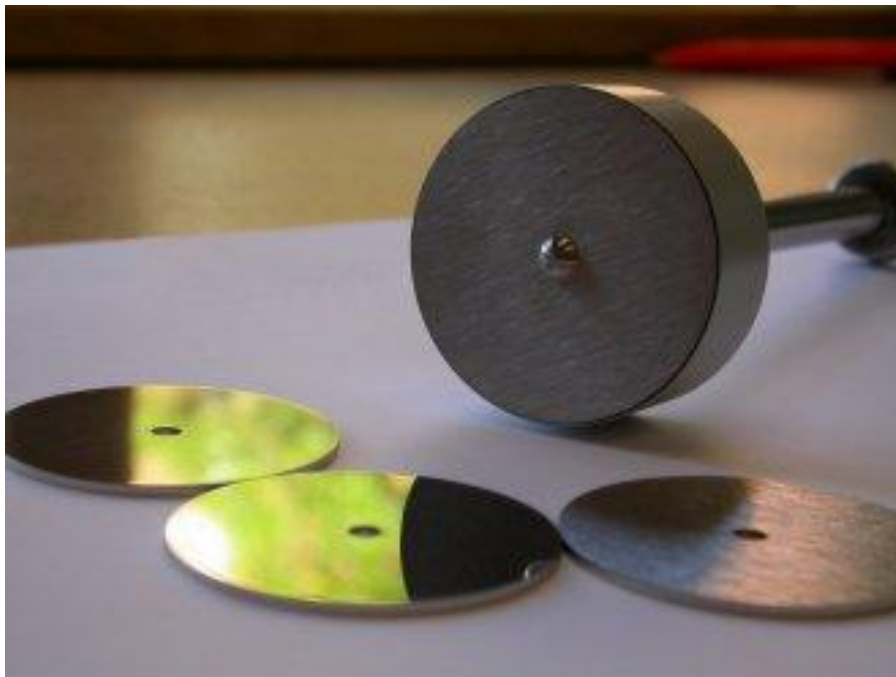


Figura 4.63. Eje del reómetro FT4 mostrando los diferentes discos disponibles y su acabado.

Las medidas han sido realizadas con dos discos de rugosidad Ra diferente, expresada en rugosidad promedio (μm), lo que permite obtener los valores en dos condiciones de operación. ($Ra=0,05$ y $Ra=0,28$).

Los valores obtenidos experimentalmente en este ensayo se reflejan en la Tabla 4.13 para ambos parámetros (φ y μ).

Tabla 4.13. Valores obtenidos experimentalmente para el ángulo de fricción y el coeficiente de fricción para cada material ensayado.

CA	Ra=0,05	Ra=0,28
Ángulo de fricción (φ)	17,20	26,50
Coefficiente de fricción (μ)	0,31	0,50

MG	Ra=0,05	Ra=0,28
Ángulo de fricción (φ)	19,20	22,80
Coefficiente de fricción (μ)	0,35	0,42

RE	Ra=0,05	Ra=0,28
Ángulo de fricción (φ)	17,60	29,70
Coefficiente de fricción (μ)	0,32	0,57

La figura 4.64 muestra gráficamente los valores obtenidos experimentalmente para el ángulo de fricción con una rugosidad $Ra=0,05$ para los 3 carbonatos.

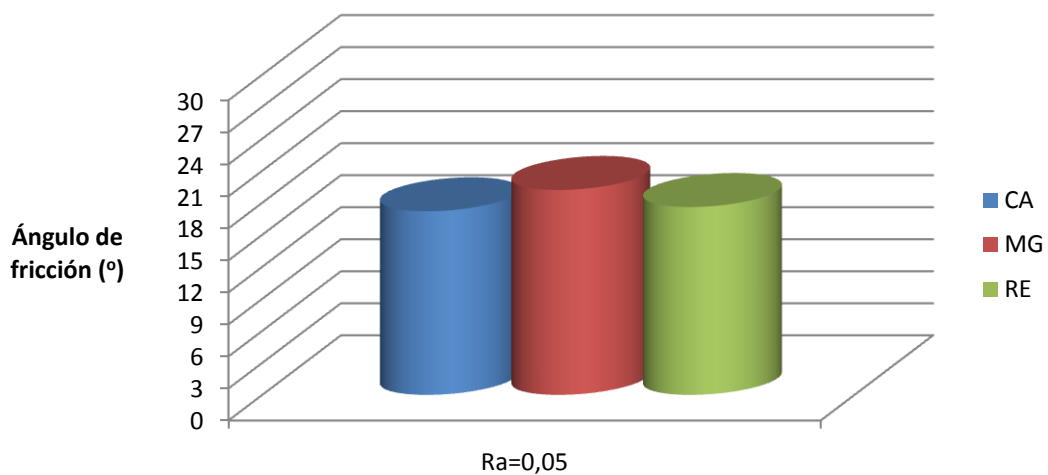


Figura 4.64. Valores obtenidos experimentalmente para el ángulo de fricción a un valor de $Ra=0,05$ para las muestras de los 3 materiales.

La figura 4.65 muestra gráficamente los valores obtenidos experimentalmente para el ángulo de fricción con una rugosidad $Ra=0,28$ para los 3 carbonatos.

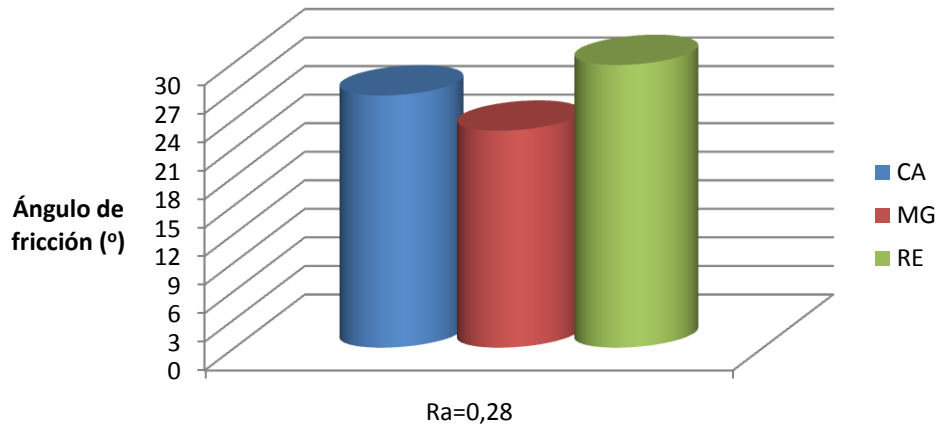


Figura 4.65. Valores obtenidos experimentalmente para el ángulo de fricción a un valor de $Ra=0,28$ para las muestras de los 3 materiales.

La figura 4.66 muestra comparativamente los valores obtenidos experimentalmente para el coeficiente de fricción para los 3 carbonatos.

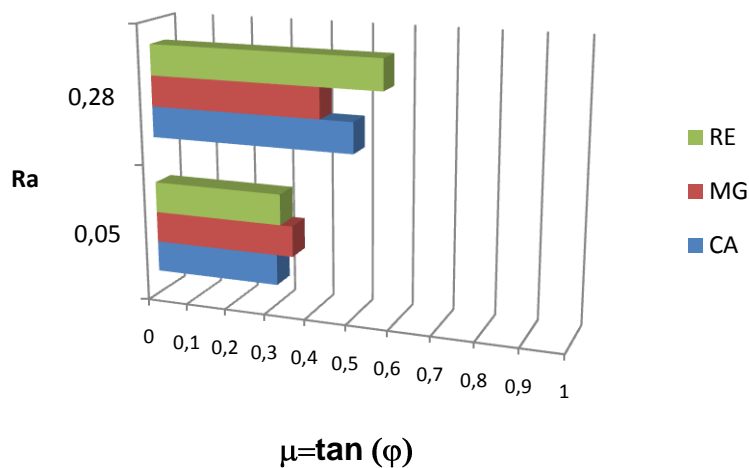


Figura 4.66. Valores obtenidos experimentalmente para el coeficiente de fricción de los 3 materiales para un $Ra=0,28$ y un $Ra=0,05$.

CAPÍTULO 5:

Comportamiento bajo compresión uniaxial

Se analiza el comportamiento de los tres materiales estudiados bajo compresión uniaxial así como el de algunas mezclas binarias y la resistencia de las probetas obtenidas. También se muestra un método desarrollado para estimar la resistencia de cada muestra de modo comparativo.

CAPÍTULO 5: COMPORTAMIENTO BAJO COMPRESIÓN UNIAXIAL

5.1 PERSPECTIVA	191
5.2 COMPACTACIÓN UNIAXIAL	191
5.3 DESARROLLO EXPERIMENTAL	198
5.4 FACTOR DE COMPRESIBILIDAD	204
5.5 ESTUDIO DE MODELOS TEÓRICOS DE COMPACTACIÓN	
5.5.1 MODELO DE HECKEL	206
5.5.2 MODELO DE KAWAKITA	209
5.5.3 MODELO DE COOPER-EATON	212
5.6 TRABAJO INVOLUCRADO EN LA COMPACTACIÓN: CURVAS FUERZA-DESPLAZAMIENTO	214
5.7 ANÁLISIS DE MEZCLAS BINARIAS	222
5.7.1 INFLUENCIA DE LA ADICIÓN DE YESO	235
5.8 DETERMINACIÓN DE LA RESISTENCIA MECÁNICA	
5.8.1 IMPORTANCIA DE LA DUREZA DE LOS AGLOMERADOS	237
5.8.2 ESTUDIO COMPARATIVO	243
5.9 EVALUACIÓN DE LA VARIACIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA	252

5.1 PERSPECTIVA

El objetivo principal de este capítulo es establecer los vínculos que relacionan las propiedades físicas de los carbonatos estudiados y su comportamiento en compactación uniaxial.

El comportamiento de un material pulverizado bajo compresión depende en gran medida de sus propiedades físicas y químicas (morfología, superficie específica, tamaño de partícula, cohesión, plasticidad).

En el presente capítulo se realizan ensayos para investigar las variaciones producidas en los carbonatos (CA, MG, RE) cuando son sometidos a compresión uniaxial y experimentan compactación a diferentes presiones de consolidación.

Sobre los resultados obtenidos se realizará un estudio bajo la perspectiva de los modelos teóricos existentes en la actualidad (Heckel, Kawakita, Cooper-Eaton) para explicar el comportamiento de cada uno de los carbonatos y se expondrán relaciones entre variables clave en el proceso. Mediante el análisis de los datos obtenidos en las curvas fuerza-desplazamiento se tendrán en cuenta los valores de las energías necesarias para alcanzar una compactación óptima y realizar estimaciones de un modo práctico.

Posteriormente, se llevarán a cabo estudios de las propiedades mecánicas de los compactos obtenidos con el fin de mejorar el diseño y el desarrollo industrial de producto.

5.2 COMPACTACIÓN UNIAXIAL

Probablemente las primeras ecuaciones para explicar la compactación uniaxial fueron propuestas por Walker (1923). Dicho autor relacionaba, mediante representaciones gráficas, el volumen relativo de los compactos con el logaritmo de la presión de consolidación con el fin de ajustar a una recta las diferentes respuestas obtenidas y, de este modo, realizar un análisis comparativo entre series de datos.

La constante W , (ver Tabla 5.1) obtenida de estas representaciones gráficas expresaba el cambio de volumen cuando la presión se incrementa en un factor de 10. Sin embargo, el cálculo del volumen relativo está influenciado por las medidas de la densidad real y, si se producen errores en la determinación de este parámetro, el modelo resulta impreciso.

Desde entonces, se han propuesto numerosas variaciones de este modelo. En función del área de estudio e investigación se utilizarán diferentes modelos matemáticos para evaluar el comportamiento bajo compresión de distintos materiales.

En el análisis de la compactación uniaxial de materiales existe una gran controversia a la hora de opinar sobre cuál de las ecuaciones es más válida o mejor. Más allá de linealizar los datos, un modelo debería aportar suficiente información en la línea del significado físico de sus parámetros y sobre las propiedades mecánicas de los materiales que son analizados.

En el estudio de materiales cerámicos, Bruch (1967), estudió la compactación de alúmina micronizada y la evolución de la densidad aparente y su influencia en la sinterización. Por otra parte, mediante el análisis del volumen relativo con la variación de presión, Cooper y Eaton (1962), propusieron su propio modelo matemático para analizar la densificación de materiales cerámicos bajo la premisa de que se producen dos mecanismos diferentes de compactación. En una primera etapa se produce el relleno de los huecos en la fase de reorganización, y posteriormente en una segunda etapa se lleva a cabo la deformación elástica, un flujo plástico y/o fragmentación de las partículas.

En el campo farmacéutico se emplean ampliamente los modelos de Heckel (1961) y Kawakita (1971). Por lo que respecta al campo metalúrgico, el modelo más utilizado es el de Heckel. Este autor se basó sus investigaciones en el estudio de materiales metálicos cuyo comportamiento bajo compresión está gobernado por fenómenos de deformación plástica.

En la Tabla 5.1 se expresa la forma matemática de cada modelo.

Tabla 5.1. Modelos matemáticos de compactación más empleados.

Modelo	Ecuación	Parámetros
Walker (1923)	$100 \cdot V_r = -W \cdot \log P + C$	V_r representa el volumen relativo y tanto W como C son constantes.
Heckel (1961)	$\ln\left(\frac{1}{1-\rho_r}\right) = K_2 \cdot P + A$	ρ_r representa la densidad relativa del compacto y tanto K_2 como A son constantes.
Cooper-Eaton (1962)	$\chi = \left(\frac{\frac{1}{D_o} - \frac{1}{D}}{\frac{1}{D_o} - 1} \right) = C_1 \cdot \exp^{-K_3/P} + C_2 \cdot \exp^{-K_4/P}$	D_o es la densidad relativa del compacto a presión cero y D representa la densidad relativa a la presión P . Tanto K_3 como K_4 son constantes y C_1, C_2 son también constantes que representan diferentes comportamientos de compactación.
Kawakita (1971)	$\left(\frac{V_o - V}{V_o} \right) = \frac{abP}{1 + bP}$	V_o y V representan el volumen inicial y final del compacto y a, b son constantes.

En todos los casos P representa la presión normal ejercida.

Para resultar de utilidad, un modelo debería aplicarse para todos los materiales que siguen un mecanismo de compactación similar y la respuesta de un material conforme a la presión aplicada debería aportar cuantiosa información acerca de sus propiedades.

Por lo que se refiere a los mecanismos de compactación, existe un consenso general al considerar que durante una etapa inicial se produce una reorganización de las partículas y un empaquetamiento del lecho.

En dicha etapa, se produce un deslizamiento de las partículas y las propiedades de flujo del material en estudio tienen una especial relevancia.

Al producirse un aumento de la presión de consolidación el deslizamiento vendrá seguido de una fase de fragmentación de las partículas primarias, si presentan un comportamiento frágil. Los fragmentos producidos en dichas rupturas pueden recubrir los huecos vacantes contribuyendo a una reducción en el volumen relativo del compacto.

En la Figura 5.1, se muestra un infográfico que relaciona los fenómenos implicados en la compactación en función de la evolución del parámetro h/D (relación altura/diámetro del compacto formado) a medida que aumenta la presión de compactación aplicada.

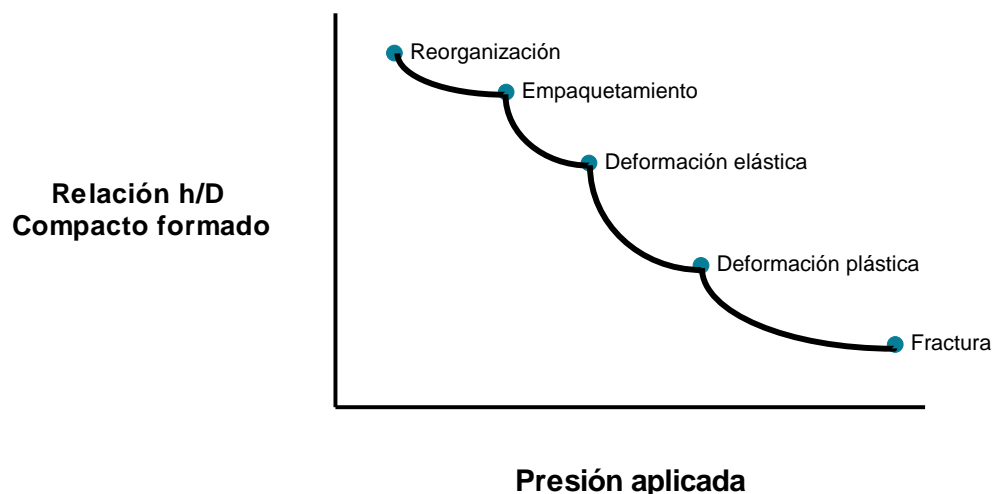


Figura 5.1. Fenómenos asociados con la compactación a medida que aumenta la presión aplicada y disminuye la relación h/D .

La dureza de las partículas primarias es función de su tamaño, de su morfología y de algunas propiedades físicas más complejas, y aumenta a medida que nos acercamos a la zona de transición de comportamiento frágil a dúctil llegando a producirse una compactación mediante deformación plástica (Poquillón, 2002).

En esta etapa se produce flujo plástico, y la etapa final puede considerarse asimilable a un proceso de flujo elástico. Si se compara con la variación de la porosidad en términos de magnitud, dicha etapa es menor sobre todo para materiales duros, y las propiedades del material compactado se asemejan más a las de un sólido.

Para materiales blandos, como productos farmacéuticos o materiales orgánicos que presenten un bajo módulo de Young, la elasticidad se hace significativa a presiones elevadas.

Dicho esto, se torna complicada la idea de encontrar una ecuación que ajuste los datos a la perfección teniendo en cuenta los distintos mecanismos.

Con el fin de obtener una buena interpretación del comportamiento bajo compresión uniaxial resulta fundamental el tener bien caracterizados previamente los materiales a estudio, puesto que esto nos permitirá ir hacia atrás en la elucidación y atribuir razones a los datos experimentales obtenidos.

En la Figura 5.2 se muestran los valores obtenidos en este trabajo para el índice de compactación en un rango bajo de presiones (orden de 10^3 Pa) para los 3 carbonatos estudiados.

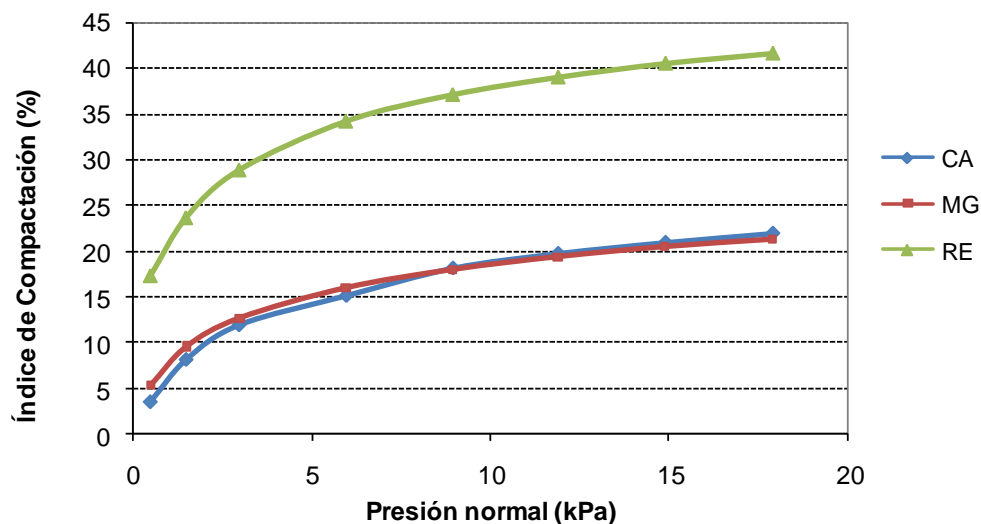


Figura 5.2. Valores obtenidos en compactación a baja presión normal (kPa), coincidiendo con la fase de reorganización de las partículas.

El resultado de este ensayo induce a pensar que el material RE presenta un índice de compactación más elevado. Nótese también la similitud de comportamiento observado para los 3 carbonatos.

Este rango de presiones se asocia con la etapa de reorganización de las partículas y los resultados pueden estar influenciados, tanto por el tamaño, como por la morfología de las partículas de RE.

La gran mayoría de los trabajos de simulación encontrados en la literatura científica sobre compactación son llevados a cabo con partículas esféricas (Ej. pentacarbonil-hierro) dado que su geometría simplifica mucho las consideraciones físicas a tener en cuenta (Zavaliangos, 2003)

Los paquetes informáticos comerciales de cálculo de elementos finitos (FEM) y de elementos discretos (DEM), permiten abordar el estudio sobre los efectos de fricción con el molde y ofrecen la posibilidad de calcular propiedades microscópicas como los efectos plásticos entre los contactos. Dicha simulación se complica de forma significativa cuando la forma de las partículas no es esférica (Khoei, 2008).

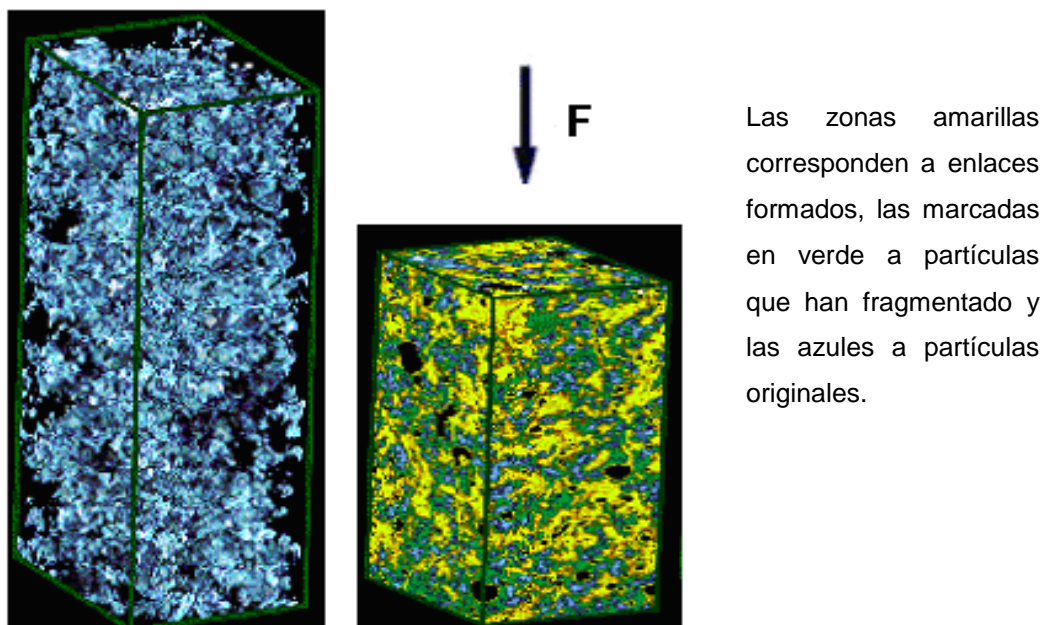


Figura 5.3. Simulación de compactación de un material pulverizado de partículas laminares.

Fuente: M.Goodson, M.Kraft, S. Forest, J. Bridgewater. Department of Chemical Engineering,
University of Cambridge, UK.

Un factor que es necesario mencionar cuando se emprende el estudio de compactación uniaxial de materiales son los efectos de fricción producidos en el interior del molde pues generarán perfiles o gradientes de densidad distribuidos en su interior lo que provocará que existan zonas del compacto formado que presenten más fragilidad.

A continuación en la Figura 5.4 se representan las distribuciones de densidad obtenidas por B.J. Briscoe en sus ensayos con alúmina compactada con distintos moldes empleando lubricación y sin su utilización (Briscoe, 1998).

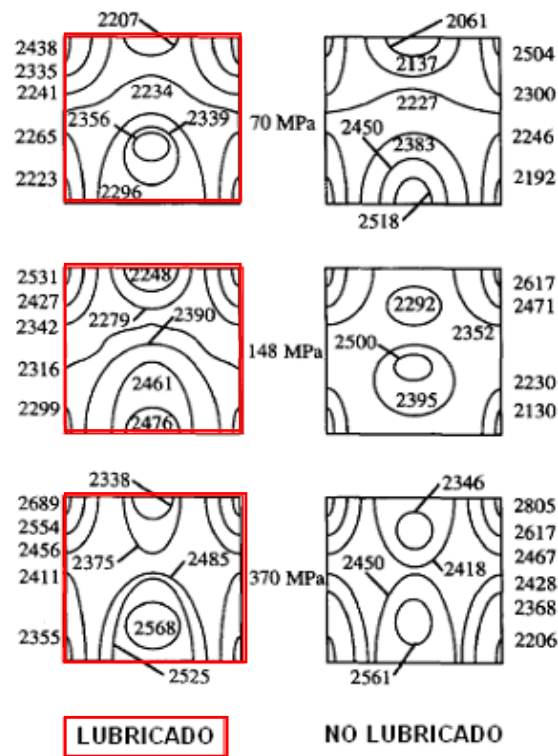


Figura 5.4. Distribuciones de densidad mediante empleo de lubricación y sin lubricación.

Fuente: Briscoe (1998)

Los resultados exponen claramente los incrementos de las variaciones de densidad en ausencia de lubricación del molde y este efecto se ve más resaltado cuando la presión de consolidación se incrementa notablemente.

Algunos de los primeros ensayos llevados a cabo en esta tesis han sido realizados sin lubricación y se han obtenido compactos con un efecto de laminación importante. Este fenómeno se atribuye precisamente a los perfiles de densidad y presión generados durante el proceso de densificación.

5.3 DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para llevar a cabo los experimentos de compresión con los 3 diferentes carbonatos se utilizó una prensa universal de ensayos modelo MEM-103/5 del fabricante SUZPECAR (máxima capacidad de carga 5 Tm).



Figura 5.5. Dispositivo de ensayos de compresión uniaxial compuesto por prensa, medidor de fuerza, transductor de desplazamiento y sistema informático acoplado.

El rango de presiones utilizado en el desarrollo experimental comprende desde el orden de los kPa hasta 509 MPa (N/mm^2).

Como molde, se empleó un dispositivo cilíndrico de 3 piezas cuya representación puede verse en la Figura 5.6 y construido en acero INOX endurecido. Antes del llenado de cada muestra, el molde fue lubricado con una fina capa de estearato de magnesio para minimizar los efectos de fricción.

Los datos fuerza-desplazamiento se registran y se transfieren a un PC mediante la oportuna conversión de las señales emitidas por un transductor de fuerza a través de un software y, el movimiento del pistón superior de la prensa

se midió utilizando un transductor de desplazamiento. Un programa informático permite visualizar, registrar y evaluar los resultados obtenidos.

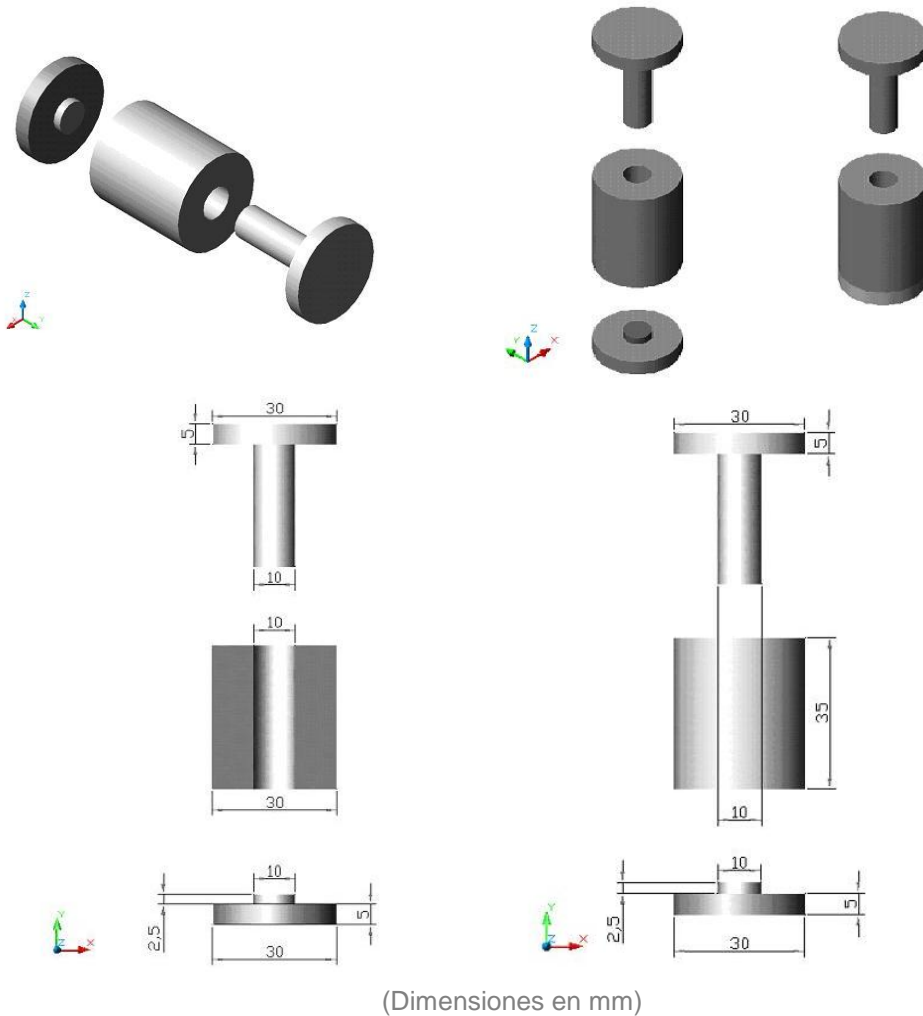


Figura 5.6. Imágenes del sistema de molde utilizado para confeccionar las probetas cilíndricas.

La masa, expresada en gramos, fue calculada teniendo en cuenta la densidad aparente de manera que siempre se mantuvo constante el volumen inicial de material pulverizado en el molde en cada caso, con el fin de poder hacer estimaciones comparativas entre los 3 carbonatos. El método empleado para el llenado del molde fue manual ayudando la operación mediante una espátula especial.

El plato móvil superior de la prensa se hizo descender con el fin de realizar la compresión de los 3 carbonatos hasta alcanzar la presión seleccionada en cada serie a una velocidad constante de 5 mm/min.

Al alcanzarse la presión límite, se forzó a la prensa a realizar el movimiento en sentido inverso a una velocidad de plato de 2 mm/min con el fin de registrar la elasticidad y recuperación del material.

En los datos obtenidos a presiones elevadas se realizó una pequeña corrección de acuerdo con la elasticidad del molde metálico empleado. Para ello, se utilizó el método de sustracción que permite corregir los efectos elásticos combinados en el proceso de compresión uniaxial, debidos al propio molde y debidos a la elasticidad del material pulverizado (Matsumoto, 1986).

Una vez que los compactos fueron expulsados del molde se calcularon y registraron tanto la masa como sus dimensiones (L) teniendo en cuenta la siguiente ecuación:

$$L = L_{\text{FINAL}} + Z_{\text{CARGA}} - Z_{\text{DESCARGA}} \quad (\text{E5.1})$$

L_{FINAL} representa la altura del compacto formado medida una vez es expulsado del molde, Z_{CARGA} viene expresada por la posición del plato superior de la prensa durante la compresión y Z_{DESCARGA} se corresponde con la posición del plato durante el proceso de decompresión.

Los valores de elasticidad encontrados para los compactos obtenidos se encuentran entre 1,5 y 3 % respectivamente, y la desviación estándar máxima encontrada fue de 0,65%.

Cada compacto se fabricó por triplicado para cada valor de presión máxima y gracias al uso del lubricante no se observaron fenómenos de laminación, circunstancia sin duda favorecida por la baja velocidad de procesado (“quasi-estática”).

En la Figura 5.7, puede apreciarse un perfil típico de una curva fuerza-desplazamiento obtenida en un ensayo de este tipo. En una primera etapa se realiza el registro de la evolución de la fuerza ejercida a una velocidad determinada y posteriormente se realiza la medida de la correspondiente fase de recuperación del material.

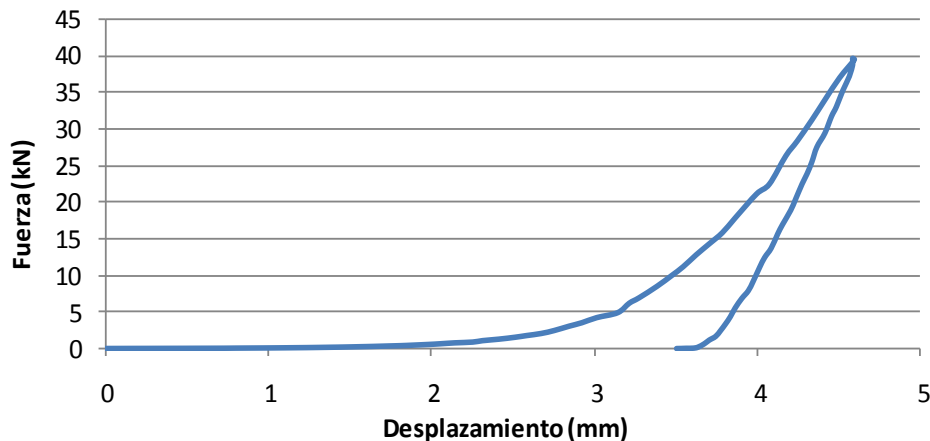


Figura 5.7. Perfil típico fuerza-desplazamiento obtenido durante un ciclo de compresión.

El trabajo realizado en el ciclo de compresión se calcula por integración de la curva fuerza desplazamiento ($W = \vec{f} \times \vec{d}$). Después de varios ciclos realizados, el trabajo es constante y este valor se asume como el trabajo empleado para producir una deformación elástica durante la compactación y representa un indicador de la elasticidad del material (Wu, 2005).

Con independencia del mecanismo implicado en la compactación de un material determinado y sin atender a la naturaleza de las fuerzas de adhesión que coexisten entre las partículas que lo componen, la actuación de una presión uniaxial se traduce indefectiblemente en una disminución del volumen aparente y, por lo tanto, en un aumento de su densidad relativa y una disminución en la porosidad.

Tal y como puede apreciarse en la Figura 5.8, la reducción en el volumen aparente más acusada se observa cuando se trabaja con el material RE (caliza de origen marino).

Este hecho se atribuye a su morfología (laminar) que, seguramente, contribuye en la acusada tendencia de los resultados observados y que concuerdan con los obtenidos para compresión a baja presión en el cálculo del índice de compactación.

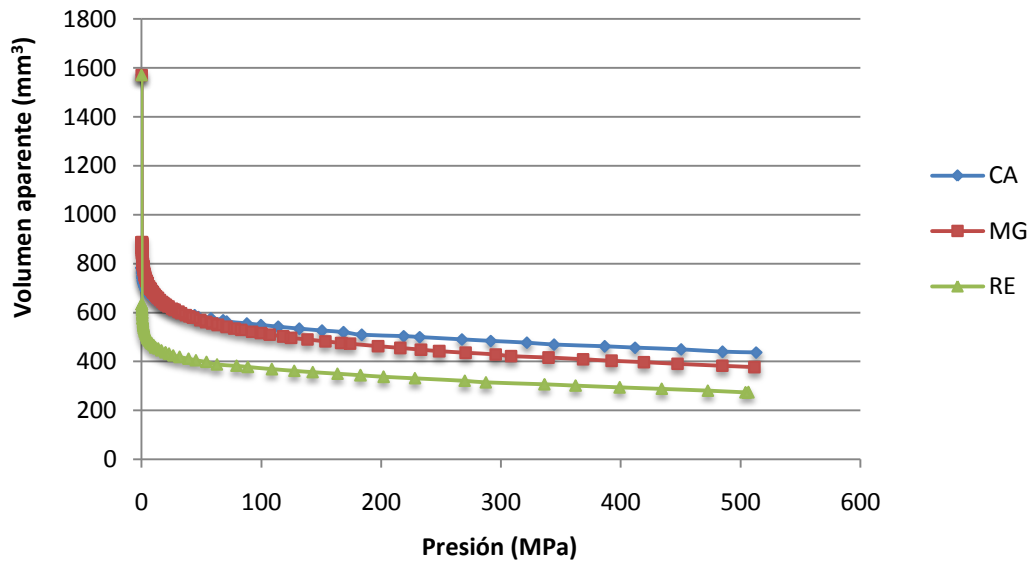


Figura 5.8. Evolución del volumen aparente con la presión durante la compactación para CA, MG, RE.

La dependencia de la porosidad con la presión cuando los carbonatos pulverizados son sometidos a compresión uniaxial es de naturaleza exponencial (Kunin, 1967).

Como puede apreciarse en la Figura 5.9 la mayor tasa de reducción en la porosidad aparente se produce en el material CA.

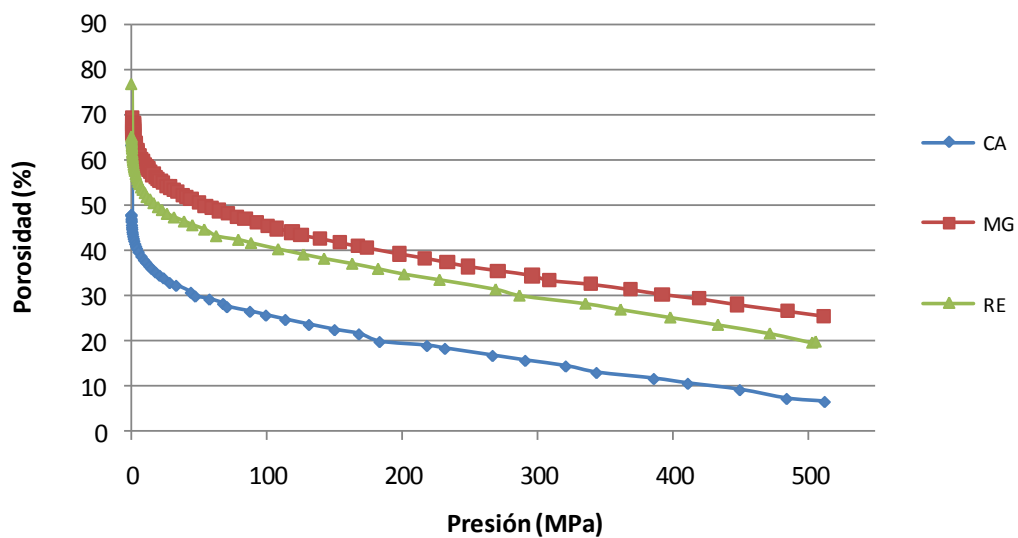


Figura 5.9. Evolución de la porosidad frente a la presión durante la compactación desde 0 hasta 509 MPa.

Esto concuerda con lo esperado también para los valores de densidad relativa observados, Figura.5.10, donde los mayores índices se recogen en el material calizo CA.

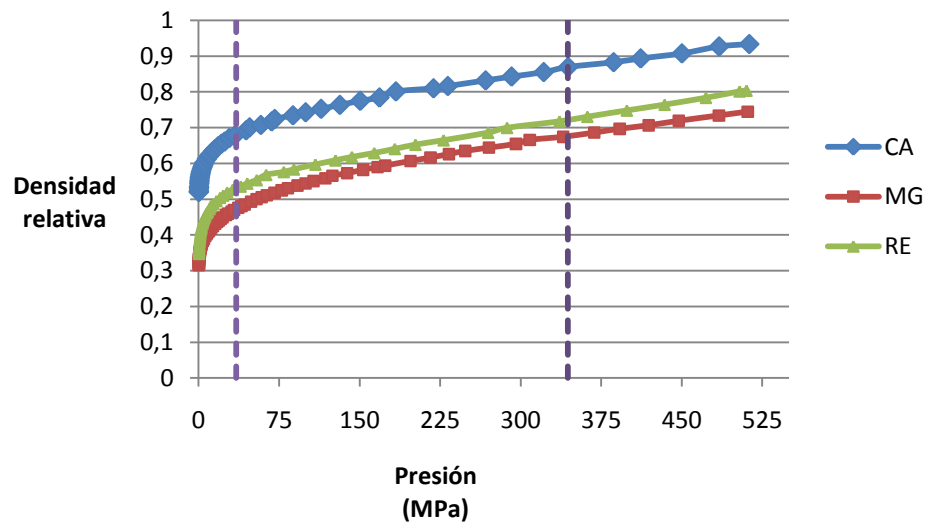


Figura 5.10. Evolución de la densidad relativa del compacto con la presión de compactación aplicada.

Los valores de la densidad relativa se han calculado como el cociente entre la densidad aparente del compacto para cada valor de presión y el valor de la densidad real (medida con picnómetro) de cada material.

El diagrama de compactación (Fig.5.10) puede dividirse en 3 regiones a la vista de las curvas (Shapiro, 1995).

La primera región se atribuye al reordenamiento y se corresponde con una zona de rápido incremento de los valores de la densidad a medida que aumenta la presión. En los carbonatos estudiados esta zona se sitúa por debajo de los 35 MPa. La segunda región, aparentemente lineal, se corresponde con la deformación plástica y/o la fragmentación. En la tercera región, por encima de los 340 MPa, se observa un cambio en el nivel de densidad a medida que aumenta la presión, hecho atribuido a que cuando el compacto es suficientemente denso, ofrece mayor dificultad alcanzar valores

de densidad más elevados. Estas tres regiones observadas resultan consistentes con los mecanismos de compactación descritos previamente.

En la Figura 5.11 puede verse una representación de la deformación experimentada frente a la tensión de compresión aplicada para los tres materiales estudiados e insertados en la figura.

Se pueden distinguir, de igual modo, los distintos mecanismos que tienen lugar durante el proceso de densificación.

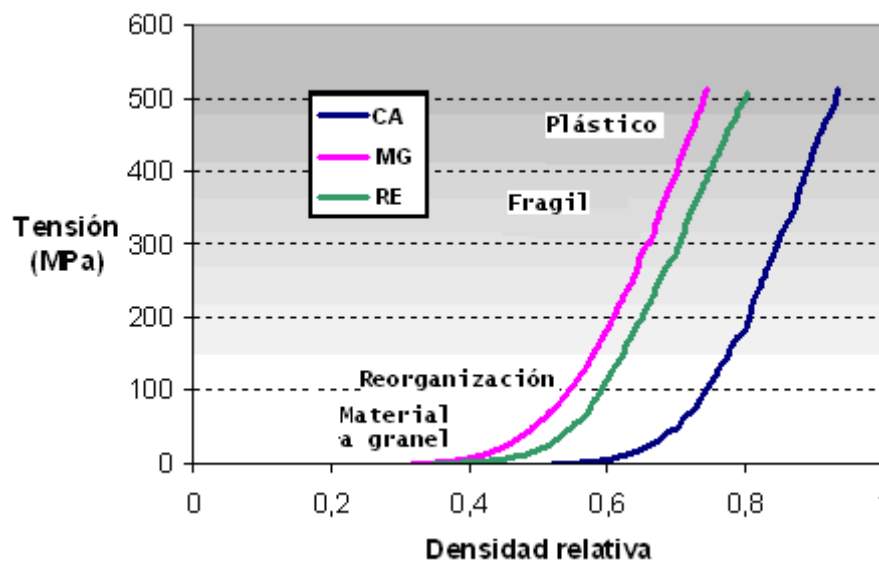


Figura 5.11. Mecanismos que tienen lugar durante el proceso de densificación para los carbonatos empleados.

5.4 FACTOR DE COMPRESIBILIDAD

La compresibilidad se define como la tendencia de un material pulverizado a experimentar una reducción de su volumen causada por la aplicación de una presión.

Existe una relación empírica, desarrollada por Johanson, que relaciona la densidad aparente con la aplicación de presión. Esta expresión, sobre todo a presiones elevadas, proporciona mucha información de cara a la operación de prensas de rodillos de compactación (Johanson, 1965).

$$\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right) = \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^k \quad (\text{E.5.2})$$

El factor de compresibilidad K es un parámetro que puede obtenerse analíticamente a partir de la representación gráfica de la siguiente expresión:

$$\ln \frac{\sigma}{\sigma_0} = k \ln \frac{\rho}{\rho_0} \quad (\text{E.5.3})$$

Dicho factor representa la pendiente de la recta, en base logarítmica, que relaciona las variaciones de densidad en el compacto con las variaciones de presión, siendo σ_0 y ρ_0 , la presión inicial y la densidad aparente inicial respectivamente.

En la Figura 5.12 puede realizarse un ajuste lineal y determinar de este modo el valor de K (pendiente) para cada material.

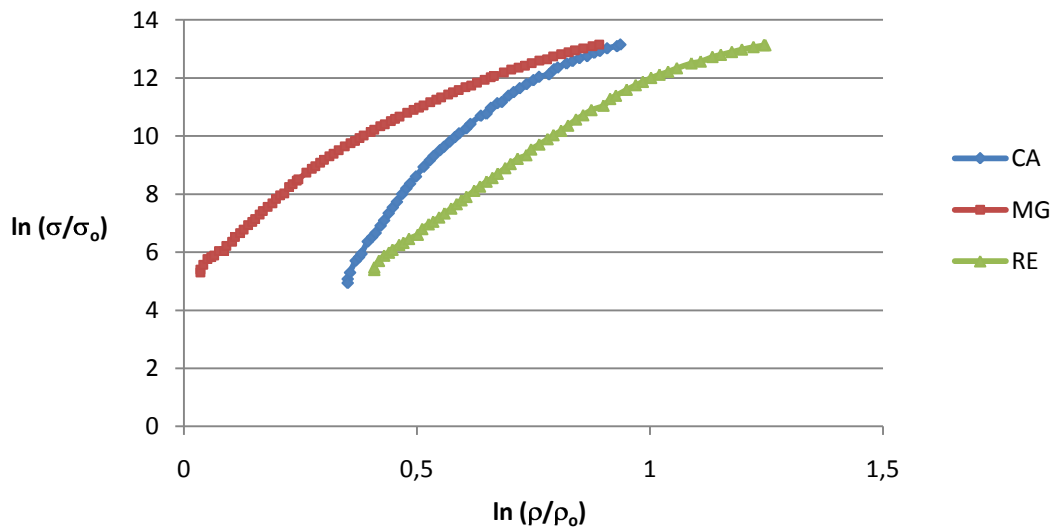


Figura 5.12. Factor de compresibilidad para los materiales CA, MG, RE.

De acuerdo con los valores esperados, el material CA será el de mayor compresibilidad, seguido de RE y por último MG con peores propiedades de compactación.

Los valores obtenidos experimentalmente se muestran en la Tabla 5.2, así como el correspondiente valor del parámetro correlación del ajuste lineal.

Dicho ajuste resulta menos preciso en las zonas de presiones elevadas y de presiones muy bajas.

Tabla 5.2. Valores obtenidos para K y precisión del ajuste lineal.

Material	K	R^2 (ajuste lineal)
CA	$13,758 \pm 0,451$	0,95
MG	$9,192 \pm 0,260$	0,96
RE	$9,609 \pm 0,203$	0,98

5.5 MODELOS TEÓRICOS DE COMPACTACIÓN

5.5.1 MODELO DE HECKEL

La ecuación de este modelo asume que el material pulverizado a estudiar sigue una cinética de primer orden, siendo los poros entre las partículas los reactivos y la densificación del lecho de material pulverizado los productos.

$$\ln\left(\frac{1}{1-\rho_r}\right) = k_2 P + A \quad (\text{E.5.4})$$

El valor de ρ_r representa la densidad relativa del compacto formado a una presión de consolidación normal P (Heckel, 1961).

Dado que, se puede expresar la porosidad como:

$$\mathcal{E} = \left[\frac{\rho_{real} - \rho_{aparente}}{\rho_{real}} \right] \cdot 100 \quad (\text{E.5.5})$$

La expresión del modelo puede sustituirse por la siguiente, en función de la porosidad:

$$\ln\left(\frac{1}{\mathcal{E}}\right) = k_2 P + A \quad (\text{E.5.6})$$

La constante K_2 (MPa^{-1}) es un indicador del comportamiento plástico de cada material. Dicha constante expresa la pendiente del tramo recto de la representación gráfica del modelo.

Cuanto mayor sea su valor, mayor será la plasticidad del material. Por su parte, la constante A está relacionada con la reordenación de las partículas antes de la deformación y la unión de partículas discretas.

La correcta interpretación del modelo de Heckel permite obtener una idea del mecanismo de enlace que sigue cada material durante la compactación.

A continuación en la Figura 5.13 se pueden visualizar los datos obtenidos para cada carbonato (CA, MG, RE) en los experimentos llevados a cabo:

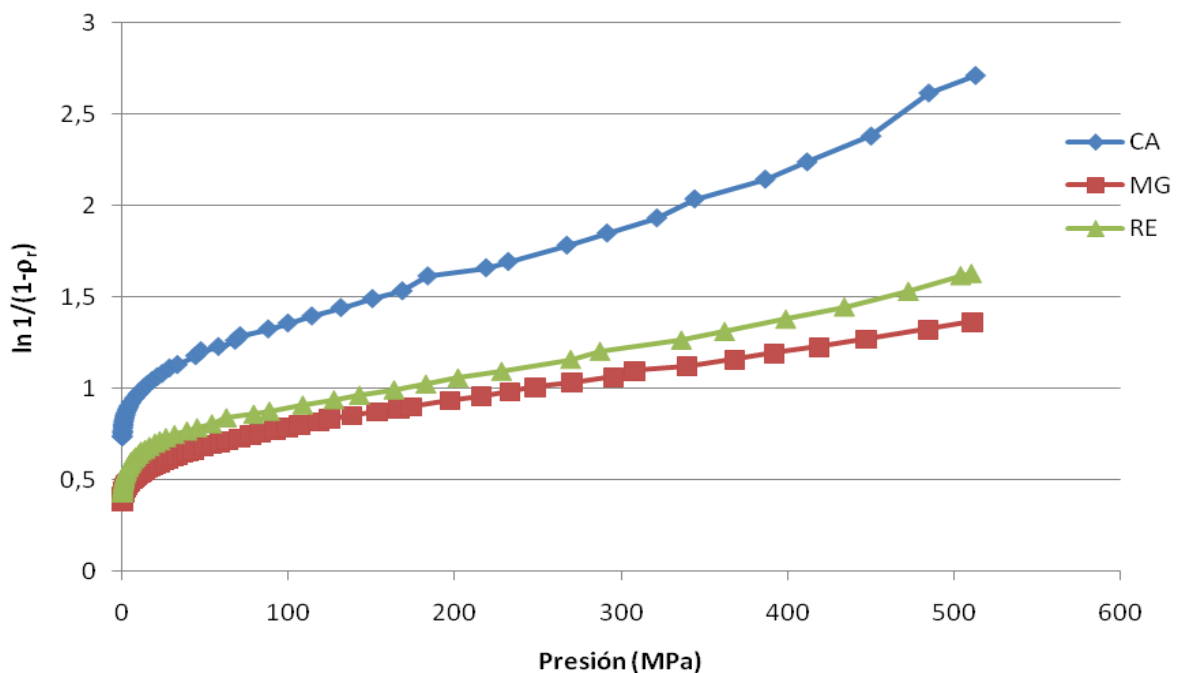


Figura 5.13. Representación de los datos obtenidos experimentalmente conforme al modelo de Heckel para los 3 materiales CA, MG, RE.

En la Tabla 5.3 se muestran los valores de las constantes K_2 y A obtenidos en cada caso:

Tabla 5.3. Valores de K_2 y A obtenidos para cada carbonato estudiado.

Material	K_2	A
CA	0,0027	1,080
MG	0,0014	0,646
RE	0,0017	0,730

La presión media de deformación P_y , es un parámetro asociado con la compactación y se obtiene como el inverso de la pendiente del tramo recto en la representación del modelo de Heckel (Roberts, 1987).

Existen desviaciones de los datos experimentales a presiones bajas y altas debido al fenómeno de reorganización de las partículas y al proceso de endurecimiento en la región de deformación plástica.

A continuación, en la Tabla 5.4, se muestran los valores de P_y obtenidos para cada carbonato:

Tabla 5.4. Valores obtenidos para el parámetro P_y

Material	P_y (MPa)
CA	366,57
MG	698,32
RE	621,12

Los valores de P_y obtenidos son propios de compactos de dureza elevada y de comportamiento frágil.

Heckel encontró, en sus investigaciones con polvos metálicos ultrafinos, que el valor de la presión media de deformación se incrementa considerablemente por la presencia de capas de óxidos metálicos. Este hecho, puede tener relación con el valor razonablemente elevado encontrado para el parámetro P_y en el caso del material MG, puesto que en la composición química de este material existe una presencia importante de MgO.

Otro parámetro que puede obtenerse en el análisis del modelo de Heckel es el “límite de elasticidad” (σ_o), que representa la tensión a la cual un material se deforma de modo permanente debido al esfuerzo aplicado al sobrepasar la zona de resistencia.

$$\sigma_o = \frac{1}{3}k_2 \quad (\text{E.5.7})$$

En la Tabla 5.5 se muestran los valores obtenidos para cada carbonato en la determinación del límite de elasticidad:

Tabla 5.5. Valores obtenidos para el límite de elasticidad para cada material.

Material	σ_o (MPa)
CA	122,19
MG	232,77
RE	207,04

Los valores obtenidos para las presiones medias de deformación y el límite elástico tienen buena concordancia con los valores obtenidos en la literatura para estos materiales.

5.5.2 MODELO DE KAWAKITA

La ecuación de Kawakita (1971), descrita a continuación, expresa la relación entre el grado de reducción de volumen en la columna de material pulverizado sometida a compactación y la presión aplicada:

$$\frac{P}{C} = \frac{abP}{1+abP} = \frac{P}{a} + \frac{1}{ab} \quad (\text{E.5.8})$$

El parámetro C representa el grado de reducción de volumen mencionado y que puede obtenerse mediante la siguiente expresión:

$$C = \frac{V_o - V}{V_o} \quad (\text{E.5.9})$$

Tanto a como b son constantes propias de cada material cuya interpretación se describe más adelante (Kawakita, 1971).

La base teórica de la ecuación de Kawakita es que las partículas sometidas a una carga compresiva confinadas en un espacio determinado se consideran como un sistema en equilibrio en todas y cada una de las etapas de la compresión, por lo cual, el producto del término de presión por el término de volumen es una constante.

En la figura 5.14 se representa el parámetro C obtenido para cada carbonato y su evolución a medida que aumente la presión de consolidación. Dicho parámetro expresa el grado de compresión asociado a la reducción de volumen que experimenta el material durante el proceso de compresión.

Posteriormente, en la figura 5.15 se representa la linealización proporcionada por la ecuación de Kawakita representando P/C frente a la presión de consolidación para cada carbonato.

Las líneas discontinuas corresponden al ajuste lineal con los datos de acuerdo con un modelo de regresión simple.

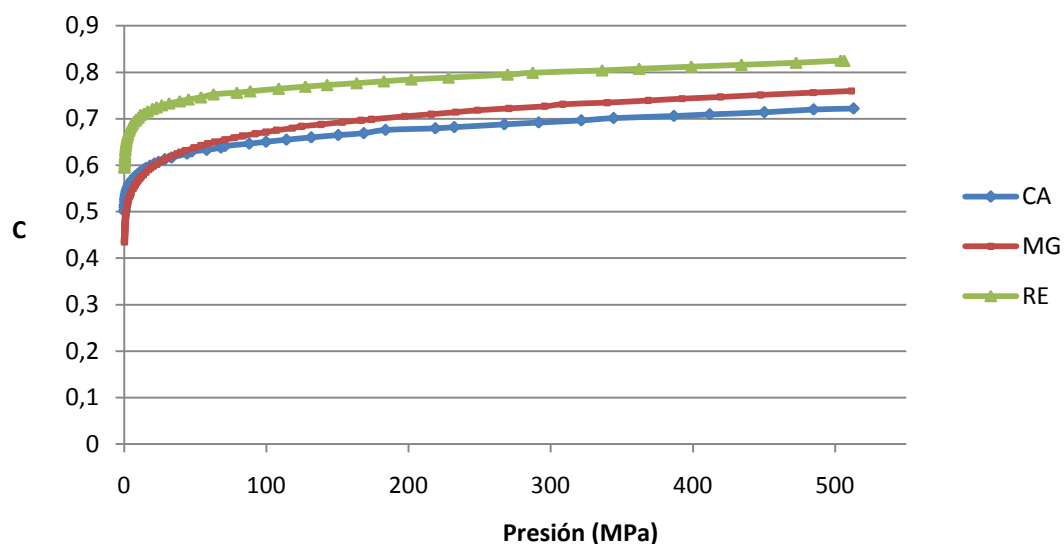


Figura 5.14. Parámetro C (grado de compresión) frente a la presión aplicada.

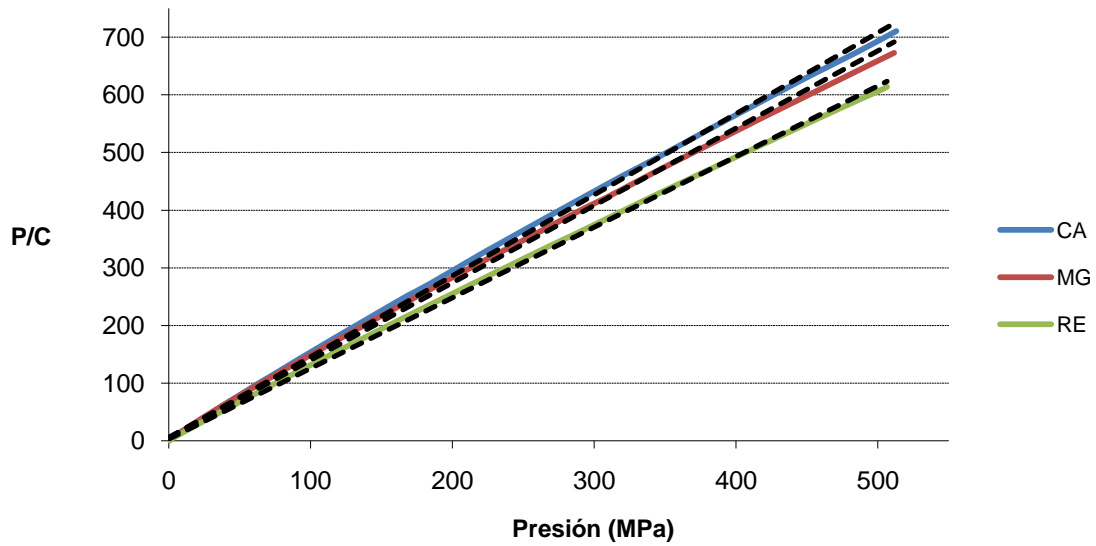


Figura 5.15. Rectas obtenidas en la linealización llevada a cabo mediante el modelo de Kawakita.

El valor de la constante a , es un indicador de la reducción total de volumen experimentada en el lecho de material pulverizado, y la constante b está relacionada inversamente con el valor del límite de elasticidad para las partículas.

En el caso de materiales frágiles, este parámetro estará controlado por un efecto combinado por la deformación experimentada y el proceso de abrasión-reordenamiento que tiene lugar.

En la Tabla 5.6 se exponen los valores obtenidos experimentalmente para los parámetros a , $1/b$ y el correspondiente valor del coeficiente de correlación lineal para cada carbonato ensayado.

Tabla 5.6. Valores obtenidos para los parámetros a y $1/b$ para cada material.

Material	a	$1/b$	R^2 (Ajuste lineal)
CA	0,679	3,514	0,9992
MG	0,711	4,789	0,9988
RE	0,786	1,630	0,9995

De acuerdo con los resultados obtenidos se observa: para la constante a , el material que ha presentado mayor compresibilidad es el RE seguido de MG y CA.

Los valores más altos de b^{-1} se asocian con menores valores del grado de reducción de volumen (C). Existe además una dependencia de b^{-1} con la capacidad de deformación (menor b^{-1} , mayor capacidad de deformación)

5.5.3 MODELO DE COOPER-EATON

La ecuación desarrollada por Cooper y Eaton (1962) considera que el fenómeno de compactación tiene lugar en dos etapas:

$$\left(\frac{\frac{1}{D_0} - \frac{1}{D}}{\frac{1}{D_0} - 1} \right) = C_1 \cdot \exp^{-K_3/P} + C_2 \cdot \exp^{-K_4/P} \quad (\text{E.5.10})$$

Las constantes C_1 y C_2 son constantes adimensionales que describen el máximo grado de densificación que puede alcanzarse al llenarse huecos del mismo tamaño (C_1) y de menor tamaño (C_2) que las partículas sometidas a compactación. Por su parte, D_0 , expresa la densidad relativa inicial y D la densidad relativa a una presión P .

Las presiones con mayor grado de probabilidad a las que se alcanza cada respectivo grado de densificación están descritas por las constantes K_3 y K_4 .

La relación entre $\ln \chi$, siendo $\chi = \left[\frac{\frac{1}{D_0} - \frac{1}{D}}{\frac{1}{D_0} - 1} \right]$ y la inversa de la presión de trabajo

$(1/P)$ da lugar a una familia de curvas como se muestra en la Figura 5.16 y que explica el comportamiento de los 3 carbonatos.

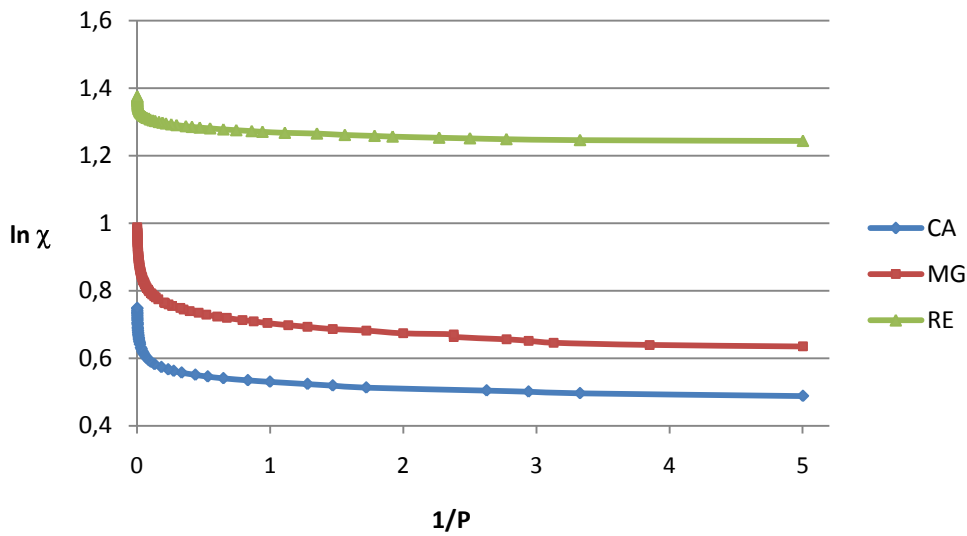


Figura 5.16. Representación de $\ln \chi$ frente a $1/P$ según el modelo de Cooper-Eaton.

Para comprobar si los datos siguen una tendencia que responde a una exponencial decreciente se realizó un ajuste no lineal. Como puede observarse aparecen 2 tramos perfectamente diferenciados en las representaciones descriptivas de la figura 5.17.

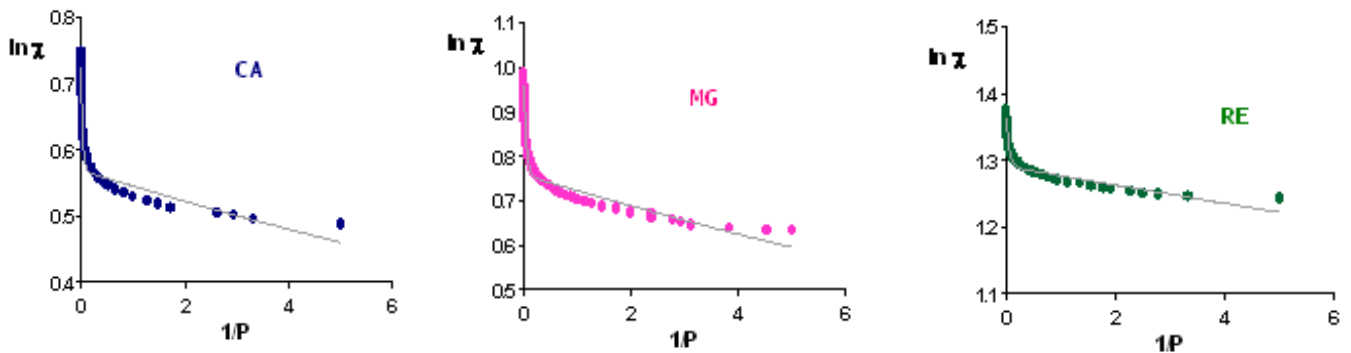


Figura 5.17. Resultados obtenidos para el ajuste no lineal de los materiales CA, MG y RE.

El proceso de llenado de los poros de mayor tamaño tiene lugar como resultado el deslizamiento entre las partículas, lo que debe requerir deformación elástica e incluso leves fracturas o flujo plástico. Sin embargo, para el llenado de los poros de menor tamaño es necesario que coexista flujo plástico o fragmentación a nivel microscópico de las partículas.

Los parámetros obtenidos para el modelo, así como el coeficiente de correlación del ajuste no lineal, se encuentran representados en la Tabla 5.7.

Tabla 5.7. Valores obtenidos para los parámetros del modelo de Cooper-Eaton para cada material.

Material	C_1	C_2	K_3	K_4	R^2
CA	0,561	0,165	0,004	32,68	0,97
MG	0,759	0,207	0,05	24,99	0,98
RE	1,292	0,074	0,01	21,90	0,97

5.6 TRABAJO INVOLUCRADO EN LA COMPACTACIÓN: CURVAS FUERZA-DESPLAZAMIENTO

La forma característica de las curvas fuerza-desplazamiento es identificable, en términos de su pendiente, con la capacidad que presenta el material para someterse a deformación plástica y formar compactos de elevada resistencia.

En una curva típica de fuerza desplazamiento registrada durante un experimento de compresión uniaxial modelo, pueden identificarse 3 zonas bien diferenciadas, cada una de ellas con su propio significado físico (Vachon, 1999; Portier, 2002; Chulia, 2007).

El área bajo la sección de la curva representa el trabajo necesario para llevar a cabo la compresión. De este modo, pueden calcularse diferentes energías a partir de los datos obtenidos en los ciclos de compresión como se aprecia en la Figura 5.18.

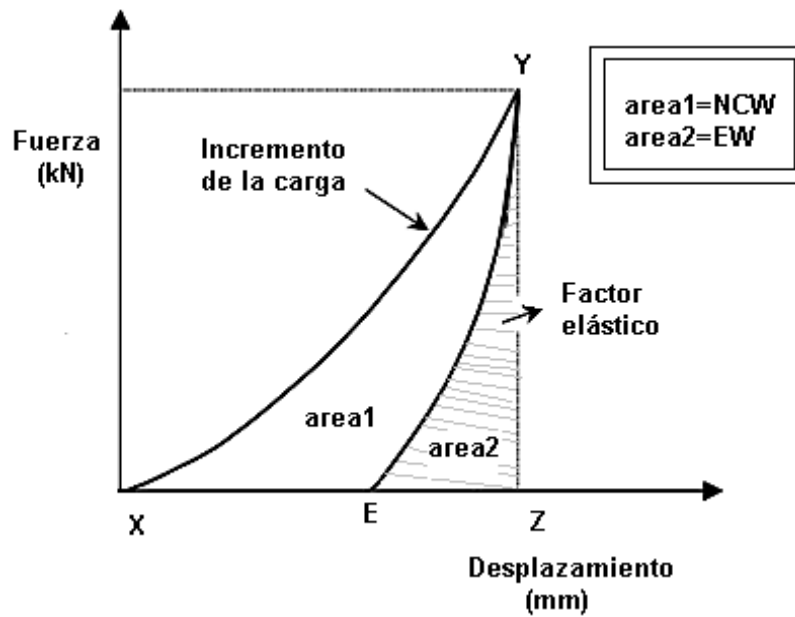


Figura 5.18. Perfil típico de una curva fuerza – desplazamiento donde se representan las diferentes zonas y su significado físico.

El área encerrada en la curva XYE se corresponde con el trabajo neto de compresión realizado (en adelante NCW, expresado en J/g) y refleja el trabajo requerido para compactar el material.

$$NCW = \frac{\text{área XYE (J)}}{\text{masa del compacto (g)}} \quad (\text{E.5.11})$$

Al dividir el valor del área por la masa del compacto pueden obtenerse los valores de la energía por gramo de material.

Estos valores normalizados permiten comparar diferentes materiales y establecer cuál de ellos presenta mejores propiedades en compactación.

En las siguientes representaciones gráficas (Figura 5.19, 5.20, 5.21) pueden observarse los perfiles fuerza-desplazamiento obtenidos para cada carbonato estudiado a diferentes niveles de fuerza de compresión aplicada (5, 10, 20, 30 y 40 kN).

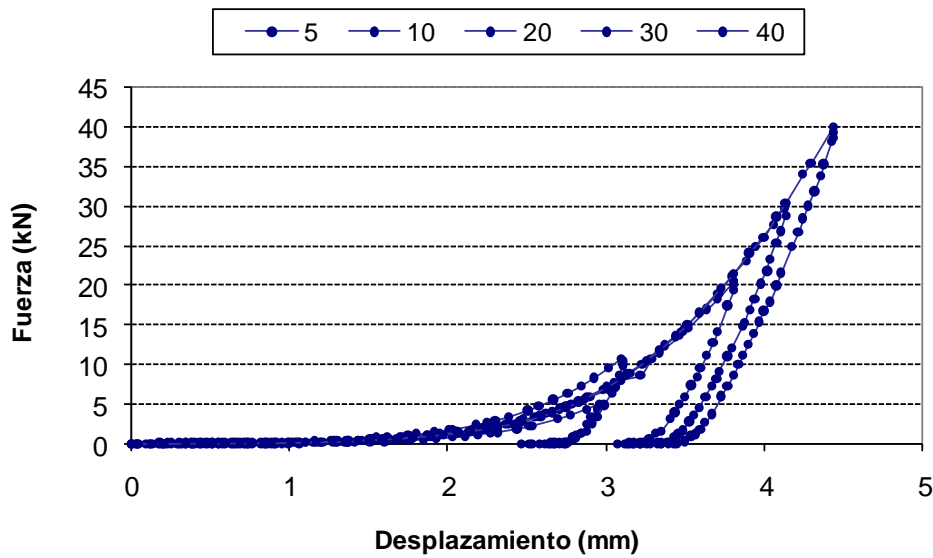


Figura 5.19. Curvas fuerza-desplazamiento obtenidas para el material CA en función de la fuerza máxima aplicada (5, 10, 20, 30 y 40 kN).

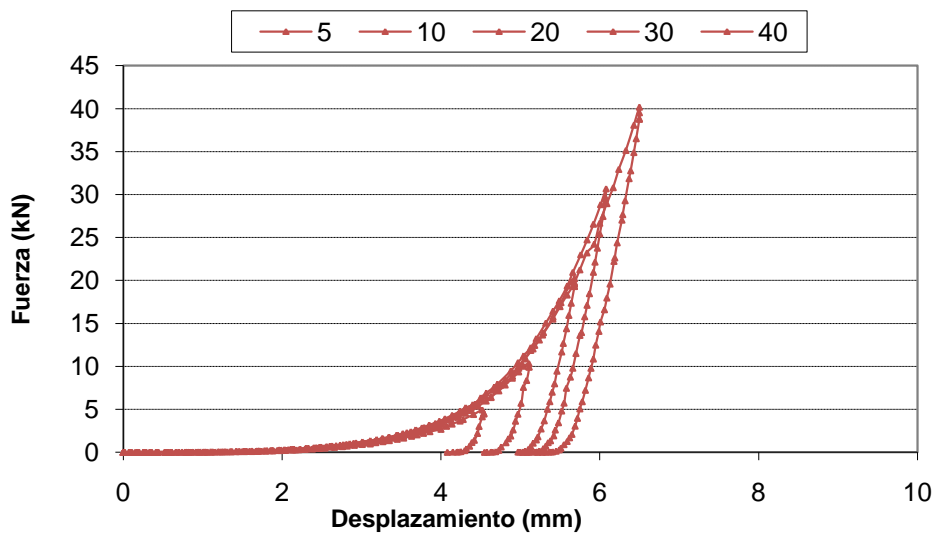


Figura 5.20. Curvas fuerza-desplazamiento obtenidas para el material MG en función de la fuerza máxima aplicada (5, 10, 20, 30 y 40 kN).

De manera ideal las curvas deberían caer dentro una de otra y, todas dentro de la curva correspondiente al mayor valor de presión, como ocurre en el caso del material MG.

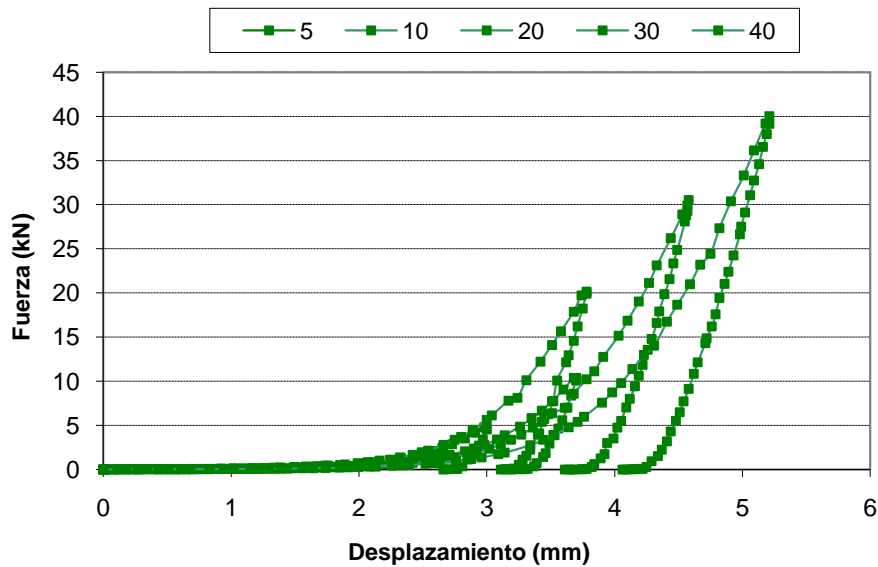


Figura 5.21. Curvas fuerza-desplazamiento obtenidas para el material RE en función de la fuerza máxima aplicada (5, 10, 20, 30 y 40 kN).

Los valores del área bajo las curvas fuerza-desplazamiento fueron calculados con ayuda del programa informático MATLAB (*Mathworks Inc. ®*) en diversos rangos de presión desde 64 hasta 509 MPa.

En el gráfico de barras representado en la Figura 5.22 puede observarse que el material MG necesita mayor trabajo de compresión por gramo y las diferencias medidas entre los distintos carbonatos.

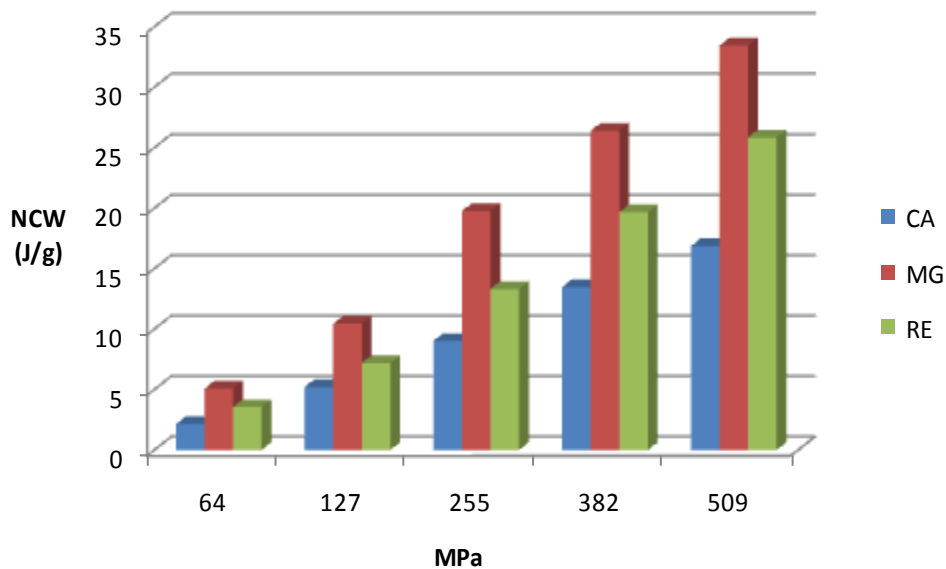


Figura 5.22. Valores obtenidos para el NCW para cada material en función de la presión máxima aplicada.

La figura 5.23 muestra la evolución lineal del parámetro NCW a medida que aumenta la presión de consolidación.

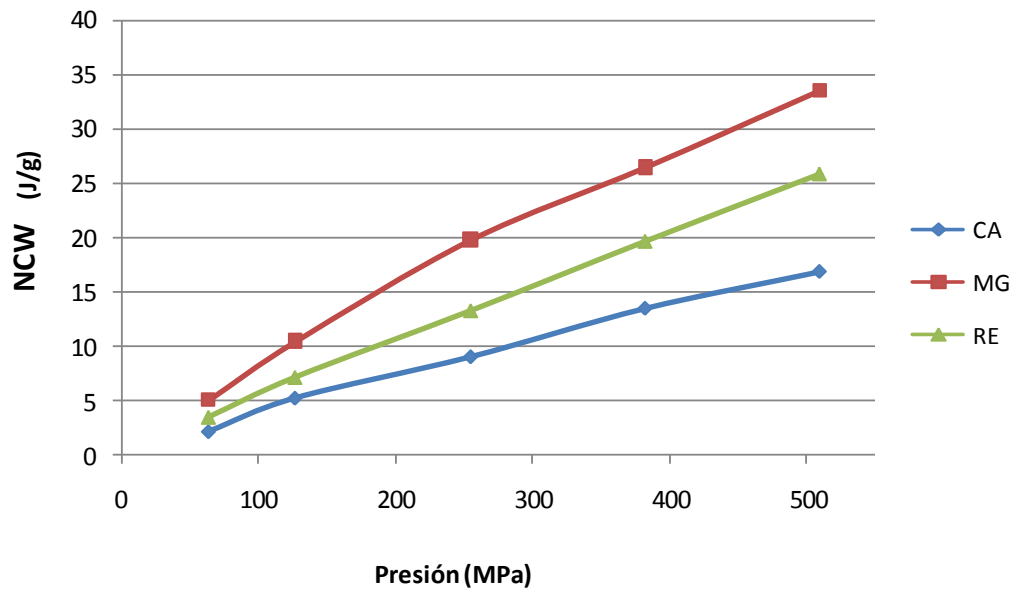


Figura 5.23. Evolución del parámetro NCW con la presión de consolidación.

El área bajo el tramo YZE (Figura 5.18) se corresponde con el trabajo elástico (en adelante EW, expresado en J/g) y representa la energía asociada con la expansión durante el movimiento de cese de la carga aplicada debida a la elasticidad del compacto formado.

$$EW = \frac{\text{área } YZE \text{ (J)}}{\text{masa del compacto (g)}} \quad (\text{E.5.12})$$

A continuación, en la Figura 5.24, puede verse la evolución del trabajo elástico calculado para cada uno de los carbonatos empleados en este estudio.

De acuerdo con los valores obtenidos, el material RE (caliza de origen marino) presenta un comportamiento elástico más acusado.

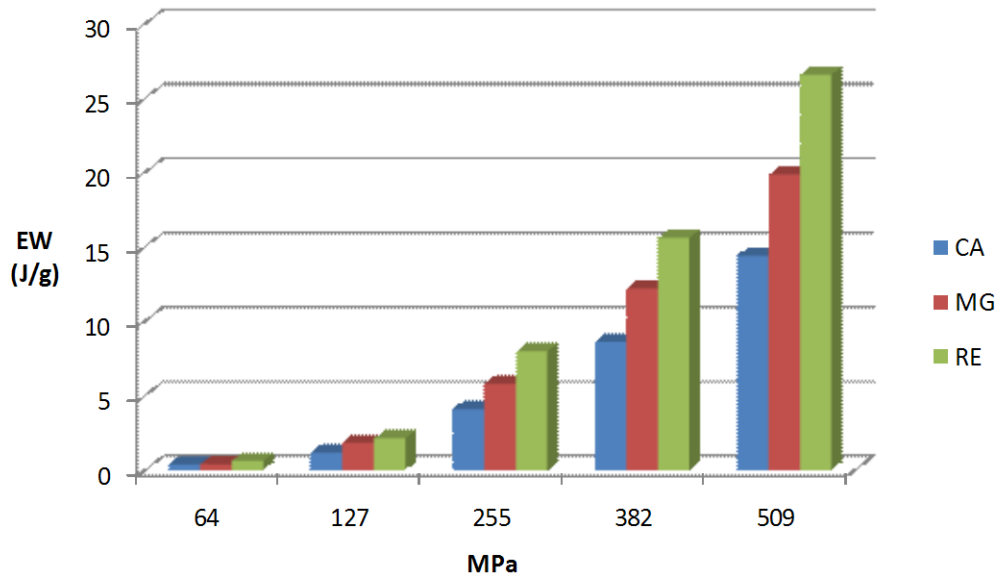


Figura 5.24. Valores obtenidos para el EW para cada material en función de la presión máxima aplicada.

En la Figura 5.25 puede observarse que a medida que aumenta la presión, la componente elástica de cada material aumenta. Esta evidencia es más marcada en el material RE en comparación con los otros dos carbonatos y se atribuye a la morfología de las partículas.

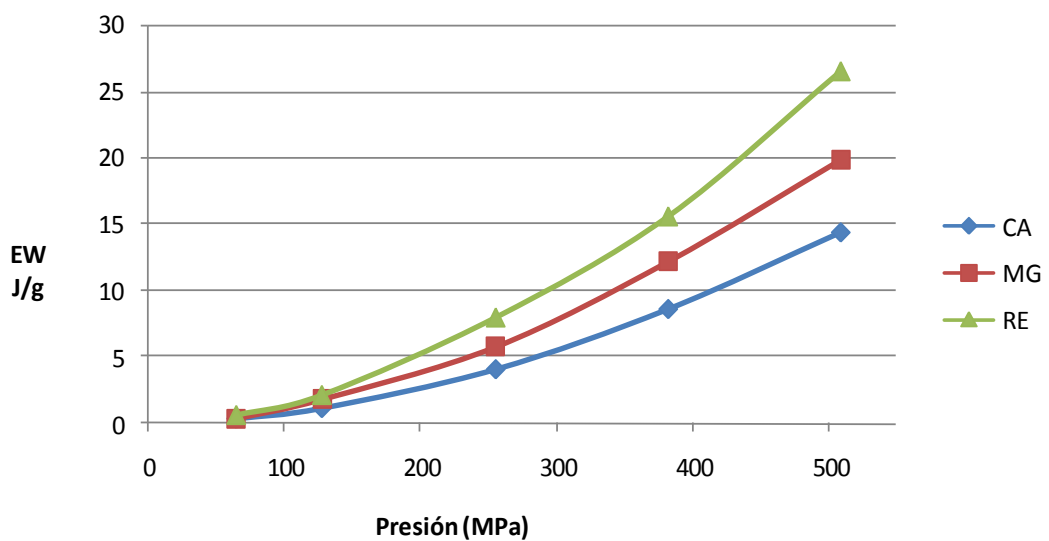


Figura 5.25. Evolución del parámetro EW con la presión de consolidación.

El cociente EW/NCW se estudia con la finalidad de caracterizar el comportamiento de cada material durante la compresión.

Esta relación expresa la distribución de la energía total de compresión entre trabajo elástico y trabajo neto de compresión, indicando la habilidad de cada material para emplear la energía de compactación con un mejor rendimiento.

El citado cociente se representa frente a la presión de consolidación en la Figura 5.26.

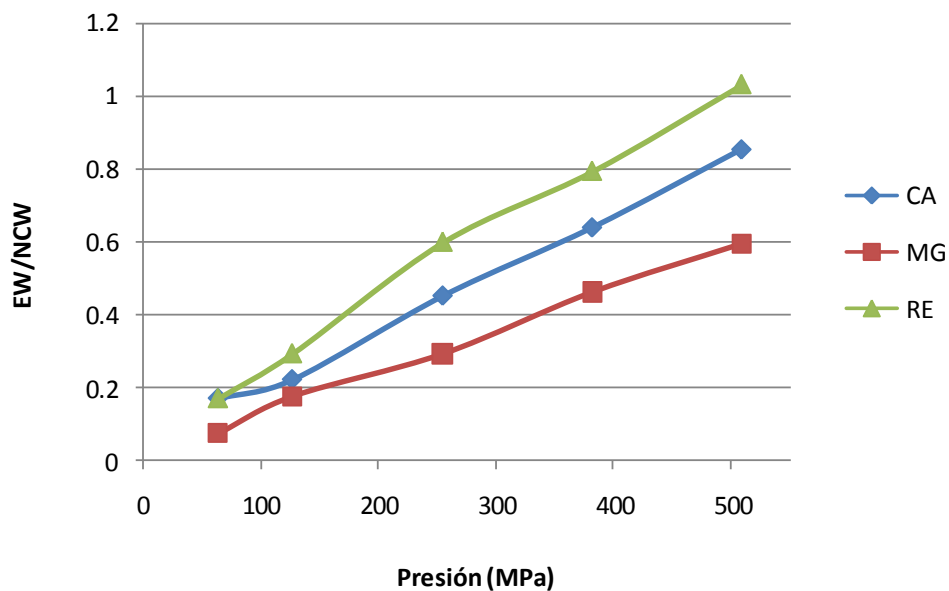


Figura 5.26. Evolución del parámetro EW/NCW con la presión de consolidación.

Se postula que la explicación de valores obtenidos en todas las presiones de trabajo para el material MG, (siempre inferiores a CA y RE), puede tener relación con su mayor superficie específica ($4,3011 \text{ m}^2/\text{g}$), y este factor le permite realizar una distribución de la elasticidad relativa en el compacto formado.

Como puede observarse en la siguiente Figura 5.27 los valores de la densidad relativa para el carbonato MG son inferiores a los correspondientes para los materiales RE y CA.

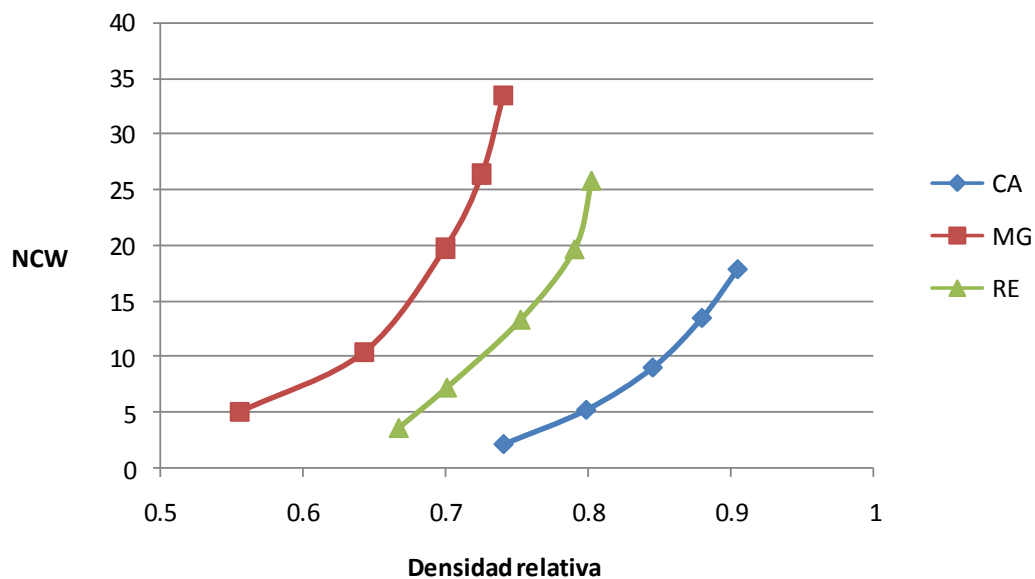


Figura 5.27. Valores obtenidos para el parámetro NCW frente a la densidad relativa para los 3 materiales estudiados.

Conviene añadir que los valores obtenidos para el parámetro NCW a densidades relativas menores son mayores en el caso del material MG, resultando en una peor cohesión del compacto, menor resistencia y mayor cantidad de trabajo de compactación necesario.

A la vista del gráfico y en concordancia con lo explicado anteriormente y observado mediante el análisis de los compactos obtenidos, se puede indicar que el material CA presenta buenas propiedades de compactación seguido del material RE y por último el material MG. Estos resultados se deberían confirmar mediante un estudio de las propiedades mecánicas de los compactos.

5.7 ANÁLISIS DE MEZCLAS BINARIAS

El estudio de mezclas binarias de materiales resulta de especial trascendencia en el ambiente industrial. Muchos de los procesos de compactación y aglomeración llevan implícita la mezcla de varias sustancias con propiedades físicas y mecánicas muy diversas.

El objetivo que se persigue con estas mezclas es mejorar las características del producto compactado final o favorecer sus propiedades de compactación. Para ello se evaluarán los efectos sinérgicos de la adición de cantidades variables de material RE a las mezclas y el impacto derivado de esta adición que persigue complementar las deficiencias en su comportamiento.

Para la preparación de las mezclas, se utilizaron las proporciones indicadas en la siguiente Tabla 5.8 y se prepararon muestras de 500 gramos para cada una de ellas.

Tabla 5.8. Proporción de componentes en las mezclas binarias.

Mezclas	Proporción en peso CA/RE
CA5RE	50:50
CA7RE	70:30
CA9RE	90:10
Mezclas	Proporción en peso MG/RE
MG5RE	50:50
MG7RE	70:30
MG9RE	90:10

Se han seleccionado únicamente las mezclas binarias que contengan RE, material de características especiales con respecto a CA y MG.

Para realizar las mezclas se utilizó un mezclador TURBULA modelo T2F (Figura.5.28) en donde las muestras fueron tratadas durante 10 minutos a una velocidad de 50 rpm.

Este tipo de mezclador resulta muy eficaz puesto que somete a la muestra a movimientos tridimensionales de rotación-traslación opuestos y rítmicos en forma continua.



Figura 5.28. Mezclador túbula empleado para el mezclado de las muestras.

Una simulación del movimiento de este tipo de equipo puede verse en la ilustración siguiente (Figura. 5.29). La principal característica es que se forman dos lóbulos simétricos que en conjunto forman un lemniscato.

El nodo de dicha figura va aumentando y disminuyendo a medida que se realiza el movimiento tridimensional lo que favorece el mezclado puesto que garantiza una homogeneización muy eficaz. En este equipo los movimientos son suaves circunstancia que minimiza los efectos de fricción entre las partículas de manera que no existe influencia en la distribución granulométrica de las mezclas obtenidas.

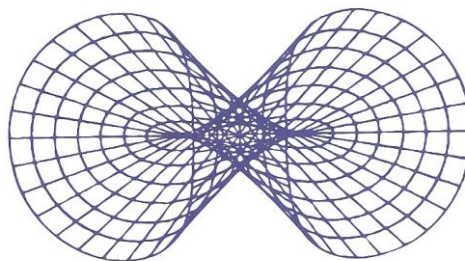


Figura 5.29. Representación del mapa de movimiento tridimensional durante el mezclado en el mezclador túbula.

Para el estudio de las mezclas binarias se realizaron los mismos ciclos de compresión que para los componentes por separado y se llevaron a cabo a una presión de rango medio (255 MPa).

De este modo pudo evaluarse la diferencia propia del comportamiento diferenciado en un rango de trabajo útil y práctico para posteriores cambios de escala.

A continuación se presentan en los gráficos (Figura. 5.30 y Figura. 5.31) las curvas fuerza-desplazamiento obtenidas para las mezclas ensayadas.

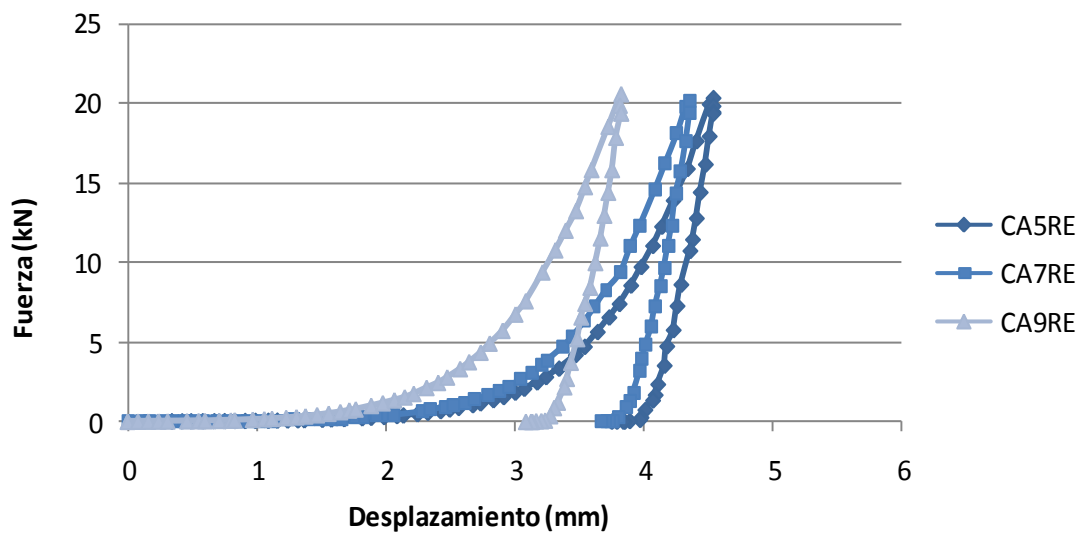


Figura 5.30. Perfiles fuerza-desplazamiento para el ciclo de compresión de fuerza máxima 20kN (255 MPa) obtenidos para las mezclas CA-RE.

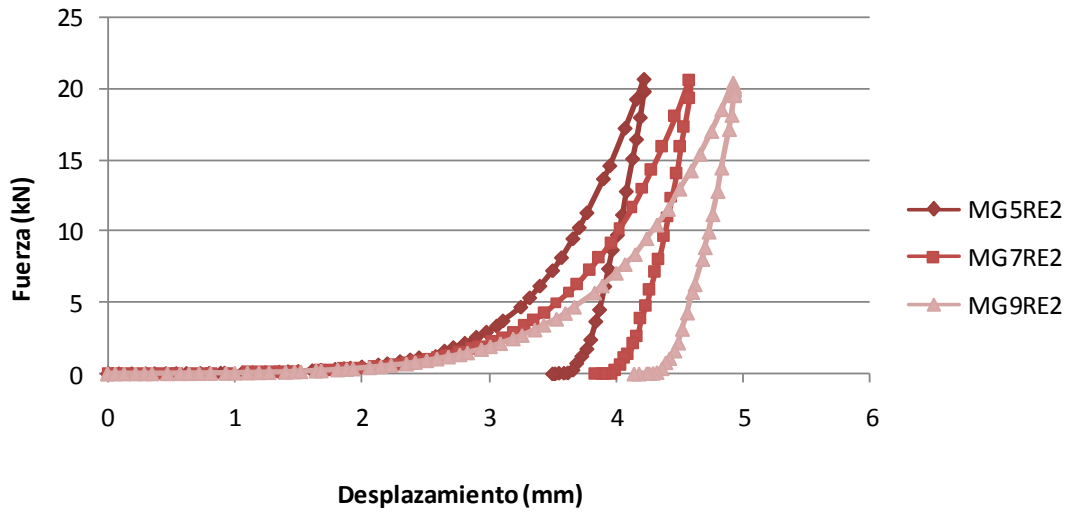


Figura 5.31. Perfiles fuerza desplazamiento para el ciclo de compresión de fuerza máxima 20kN (255 MPa) obtenidos para las mezclas MG-RE.

Al aumentar la proporción de RE en la mezcla aumenta también su recuperación elástica una vez el compacto es expulsado del molde. Esto tiene un efecto en los correspondientes perfiles de compactación. Dicha recuperación elástica no resulta una función lineal de la presión ejercida.

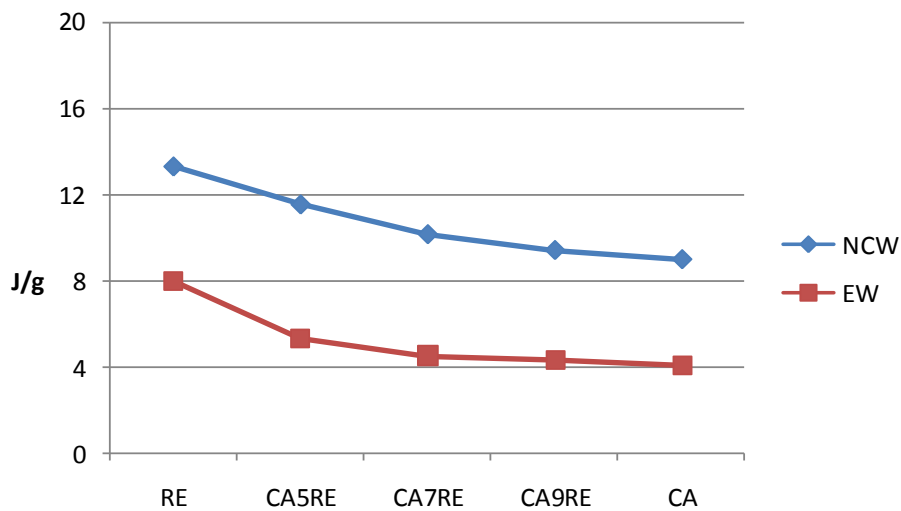


Figura 5.32. Evolución de los parámetros NCW y EW en función de la proporción empleada en la mezcla binaria de CA y RE.

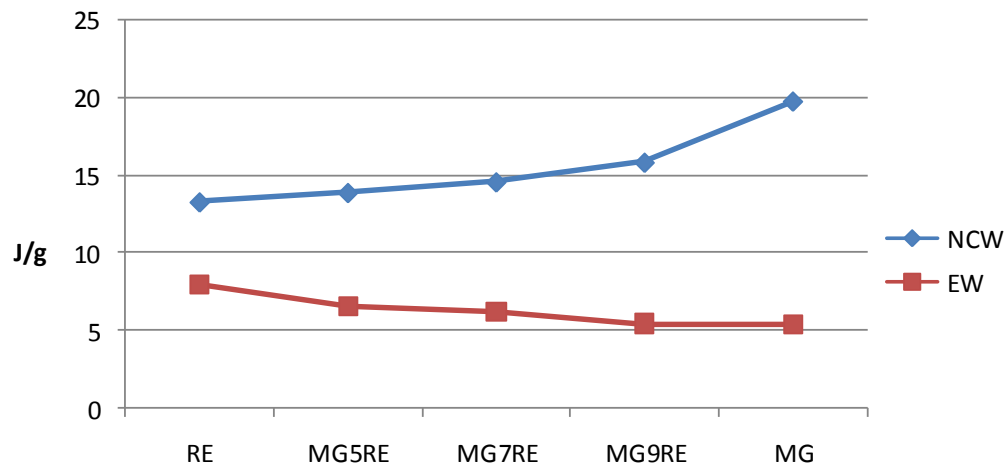


Figura 5.33. Evolución de los parámetros NCW y EW en función de la proporción empleada en la mezcla binaria de MG y RE.

La porosidad de una mezcla de materiales puede predecirse a partir de los datos de porosidad frente a la presión de los materiales que constituyen la mezcla (Ramaswamy, 1970). La porosidad, por lo tanto, puede considerarse una propiedad aditiva.

El estudio de mezclas de materiales puede afrontarse mediante una aproximación matemática asumiendo que cada componente en una mezcla se comporta de manera independiente a los demás empleando para ello una regla de adición aritmética.

$$\epsilon = \alpha - \beta \log P \tag{E.5.13}$$

$$\epsilon_{mezcla} = x_A(\alpha_A - \alpha_B) - \log P (\beta_A - \beta_B) + \alpha_B - \beta_B \log P \tag{E.5.14}$$

Si bien, la aproximación de asumir el comportamiento independiente de los componentes en una mezcla, supone una excesiva simplificación y solamente tendría interés en el caso ideal de que dichos componentes no interactúen en absoluto. Como se ha dicho con anterioridad, existen factores físicos como la morfología de las partículas o su tamaño medio que influyen de manera importante produciendo desviaciones de la idealidad en las mezclas (Huffine, 1962).

Bajo este supuesto, cada componente de la mezcla se considera que actúa de manera independiente, por lo tanto, el volumen debe ser considerado una propiedad aditiva.

$$v_i = \frac{\frac{w_i}{\rho_i}}{\sum_j \frac{w_j}{\rho_j}} \quad (\text{E.5.15})$$

Siendo i el componente de la mezcla y j la mezcla.

Para el caso en el que ($b_i P \gg 1$) puede expresarse lo siguiente:

$$\frac{1}{b_i \text{ mezcla}} = \frac{1}{a \text{ mezcla}} \sum \frac{v_i}{b_i} \quad (\text{E.5.16})$$

El cambio de volumen asociado al incremento de la presión ejercida sobre un lecho de partículas es mayor cuando se pretenden compactar partículas de menor tamaño que cuando se trabaja con partículas más grandes.

Este hecho puede explicarse sobre la base del nivel de presión al cual cesa el deslizamiento entre las partículas y se empieza a producir la deformación, puesto que este nivel de presión es mayor para las partículas pequeñas que para las grandes.

Para contribuir en la interpretación del comportamiento de estas mezclas binarias, en este trabajo se utilizará la ecuación propuesta por Kawakita (1971). El grado de compresión C (relación entre la reducción de volumen inicial y final) para presiones elevadas es una función de $1/P$.

En las Figuras 5.34 y 5.35 pueden observarse los valores obtenidos para los componentes puros y las mezclas CA5RE y MG5RE.

Como era de esperar, los valores para los puntos correspondientes a las mezclas se sitúan en medio de las gráficas para los componentes puros, esto indica la marcada influencia del componente en menor proporción en la mezcla.

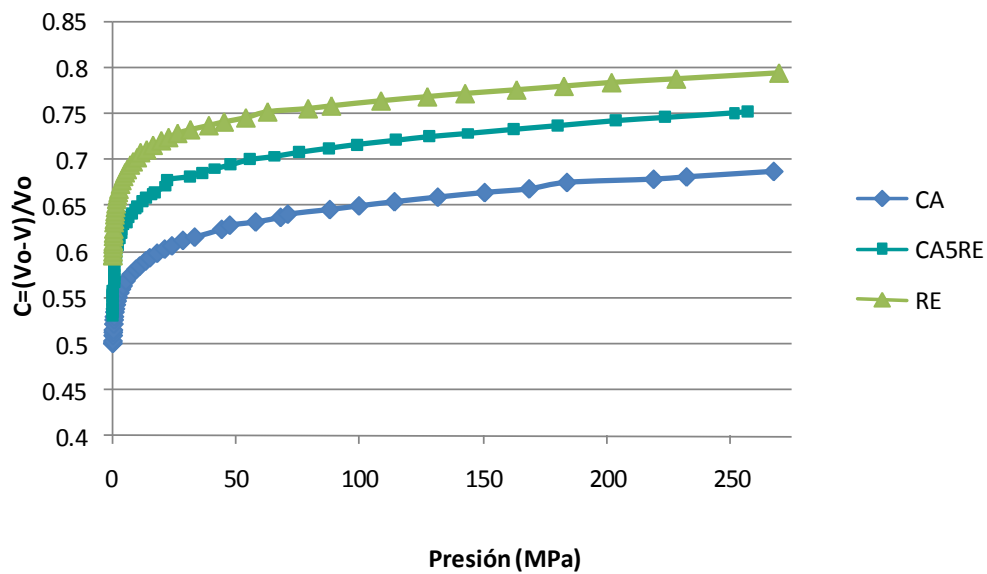


Figura 5.34. Evolución del parámetro C para los materiales puros CA, RE y la mezcla binaria 50:50 entre CA y RE.

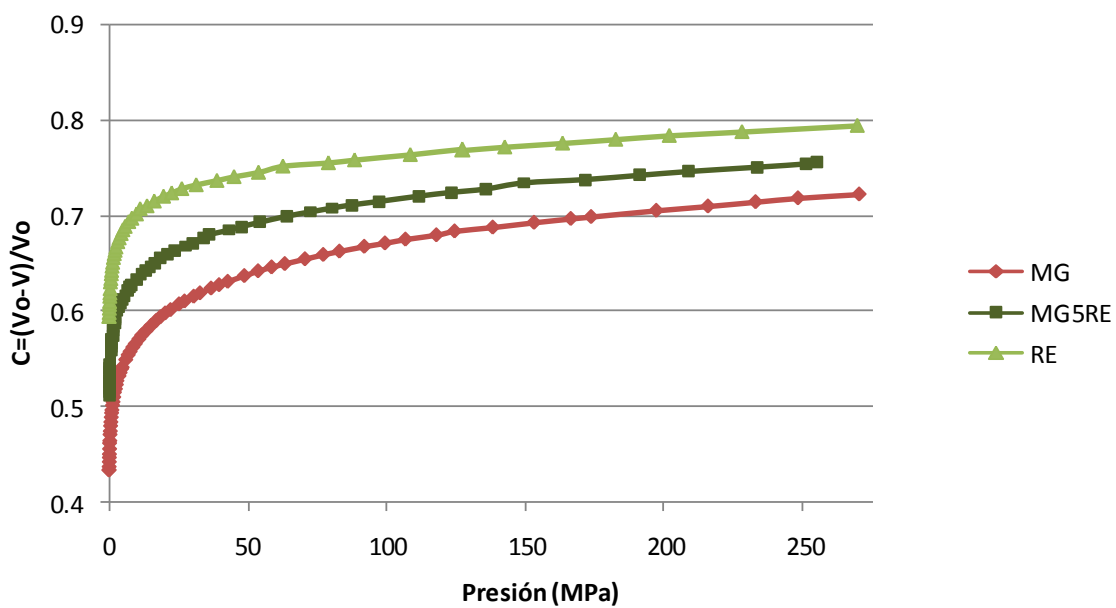


Figura 5.35. Evolución del parámetro C para los materiales puros MG, RE y la mezcla binaria 50:50 entre MG y RE.

A continuación, se construyen rectas para las distintas mezclas y se obtienen los parámetros (a y $1/b$) propuestos en el modelo matemático de Kawakita-Ludde y se realiza una comparación para las mezclas estudiadas.

La figura 5.36 muestra los resultados obtenidos experimentalmente para las mezclas binarias CA-RE. Se representa gráficamente el parámetro P/C frente a la presión de consolidación (expresada en MPa).

Los datos obtenidos se analizan mediante regresión lineal para obtener los parámetros (a y $1/b$) que se muestran posteriormente en la Tabla 5.9, tanto para las mezclas CA-RE (Figura 5.36), como para las mezclas MG-RE (Figura 5.37).

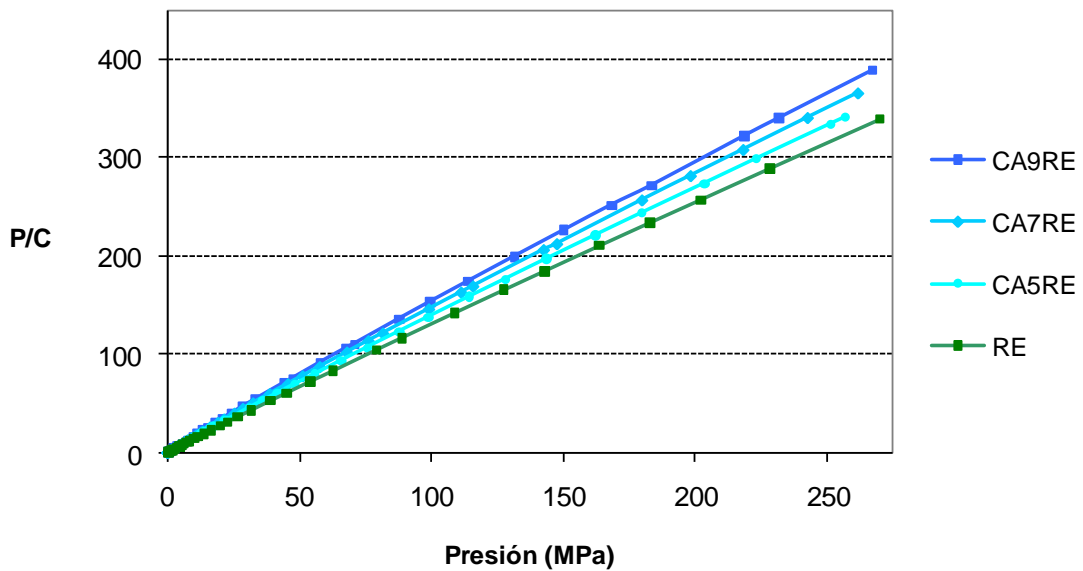


Figura 5.36. Modelo de Kawakita para las mezclas binarias entre los componentes CA y RE.

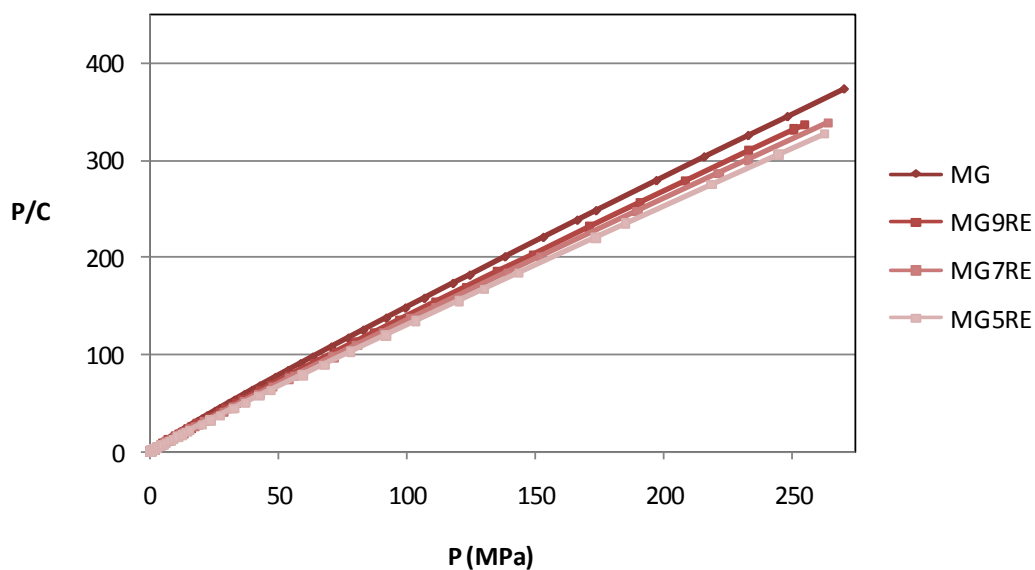


Figura 5.37. Modelo de Kawakita para las mezclas binarias entre los componentes MG y RE.

Tabla 5.9. Valores de los parámetros de Kawakita obtenidos para las mezclas binarias.

Mezcla	a	1/b
CA	0,679	3,514
CA9RE	0,698	2,854
CA7RE	0,706	2,650
CA5RE	0,745	2,239
RE	0,786	1,630
MG5RE	0,780	1,772
MG7RE	0,769	2,338
MG9RE	0,746	2,903
MG	0,711	4,789

Los resultados obtenidos para el parámetro 1/b en la mezcla MG-RE no siguen una tendencia lineal a la vista de los datos calculados. Por lo tanto, la aproximación de que los componentes se comportan de modo independiente no es válida en dicha mezcla.

A continuación, se representa la dependencia de los parámetros a y $1/b$ con la proporción en peso del componente RE en las mezclas binarias (en todos los casos para 2 series de experimentos).

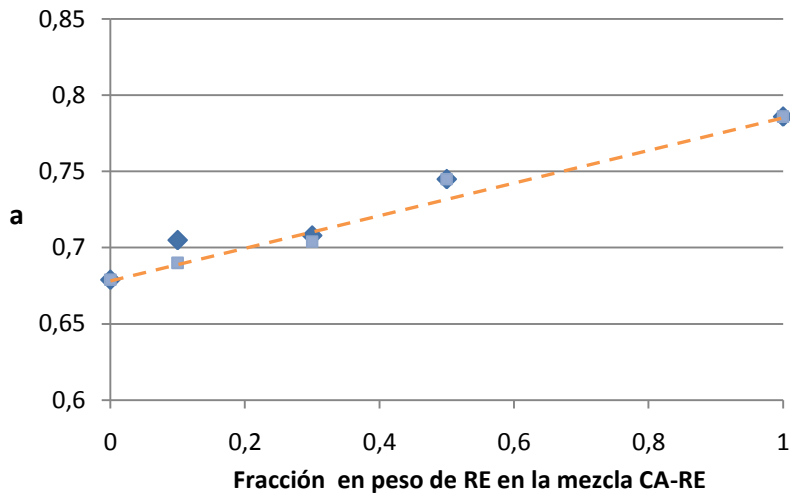


Figura 5.38. Dependencia del parámetro a con la proporción en peso del componente RE en las mezclas binarias CA-RE.

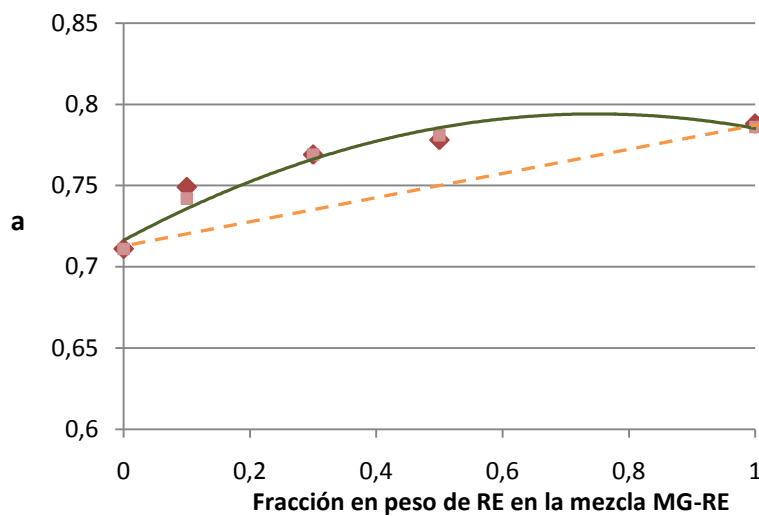


Figura 5.39. Dependencia del parámetro a con la proporción en peso del componente RE en las mezclas binarias MG-RE.

El parámetro a muestra una dependencia lineal en los resultados observados de la mezcla CA-RE (Figura.5.38). Por el contrario, para la mezcla MG-RE dicho parámetro aumenta a medida que aumenta en la mezcla la proporción en peso de RE pero no de forma lineal (Figura.5.39).

El parámetro $1/b$ decrece a medida que aumenta la proporción de RE en la mezcla CA-RE (Figura.5.40).

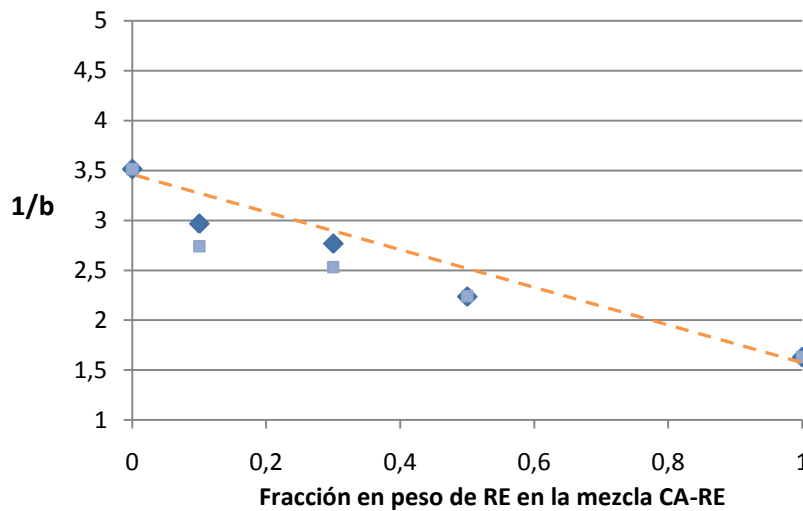


Figura 5.40. Dependencia del parámetro $1/b$ con la proporción en peso del componente RE en las mezclas binarias CA-RE.

El estudio de la mezcla MG-RE evidencia datos del aumento del parámetro $1/b$ a medida que aumenta la proporción de RE en la mezcla pero a diferencia de la mezcla binaria CA-RE su evolución no es lineal (Figura.5.41).

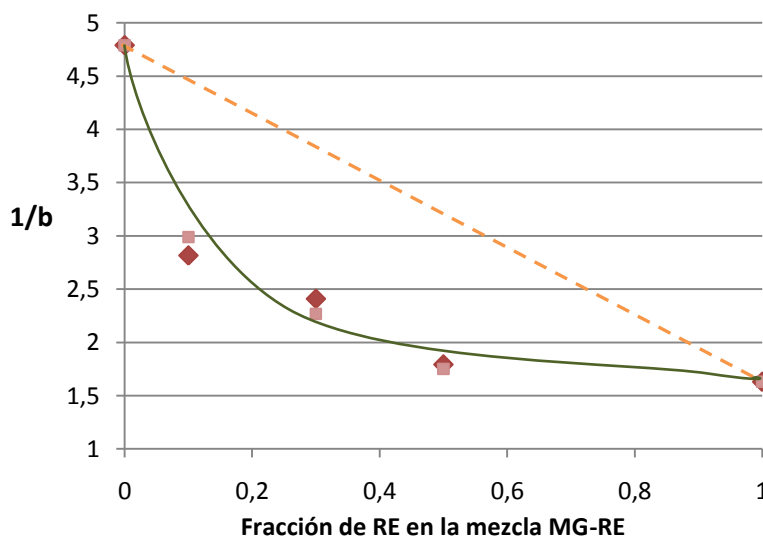


Figura 5.41. Dependencia del parámetro $1/b$ con la proporción en peso del componente RE en las mezclas binarias MG-RE.

Atendiendo al factor de compresibilidad puede observarse, analizando la pendiente de las siguientes representaciones de acuerdo con la ecuación de Johanson (E5.3), que a medida que aumenta la proporción de RE en la mezcla aumenta también el factor de compresibilidad de la mezcla correspondiente.

En la figura 5.42 puede observarse detalladamente el efecto comentado de aumento en el factor de compresibilidad con el aumento de la proporción de RE en las muestras binarias CA-RE.

En la Tabla 5.10 se expresan los valores de la constante K obtenidos en los ensayos de compresibilidad de las mezclas binarias entre los componentes CA y RE, así como el correspondiente valor del parámetro de ajuste en cada ensayo.

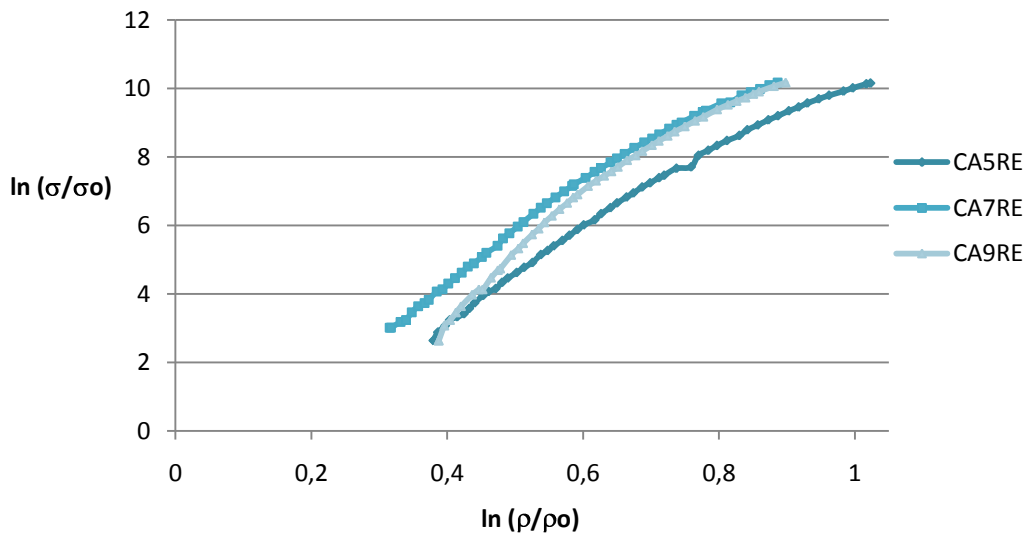


Figura 5.42. Representación del factor de compresibilidad para las mezclas entre los materiales CA y RE.

Tabla 5.10. Factores de compresibilidad obtenidos para las mezclas binarias de los materiales CA y RE.

Mezcla	K	R ²
CA5RE	11,86 ± 0,18	0,987
CA7RE	13,13 ± 0,22	0,986
CA9RE	14,76 ± 0,38	0,972

En la Figura 5.43 se compara este efecto en las mezclas binarias entre MG y RE.

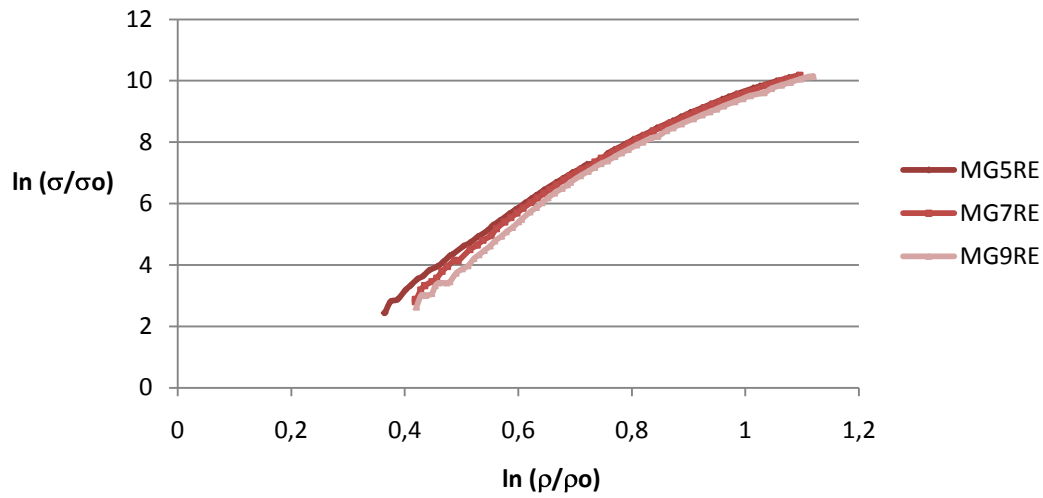


Figura 5.43. Representación del factor de compresibilidad para las mezclas entre los materiales MG y RE.

Los valores obtenidos para el factor de compresibilidad K cosechados en los ensayos de compresibilidad y el correspondiente coeficiente de regresión lineal R^2 se ilustran en la Tabla 5.11.

Tabla 5.11. Factores de compresibilidad obtenidos para las mezclas binarias de los materiales MG y RE.

Mezcla	K	R^2
MG5RE	$10,77 \pm 0,20$	0,9876
MG7RE	$10,98 \pm 0,24$	0,9768
MG9RE	$10,97 \pm 0,38$	0,9747

5.7.1 INFLUENCIA DE LA ADICIÓN DE YESO

En este estudio se evaluó también la adición de yeso, $\text{Ca}_2\text{SO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, como ligante en forma de material finamente dividido en una proporción de un 15% en peso y no se hace referencia en este estudio a la influencia del tamaño de partícula de la muestra empleada. Para facilitar la identificación de las muestras se denominó (YS) al sulfato de calcio, y se realizó cada ensayo por duplicado.

Para ello se prepararon mezclas utilizando el mezclador turbula y se analizaron las curvas fuerza-desplazamiento obtenidas así como los parámetros de Kawakita (1971) para las mezclas correspondientes.

En la figura 5.44 se muestran los datos correspondientes a la ecuación de Kawakita y las líneas obtenidas como consecuencia de la representación de P/C frente a P en las mezclas binarias con YS en una proporción 0,15 frente a 0,85 de cada carbonato.

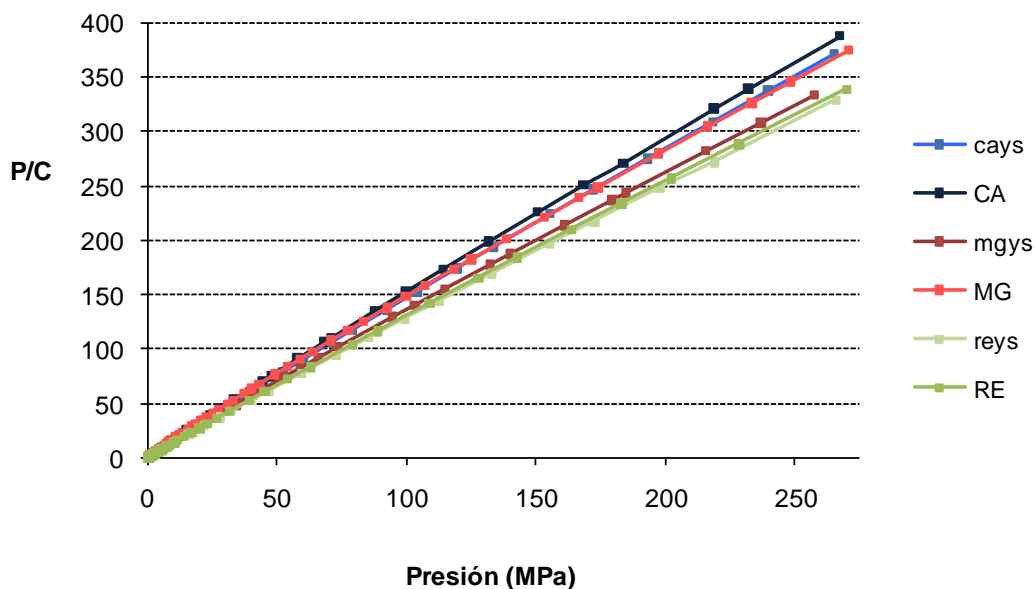


Figura 5.44. Modelo de Kawakita para muestras binarias con yeso.

Se postula que el yeso puede actuar como lubricante, lo que reduce la fricción entre las partículas y hace más efectiva la compactación.

Además contribuye al enlace favoreciendo el soldado durante la deformación plástica pues en todos los casos se produce una mejora en las propiedades de los compactos, si bien, la mejora de las propiedades se hace más acusada para el material MG como puede verse en los valores de la compresibilidad.

De acuerdo con los parámetros de la ecuación de Kawakita expresados en la Tabla 5.12.

Tabla 5.12. Valores de compresibilidad y cohesión para las mezclas binarias con YS.

Mezcla	a	1/b
CA	0,679	3,514
CA_YS	0,713	2,682
MG	0,711	4,789
MG_YS	0,762	2,522
RE	0,786	1,630
RE_YS	0,789	1,535

A continuación, en la Figura 5.45, se muestran las curvas fuerza desplazamiento obtenidas para las mezclas con yeso.

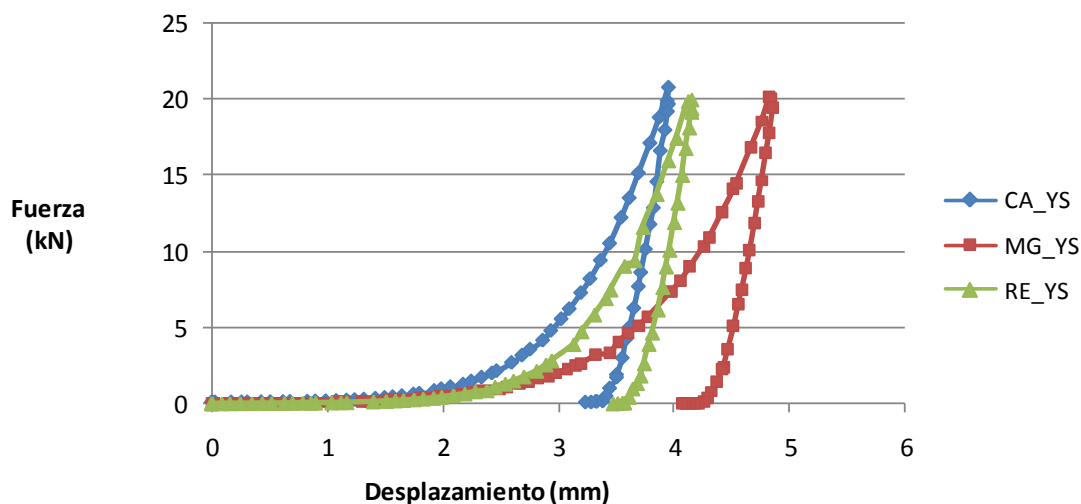


Figura 5.45. Curvas fuerza-desplazamiento obtenidas para las mezclas binarias con YS.

El resultado más destacable es la reducción en el carácter elástico del material RE proporcionado por la adición de YS en la mezcla.

5.8 DETERMINACIÓN DE LA RESISTENCIA MECÁNICA

5.8.1 IMPORTANCIA DE LA RESISTENCIA DE LOS AGLOMERADOS

La resistencia de los compactos formados mediante compactación depende del número y la dureza de los enlaces creados entre las partículas durante la consolidación. Generalmente, ambas variables toman valores más altos a medida que aumenta la densidad del compacto y dicha densidad, es una función de la presión alcanzada durante el fenómeno de compactación.

Durante la compactación, la presión se transmite a través de los puntos de contacto entre las partículas individuales, acarreando un cambio prácticamente irreversible en la densidad del compacto.

La presencia de aire también tiene un efecto decisivo en las propiedades mecánicas del compacto puesto que la permeabilidad del material pulverizado que es compactado y la presencia de poros en la estructura final influyen en su comportamiento mecánico.

Generalmente, la resistencia mecánica se expresa en función de la fuerza requerida para romper los compactos aplicando fuerzas de aplastamiento ya sean normales, o paralelas al eje del compacto formado (Rumpf, 1962).

La resistencia a la tensión de compresión de los compactos puede explicarse empleando principios de mecánica de fractura de materiales a través de la distribución de densidad. De hecho, existen numerosas publicaciones en la bibliografía científica dando explicaciones a la anisotropía (variación con la dirección) en la distribución de densidad causada por una heterogeneidad estructural y por las propiedades de ductilidad y fragilidad (Mattsson, 2000; Zavaliangos, 2003; Galen, 2005; Davies, 2007).

Dicha variación estructural está causada principalmente por el trabajo de fricción entre las paredes del molde y las partículas adyacentes provocando gradientes internos en la estructura (Mohammed, 2005).

La tendencia a la fragmentación se incrementa en las etapas iniciales de la compactación, pero, posteriormente alcanza un máximo y se reduce considerablemente debido al aumento del número de coordinación.

En este instante, la deformación plástica gobierna el proceso, y cuanto menor sea el índice de plasticidad, menor eficacia existirá para acomodar el trabajo plástico por el material (Chandler, 2008).

La tendencia a la fragmentación es mayor para las partículas más grandes puesto que, las de menor tamaño, poseen una tensión de deformación plástica menor que su fragilidad (Djuric, 1995).

En la etapa final, la densificación del compacto en términos absolutos (hasta porosidad cero) es muy difícil de alcanzar incluso cuando la presión de trabajo es muy elevada.

Las propiedades mecánicas de un material juegan un papel muy importante en la compactación de materiales pulverizados, puesto que, son un aspecto fundamental en las etapas de diseño y desarrollo de producto. Por lo tanto, el predecir las propiedades de compactación tiene un obvio interés en este tipo de tecnología de procesos (Sunil Jain, 1999).

La fuerza necesaria para romper un compacto y su resistencia a la abrasión constituyen una medida de la cohesión entre partículas, práctica que resulta de especial interés cuando se analizan las etapas de diseño de unidades de almacenamiento, transporte y de manejo de productos finales de procesos de aglomeración.

Rumpf (1970), ha evaluado en sus ensayos la resistencia en la dirección axial (paralela a la dirección de compresión) de compactos formados empleando un aparato especialmente diseñado para tal propósito.

El principal inconveniente de este tipo de ensayos es que los valores de la resistencia son muy variables debido a las diferentes zonas de tensión creadas en el interior del compacto.

Si a esta desventaja, añadimos los perfiles de densidad creados previamente en el interior del compacto, podemos obtener resultados imprecisos.

La resistencia a la tensión de compresión aplicada se mide normalmente mediante el test de compresión diametral o con el test de compresión simple para determinar las condiciones de fallo o ruptura.

En este tipo de ensayos se monitoriza la carga aplicada mediante una prensa hidráulica electrónica y cuando se produce la ruptura del compacto se paraliza el movimiento del pistón hidráulico.

La diferencia entre ambos ensayos es fundamentalmente la orientación del plano de ruptura y la sección sobre la que se aplica la carga, que es función del modo en el que se coloca la probeta y de la dirección (normal o paralela al plano principal de la muestra) de aplicación de la fuerza de compresión.

Este tipo de ensayos son de gran interés pues proporcionan información relacionada con las propiedades mecánicas de los materiales ensayados y su fractura lo que podemos identificar con la presencia de defectos y zonas de densidad localizada o anisotropía y al mismo tiempo, comparar los valores con parámetros característicos del proceso de compactación (Trabajo neto de compactación, presión media de deformación, compresibilidad, etc).

En la Figura 5.46 se muestra un esquema de un ensayo típico de compresión diametral donde σ representa la tensión aplicada.

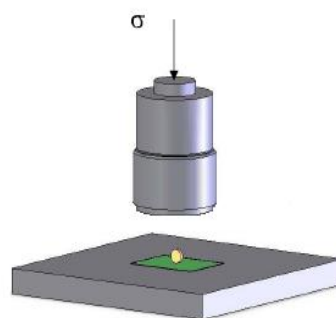
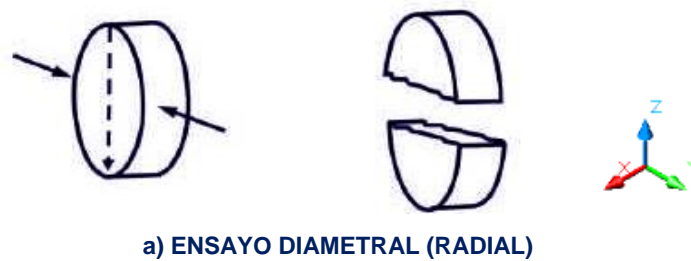


Figura 5.46. Esquema de un ensayo de compresión diametral.

Las propiedades de deformación del material a ensayar, las condiciones del ensayo, la homogeneidad del compacto y la forma geométrica pueden tener un efecto importante en esta medida, por lo tanto es conveniente repetir las mismas condiciones para poder extraer medidas comparativas entre distintos materiales sin equívocos.

A continuación, en la Figura 5.47, se muestran las variantes del ensayo de compresión en función de la posición del plano de fractura.



a) ENSAYO DIAMETRAL (RADIAL)

PLANO DE FRACTURA NORMAL A LA DIRECCIÓN DE CONSTRUCCIÓN DEL COMPACTO



b) ENSAYO SIMPLE (AXIAL)

PLANO DE FRACTURA PARALELO A LA DIRECCIÓN DE CONSTRUCCIÓN DEL COMPACTO

Figura 5.47. Planos de fractura en un ensayo de compresión diametral de una probeta cilíndrica.

Fuente: S. Galen, A. Zavaliangos -Acta Materialia- 53, 4801-4815 (2005).

La resistencia a la fractura puede calcularse en función de la geometría de la probeta ensayada y la fuerza necesaria para producir el fallo. (Jain Sunil, 1999; Yus Aniza Yusof, 2005; Kasá, 2009).

La medida puede emplearse para determinar la resistencia radial ^{a)} y su valor dependerá de la siguiente relación para un compacto de geometría cilíndrica:

$$\sigma_x = \frac{2F}{\pi D h} \quad (\text{E.5.17})$$

En la ecuación anterior, σ_x representa la resistencia a la tensión, F expresa la fuerza necesaria para romper el compacto, D es el diámetro de la probeta cilíndrica y h se corresponde con la altura del cilindro.

La medida de la resistencia radial es más sensible a variaciones debido a la propagación que experimenta a través de los defectos de la estructura del compacto.

En función de la morfología de las partículas originales, y del modo en el que es construido el compacto, pueden aparecer planos localizados que propagarán los efectos de fallo.

En la medida de la resistencia axial ^{b)} el compacto se rompe en un plano con orientación paralela al de la construcción del compacto.

La determinación de la fuerza máxima requerida para causar la fractura se realiza mediante fatiga sobre el plano superior de la probeta y normalmente se emplean para la sujeción de la misma unos adaptadores.

$$\sigma_z = \frac{4F}{\pi D^2} \quad (\text{E.5.18})$$

La ecuación 5.18 describe la resistencia axial en función de la fuerza necesaria F requerida para romper una probeta cilíndrica de diámetro D.

Una comparación entre la resistencia radial y la resistencia axial nos proporciona una idea de la fuerza de cohesión en dos direcciones y de la tendencia de un material a sufrir laminación o formación de planos lo que originaría ruptura por capas.

La relación entre σ_x y σ_z proporciona una idea de la isotropía de los enlaces entre las partículas que conforman el compacto. Dicha isotropía favorece la resistencia puesto que indica la existencia de zonas localizadas de fácil fractura y puede mejorarse mediante la adición de componentes cuyas partículas puedan experimentar fragmentación y con valores altos del límite de elasticidad.

La deformación elástica es un proceso reversible suponiendo que las partículas que presentan deformación elástica recuperan su forma original después de la compresión. El grado en que este hecho pueda producirse depende enormemente de la velocidad de compactación empleada siendo más acusado a velocidades altas.

Sin embargo, el fenómeno de deformación plástica implica que las partículas de material pulverizado se deforman irreversiblemente durante la compresión y el de fragmentación que las partículas se fracturan.

Los procesos de fragmentación ocurren mediante dos mecanismos bien diferenciados:

- Aplastamiento en los puntos de contacto produciendo pequeños defectos.
- Fractura de partículas debido a tensiones secundarias.

Debido a la fragmentación, pueden originarse nuevos poros en el compacto así como fisuras o huecos entre las partículas de nueva formación.

Por lo tanto, en el caso de materiales que experimenten fragmentación se generan nuevas distribuciones de porosidad.

Para la penetración de agua en el interior de los compactos y su posterior desintegración, la porosidad será también un factor clave pues el agua entra a través de los poros de su estructura.

5.8.2 ESTUDIO COMPARATIVO

En todos los ensayos experimentales llevados a cabo se inició la compactación con un volumen fijo de material pulverizado independientemente de su naturaleza, si bien, debido a su diferente densidad aparente la cantidad y la relación de volúmenes en las mezclas fue dispar.

En la Figura 5.48 se muestra el aspecto de los compactos obtenidos para los 3 carbonatos ensayados. El aspecto más achatado del compacto construido con el material RE se debe fundamentalmente a su morfología y menor relación h/D inicial.

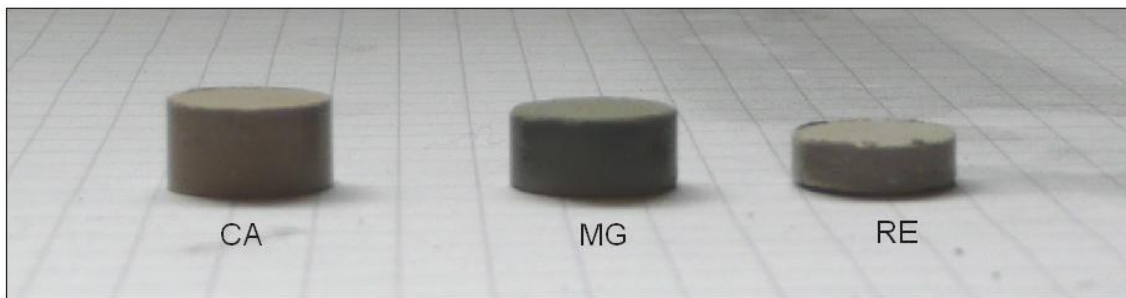


Figura 5.48. Aspecto de los compactos obtenidos para los 3 carbonatos.

Con el objetivo de realizar análisis comparativos representativos de la resistencia de los compactos construidos, se diseñó una especie de molde metálico en el que se coloca el compacto y mediante la acción de un pistón se traspasa completamente el mismo. Con la ayuda de una prensa hidráulica acoplada dotada de un sistema de medida del desplazamiento y la fuerza ejercida se registran las curvas de rotura de cada material.

Este dispositivo proporciona información relacionada con la fuerza de los enlaces y la estructura del compacto y es una variante de los métodos clásicos de compresión radial o axial.

La prensa uniaxial utilizada para dicho experimento fue un modelo Z010 de Zwick que emplea una célula de carga de 10 kN propiedad del iPAT, TUBS (Universidad Técnica de Braunschweig).

Este test resulta especialmente apropiado debido a la geometría de la probeta (bajo valor de h), y proporciona el valor real de la resistencia en el centro geométrico de la muestra además de ser un método rápido, sencillo y reproducible.

En la siguiente fotografía (Figura.5.49) se muestra la disposición del sistema de medida completo y el detalle de la pieza metálica empleada para la medida.

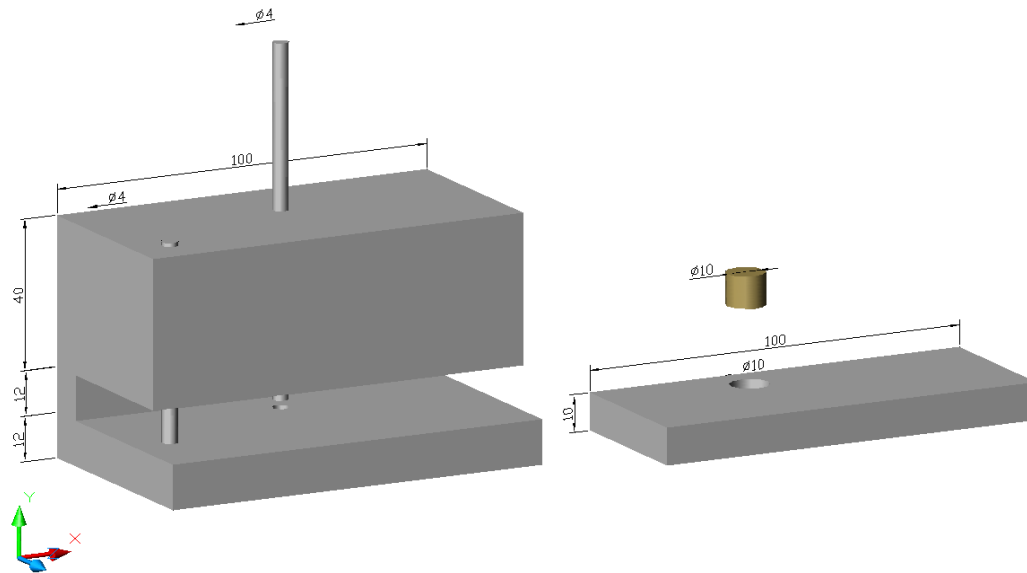


Figura 5.49. Dispositivo empleado para la rotura de los compactos formados acoplado a la prensa de ensayo de materiales Zwick.

El compacto se coloca en el interior de un orificio de 10 mm de diámetro insertado en una lámina metálica construida en acero. Dicha lámina se inserta en otra pieza metálica encajando en una abertura diseñada para tal efecto.

Una vez el compacto se encuentra perfectamente situado en el centro se hace descender progresivamente un pistón de 4 mm de diámetro mediante el empuje proporcionado por la prensa uniaxial y se realizan lecturas de la fuerza ejercida a una velocidad de 1 mm/min.

En el siguiente Figura 5.50 se muestran unos dibujos esquemáticos del diseño del dispositivo empleado para medir las resistencia de las probetas cilíndricas construidas.



P. García-Triñanes et al. Powder Technology Vol. 204 (1) 124-130 (2010)

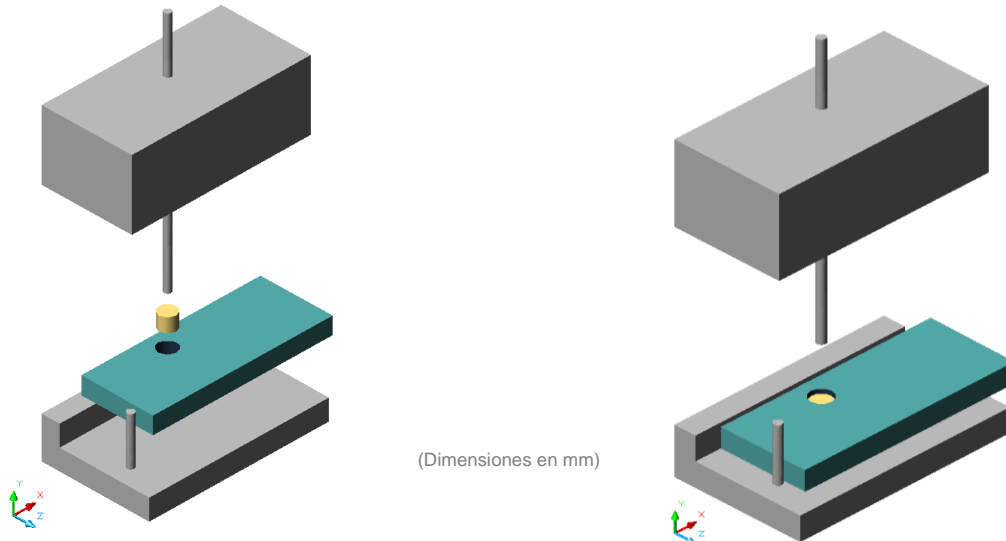


Figura 5.50. Esquema y dimensiones del dispositivo empleado para la rotura de los compactos formados.

A continuación, la figura 5.51 muestra los perfiles fuerza-desplazamiento obtenidos en este trabajo en los ensayos de ruptura del compacto formado por carbonato CA.

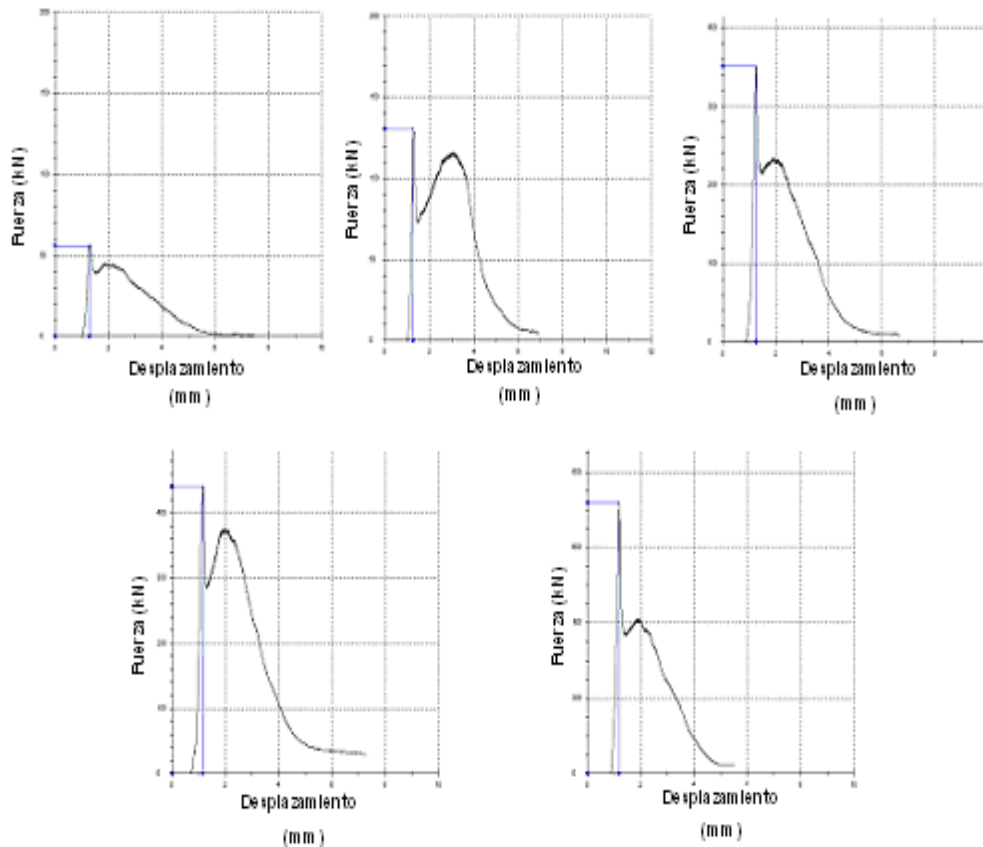


Figura 5.51. Perfiles fuerza-desplazamiento obtenidos durante el proceso de fractura de los compactos de CA.

El análisis de dichos perfiles hace suponer que el primer pico que aparece tiene relación con la resistencia del material hasta su fractura, posteriormente el siguiente pico prolongado se debe al desplazamiento del pistón y la resistencia propiamente dicha que ofrece el material en su recorrido.

En la siguiente fotografía (Figura 5.52) puede apreciarse un compacto, fabricado con el carbonato CA, tras haber sido perforado en uno de los ensayos para determinar su resistencia.



Figura 5.52. Aspecto del compacto una vez realizado el ensayo de resistencia.

Las fracturas que se observan en la dirección radial son el resultado del paso del pistón a través del compacto lo que origina un orificio central y, en ocasiones, facturas radiales debido a las tensiones producidas.

La figura 5.53 muestra los perfiles correspondientes al ensayo de resistencia llevado a cabo con los compactos fabricados a partir del carbonato MG.

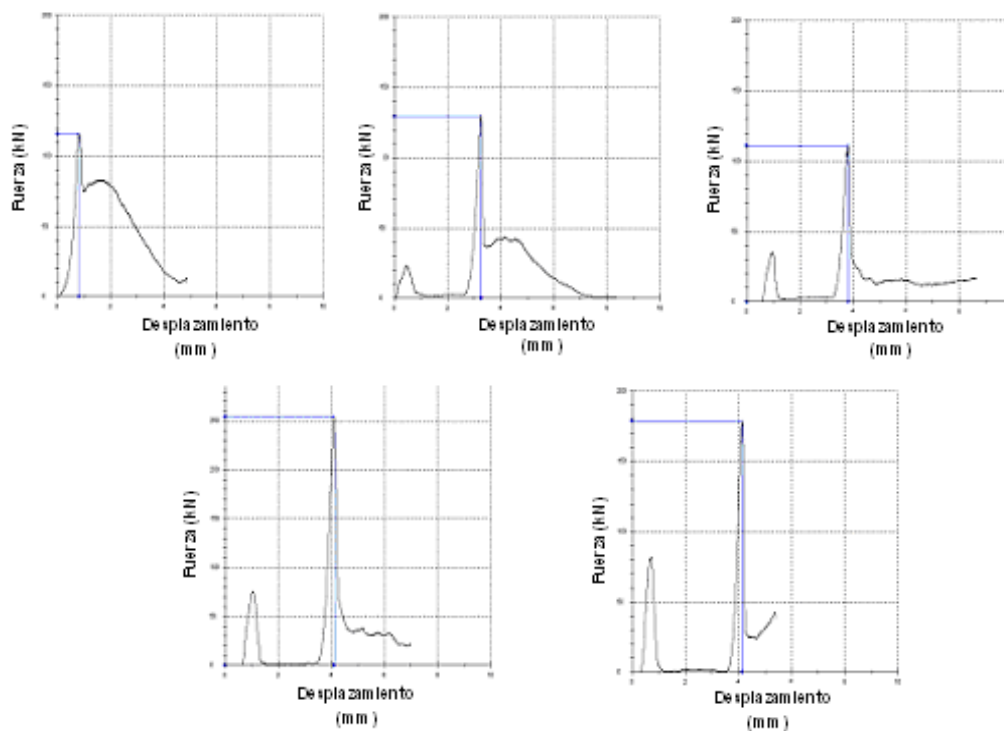


Figura 5.53. Perfiles fuerza-desplazamiento obtenidos durante el proceso de fractura de los compactos de MG.

Por último, en la Figura 5.54 se muestran las curvas fuerza-desplazamiento obtenidas para el material RE.

Debido a la naturaleza frágil de este material el pico máximo correspondiente no es tan prolongado y se produce una fractura mucho más limpia que en los casos previos de los materiales CA y MG.

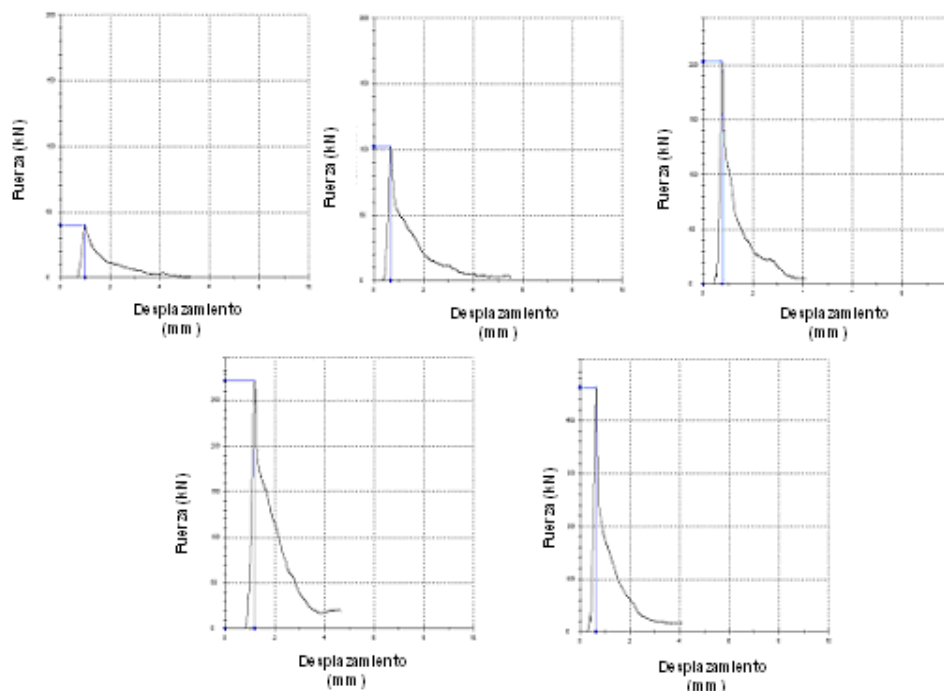


Figura 5.54. Perfiles fuerza-desplazamiento obtenidos durante el proceso de fractura de los compactos de RE.

En las siguientes fotografías tomadas mediante Microscopía Electrónica de Barrido se ilustran los planos de ruptura y la textura a nivel microscópico de los materiales fabricados en origen a la presión máxima de trabajo de 509 MPa.

La Figura 5.55 se corresponde con la muestra de carbonato CA, mientras que la Figura 5.56 se identifica con la muestra de carbonato MG y la Figura 5.57 se corresponde con la muestra de carbonato RE.

Los niveles de porosidad alcanzados en cada caso son 6,65 % para el carbonato CA, 25,54 % para el carbonato MG y 19,85 % para el carbonato RE.

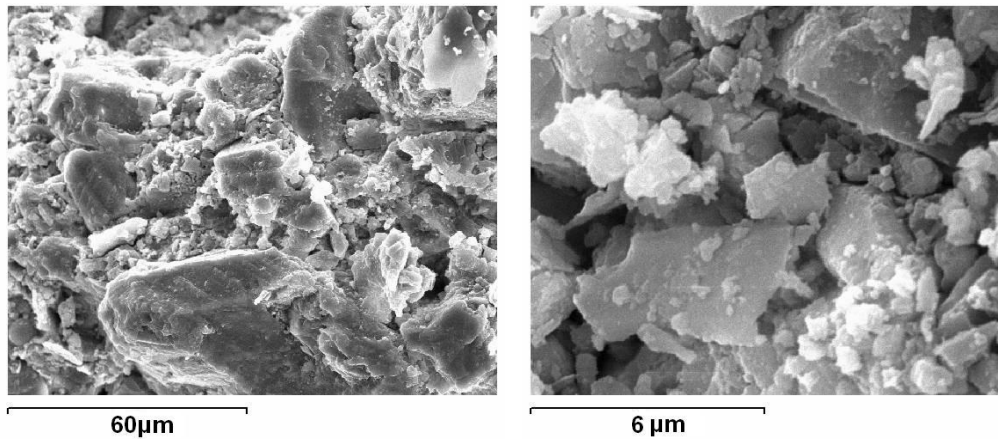


Figura 5.55 Micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido de superficies de fractura de compactos de CA ($\epsilon= 6,65$).

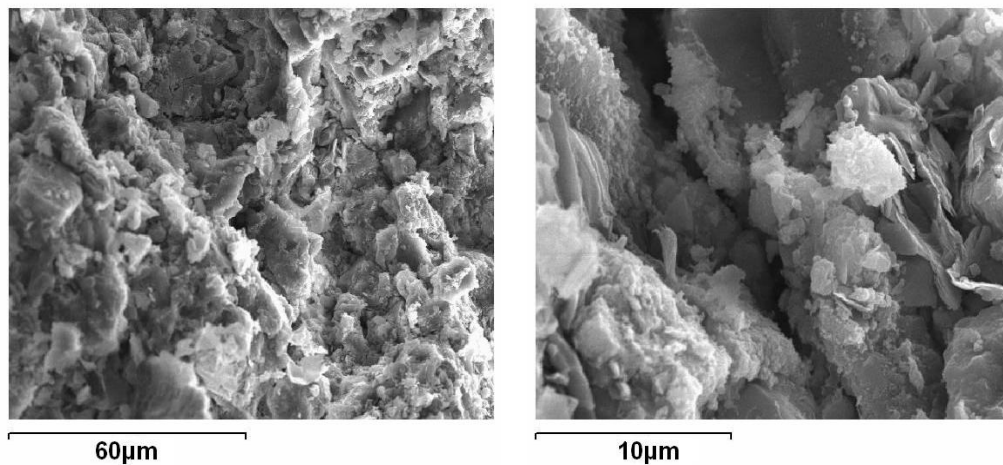


Figura 5.56. Micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido de superficies de fractura de compactos de MG ($\epsilon= 25,54$).

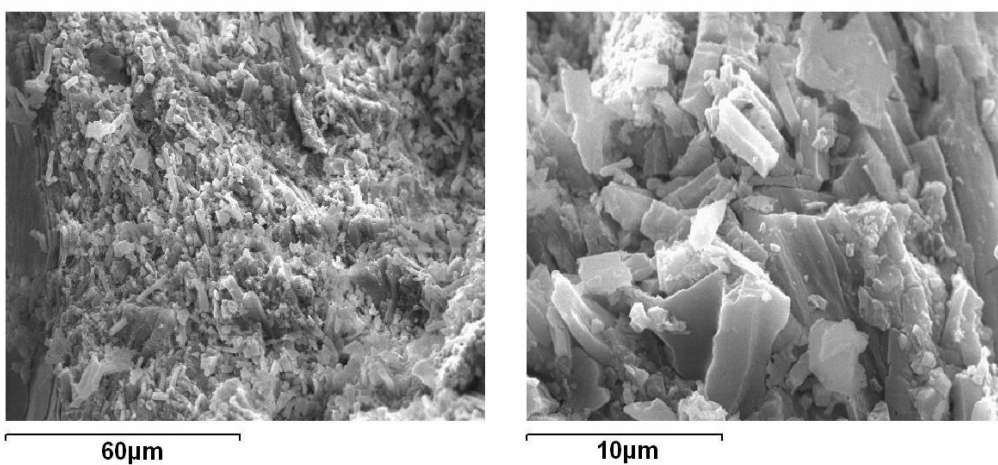


Figura 5.57. Micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido de superficies de fractura de compactos de RE ($\epsilon= 19,85$).

Para los materiales CA y MG es evidente el carácter intergranular de la fractura. Sin embargo, para el material RE puede observarse la fractura de las láminas individuales.

En la Figura 5.58 puede apreciarse la evolución de la resistencia de los compactos a medida que aumenta la presión de consolidación.

Puede observarse, como cabría esperar, que la línea de mayor pendiente corresponde al material CA, seguida de la propia del material RE y por último MG.

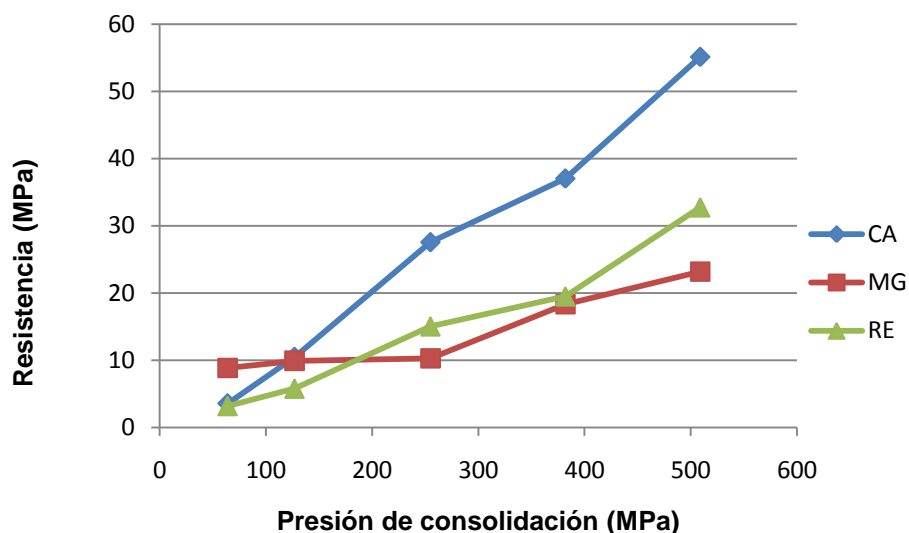


Figura 5.58. Evolución de la resistencia de los compactos en función de la presión de trabajo.

La tendencia errática en la curva correspondiente al material MG se debe a que probablemente a partir de una presión media de 250 MPa el desplazamiento del compacto hasta el fondo de su ubicación en el dispositivo de ruptura haya producido una fractura en el mismo.

En la Figura 5.59 se muestra la relación entre la resistencia de los compactos y el trabajo neto de compresión normalizado empleado para su fabricación.

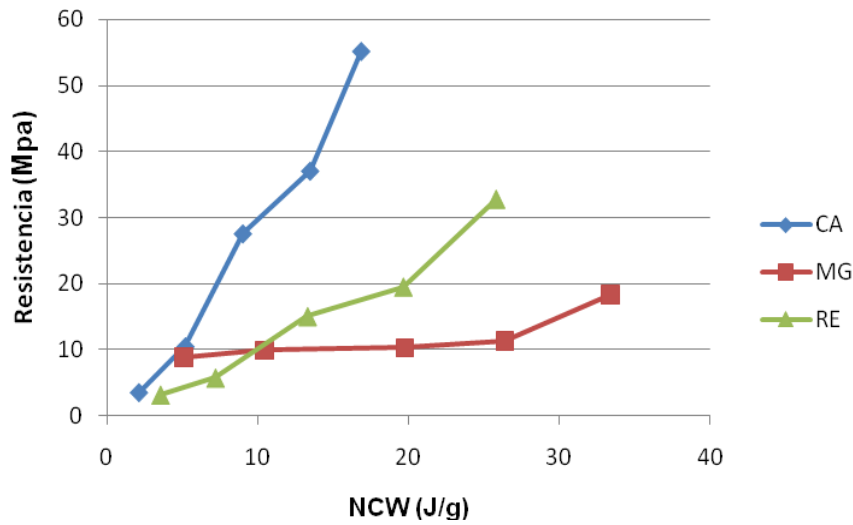


Figura 5.59. Evolución de la resistencia de los compactos en función de la presión de trabajo.

Puede apreciarse que los valores de la resistencia obtenidos más elevados con un menor trabajo neto de compresión fueron obtenidos para el material CA.

En la figura 5.60, se representan los valores correspondientes a la resistencia observada de los compactos en relación con la porosidad que presentaron.

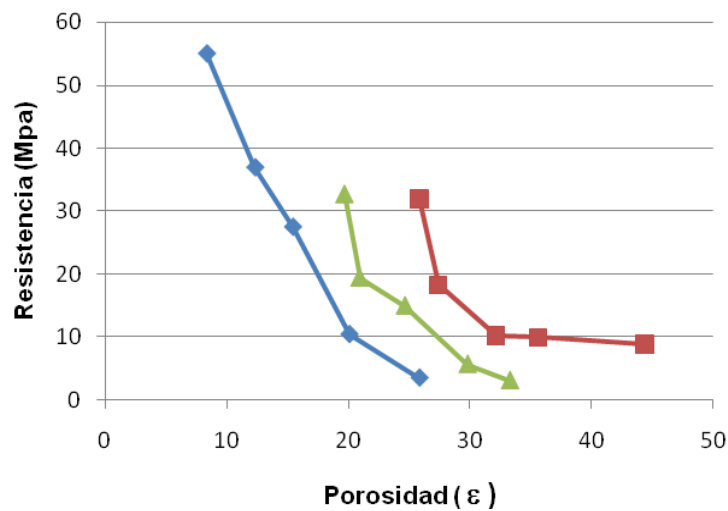


Figura 5.60. Evolución de la resistencia de los compactos en función de la porosidad (%).

Para el caso del material CA la curva obtenida para la relación entre la resistencia y la porosidad muestra una correlación exponencial con un valor del coeficiente de correlación $R^2=0,98$.

5.9 EVALUACIÓN DE LA VARIACIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA

Otra de las investigaciones llevadas a cabo es el análisis de tamaño de partícula antes y después de la compresión con el fin de analizar la posible fragmentación de los materiales.

Después de analizar su resistencia mediante el método descrito, los compactos obtenidos a una fuerza de compresión de 40 kN (Figura 5.61), se desmenuzaron y se disolvieron en agua y con ayuda de un agente dispersante y agitación mediante ultrasonidos para conseguir su desintegración completa con el fin de repetir de nuevo un análisis del tamaño de partícula y comprobar si se ha producido fragmentación en las partículas.

Mediante la tecnología húmeda desarrollada por SYMPATEC GmbH se realiza el análisis del tamaño de partícula de los carbonatos CA, MG y RE.



Figura 5.61. Imagen de un compacto del material CA una vez destruido.

Los resultados de tamaño de partícula promedio d_{50} , el porcentaje de partículas inferiores a 2 μm y el valor del tamaño máximo para las muestras de carbonatos originales se detallan a continuación en la Tabla 5.13

Tabla 5.13. Parámetros de tamaño de partícula obtenidos mediante tecnología SYMPATEC.

Muestra	D_{max} (μm)	$<2\mu\text{m}$ (%)	d_{50}
CA	40	15	9,16
MG	60	7	12,59
RE	100	12	7,89

Los valores obtenidos son inferiores a los proporcionados con la tecnología seca (Malvern Mastersizer X) detallados en el Capítulo 3. Este hecho puede ser debido a que al disolverse en agua se rompen los agregados formados por fuerzas electrostáticas por lo tanto, conduce a valores menores.

En la Figura 5.62 de la página siguiente, se muestran las curvas de distribución acumulativas para los tres carbonatos estudiados.

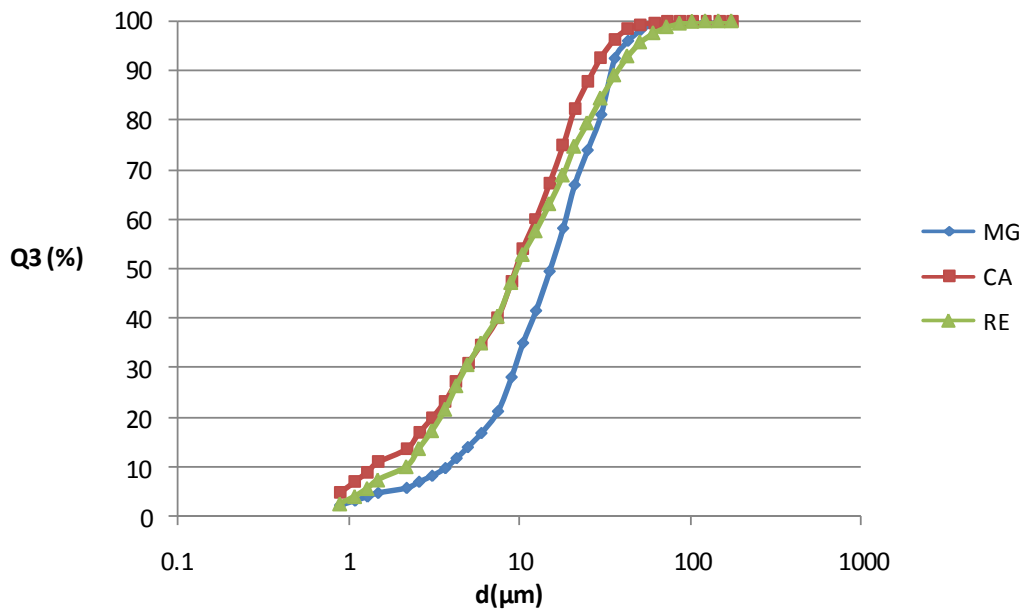


Figura 5.62. Curvas acumulativas de distribución del tamaño de partícula de los materiales originales CA, MG, RE.

Los resultados de las curvas de distribución acumulativas de los materiales comparados se muestran con el resultado correspondiente a los compactos desintegrados para los mismos materiales en las Figuras 5.63 y 5.64

Como puede observarse, apenas hay diferencias entre los valores de tamaño de partícula obtenidos antes y después de la compactación para los materiales CA y MG.

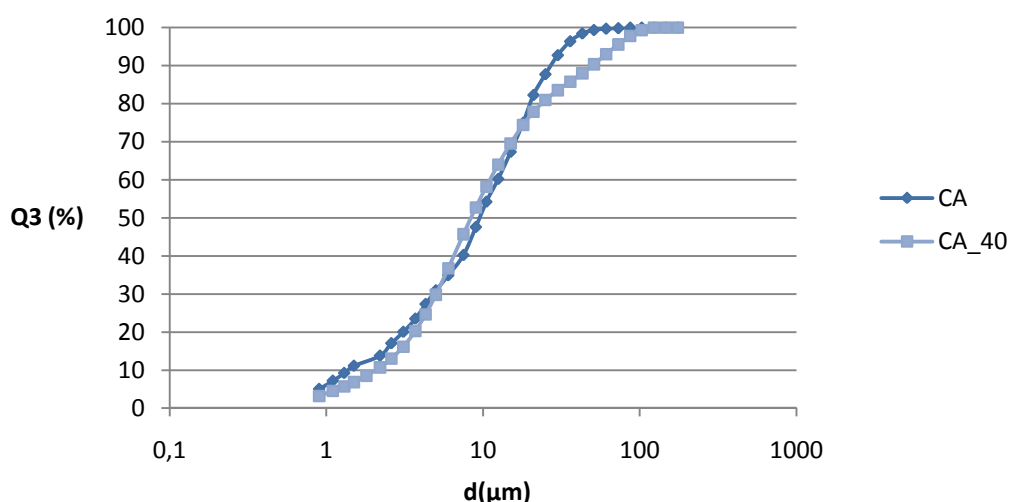


Figura 5.63. Representación de la curva de distribución para el material CA antes y después de ser compactado.

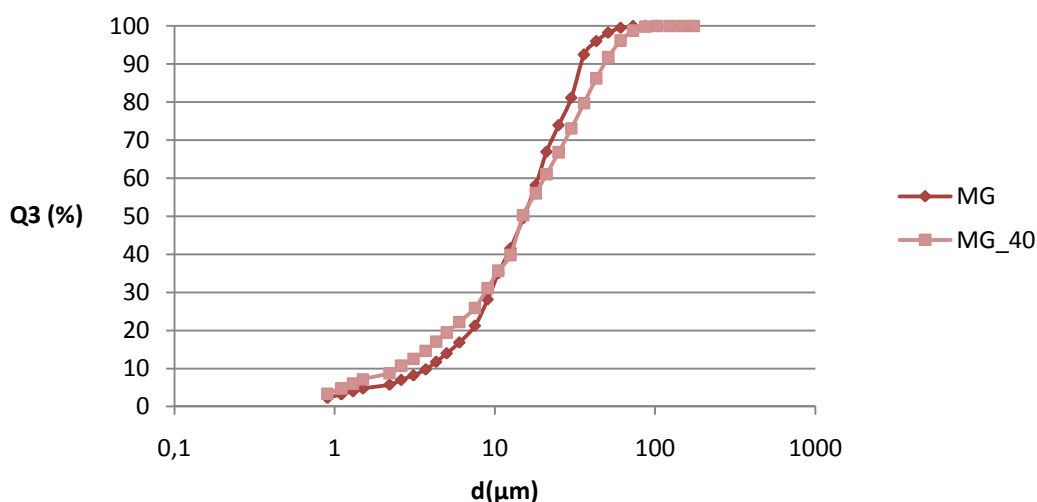


Figura 5.64. Representación de la curva de distribución para el material MG antes y después de ser compactado.

Sin embargo, en el caso del material RE, la fragmentación es apreciable como puede observarse en la curva de distribución de la Figura 5.65. Este hecho tiene lugar debido a la naturaleza más frágil de la caliza de origen marino y a su morfología.

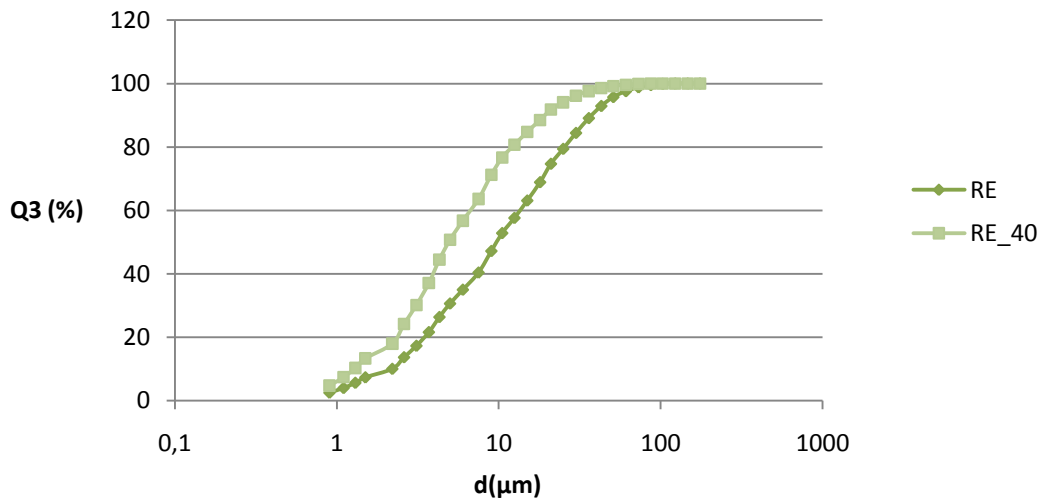


Figura 5.65. Representación de la curva de distribución para el material RE antes y después de ser compactado.

La curva de distribución obtenida para el material RE_40 (Figura 5.66) muestra como la fracción de partículas pequeñas aumenta considerablemente respecto al material RE original.

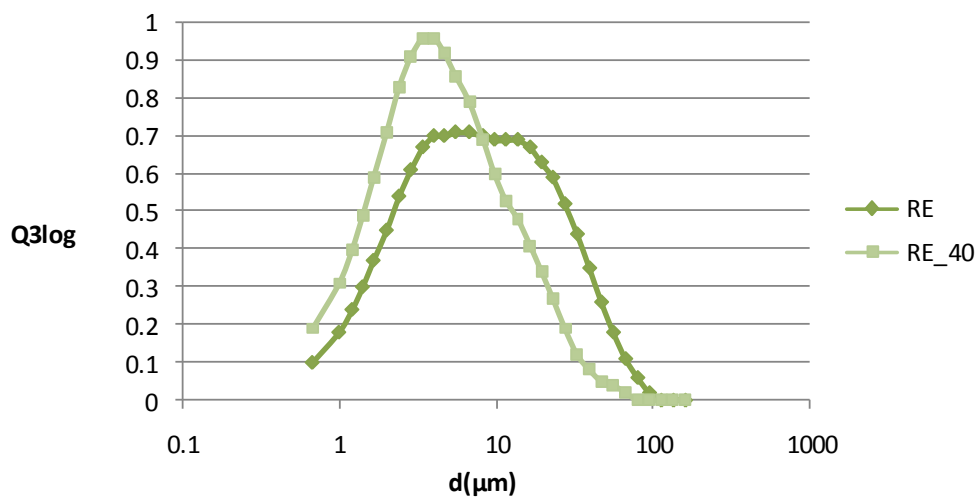


Figura 5.66. Curvas de distribución del tamaño de partícula obtenidas para el material RE y RE_40

El máximo de dicha curva se traslada desde 15 μm hasta 3 μm y el porcentaje de partículas menores de 2 μm aumenta de 12 a 22%.

Al ejercerse una compresión sobre las láminas éstas se fracturan más fácilmente. Por el contrario, cuando se ejerce la misma presión sobre un material granular, la tensión necesaria para producir su fragmentación es mucho mayor.

CAPÍTULO 6:

Experimentación con prensa de rodillos

Se describen los experimentos de compactación llevados a cabo mediante un equipo de laminación adaptado especialmente para realizar ensayos con los materiales estudiados.

CAPÍTULO 6: EXPERIMENTACIÓN CON PRENSA DE RODILLOS

6.1 JUSTIFICACIÓN	261
6.2 DESARROLLO EXPERIMENTAL	267
6.3 ANÁLISIS DE RESULTADOS	271

6.1 JUSTIFICACIÓN

La compactación entre rodillos es aparentemente un proceso simple pero los fundamentos del mecanismo resultan complejos debido a su dependencia con respecto a las propiedades del material y el gran número de parámetros relacionados con el equipo (Freitag, 2003; Feng, 2006).

El material pulverizado se introduce entre dos rodillos cuyo sentido de rotación es opuesto. La velocidad de rotación de ambos rodillos debe ser la misma, pues, una diferencia entre sus respectivas velocidades puede conducir al desgaste de los mismos y al desarrollo de fuerzas de cizalla en el seno del material pulverizado a compactar. Dichas fuerzas provocarán defectos y fisuras en la estructura y, en caso de ser de elevada magnitud, producirán la ruptura y destrucción del compacto.

El material a compactar, mediante fuerzas de rozamiento, ha de pasar a través de la zona de estrechamiento en donde se produce mayor tensión y posteriormente se produce una plaqueta a la salida de la prensa tal y como puede observarse en la figura ilustrativa 6.1.

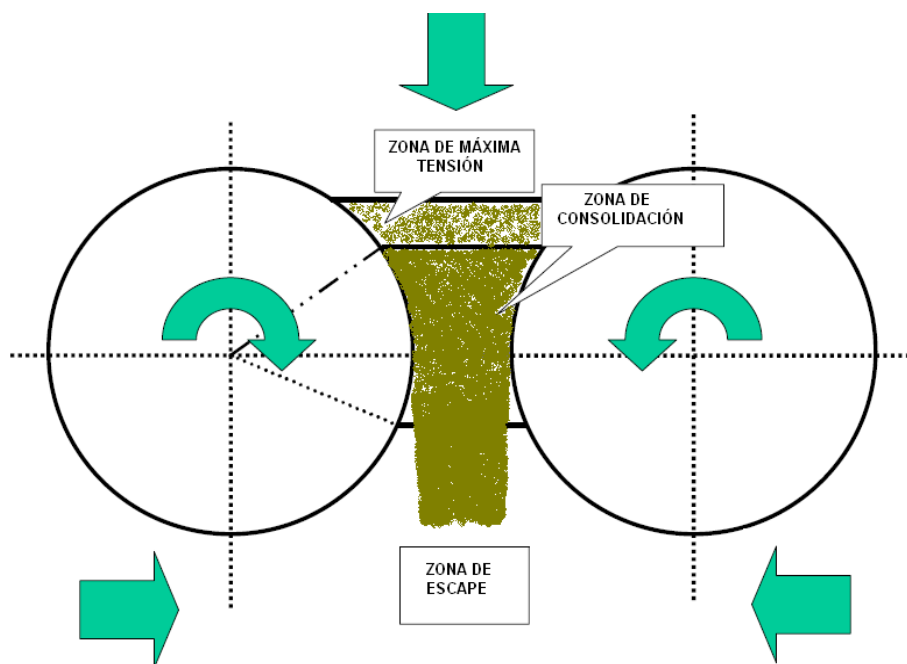


Figura 6.1. Proceso de compactación entre rodillos: Zonas de paso de un material pulverizado.

De acuerdo con Johanson (1965) el dimensionado de una prensa de rodillos se determina teniendo en cuenta la capacidad de producción, C , de la instalación expresada en t/h:

$$C = \pi D G h V_r \rho_c \frac{60}{10^6} \tag{E.6.1}$$

donde D representa el diámetro en cm de los rodillos, G la generatriz de cada rodillo expresada en cm, h la distancia entre rodillos en cm, V_r la velocidad de rotación de los rodillos expresada en rpm y ρ_c la densidad aparente del compacto expresada en g/cm^3 .

Se pueden expresar los flujos máxicos para dos puntos diferentes representados en el eje de abscisas x_1 y x_2 , según la siguiente igualdad:

$$\rho(x_1)h(x_1)V_x(x_1) = \rho(x_2)h(x_2)V_x(x_2) \tag{E.6.2}$$

$h(x)$ representa la distancia entre rodillos en los puntos x_1 y x_2 .

En la figura 6.2 se esquematizan la velocidad axial $V_x(x)$ y la densidad aparente $\rho(x)$ en función de la posición.

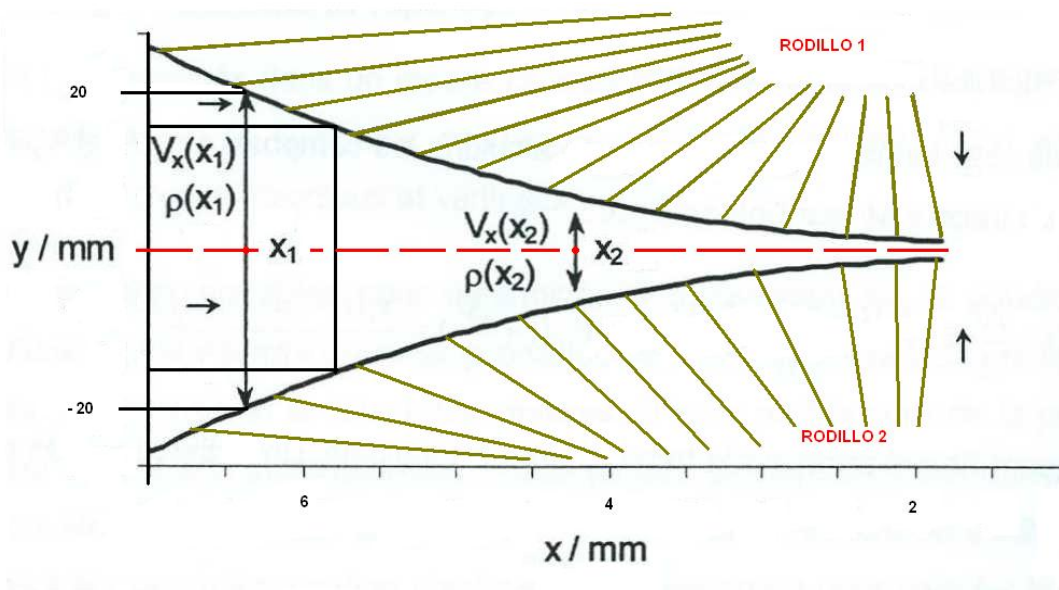


Figura 6.2. Conservación de la materia en el espacio entre rodillos.

A partir de la ecuación anterior se puede determinar la densidad aparente de un compacto en un punto determinado (x) en función de la velocidad axial que presente en ese punto.

$$\rho(x) = \rho(x_1) \frac{h(x_1)V_X(x_1)}{h(x)V_X(x)} \quad (\text{E.6.3})$$

La influencia de los parámetros de operación y de las propiedades del material a compactar se resumen en el siguiente infográfico de la Figura 6.3.

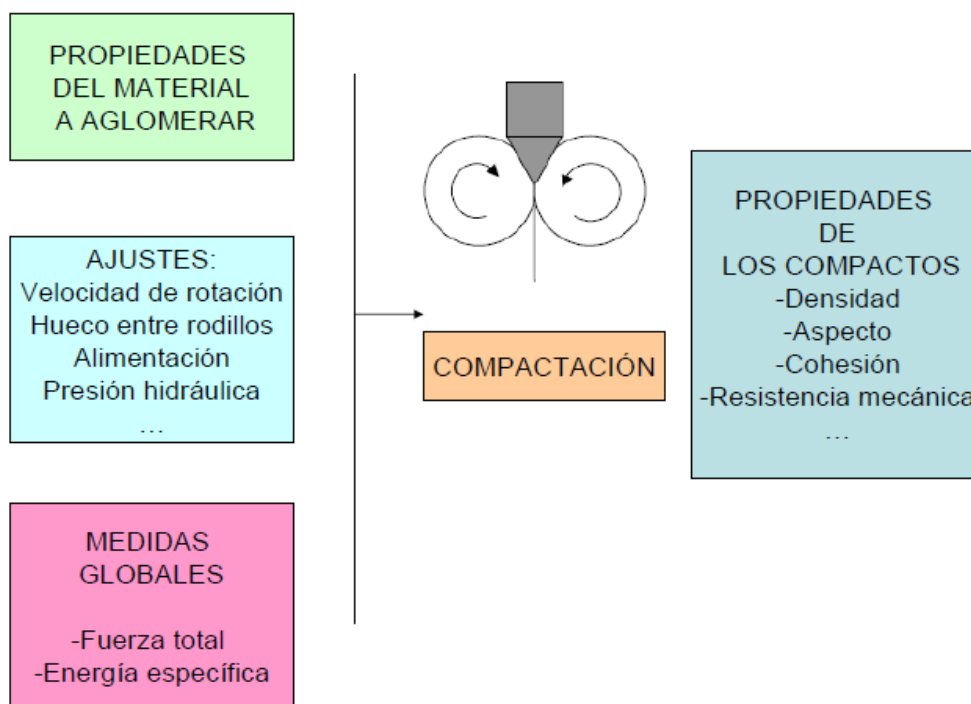


Figura 6.3. Aspectos a considerar en la compactación entre rodillos.

La presión normal sobre la superficie de los rodillos depende directamente de la velocidad de rotación, del hueco entre rodillos y de la presión de precompactación (Friedrich, 2003; Simon, 2003).

El conocimiento de los parámetros de operación permitirá el ajuste de las condiciones para la instalación de un equipo industrial para la producción deseada, así como, de las características y la optimización del diseño del sistema de alimentación del material.

Las propiedades y variables a tener en cuenta para que un sistema de compactación entre rodillos sea eficaz se resumen en la tabla siguiente:

Tabla 6.1. Parámetros más importantes de los que depende la compactación entre rodillos.

Material	Equipo
Comportamiento en densificación	Dimensiones de los rodillos
Propiedades de flujo del material	Superficie de los rodillos
Propiedades elásticas	Presión entre rodillos
Compresibilidad	Hueco entre rodillos
Permeabilidad	Velocidad de rotación
Propiedades de fricción	Método de alimentación
Distribución del tamaño de partícula	Método de eliminación de aire

La mayor parte de los problemas relacionados con la tecnología de compactación están ligados con la eliminación de la fase gaseosa que incorpora el material pulverizado. Una gran parte del aire contenido se elimina durante el proceso de formación del compacto y este aire se escapa a contracorriente con la alimentación de material a la prensa lo que representa un serio inconveniente, sobre todo cuando se procesan sólidos de muy baja granulometría.

Una desventaja adicional es el hecho de que el aire atrapado en el seno del compacto formado pueda liberarse una vez cese la aplicación de presión a la salida de la prensa conduciendo a su ruptura o destrucción debido a la diferencia de presiones entre la presión atmosférica y la presión que adopta el aire en el interior del compacto.

Por lo tanto, el éxito de la operación de compactación entre rodillos, depende en gran medida de la eficacia del sistema de alimentación, que deberá asegurar un flujo uniforme y continuo de material entre ambos rodillos (Guigon, 2003).

En la tecnología de prensas de rodillos se emplean habitualmente los sistemas de alimentación forzada cuando quieren compactarse materiales cohesivos o con un alto contenido en aire en su seno puesto que sus propiedades de flujo no son lo suficientemente buenas.

La Figura 6.4 muestra las distintas configuraciones más empleadas en los sistemas de alimentación forzada de prensas de rodillos.

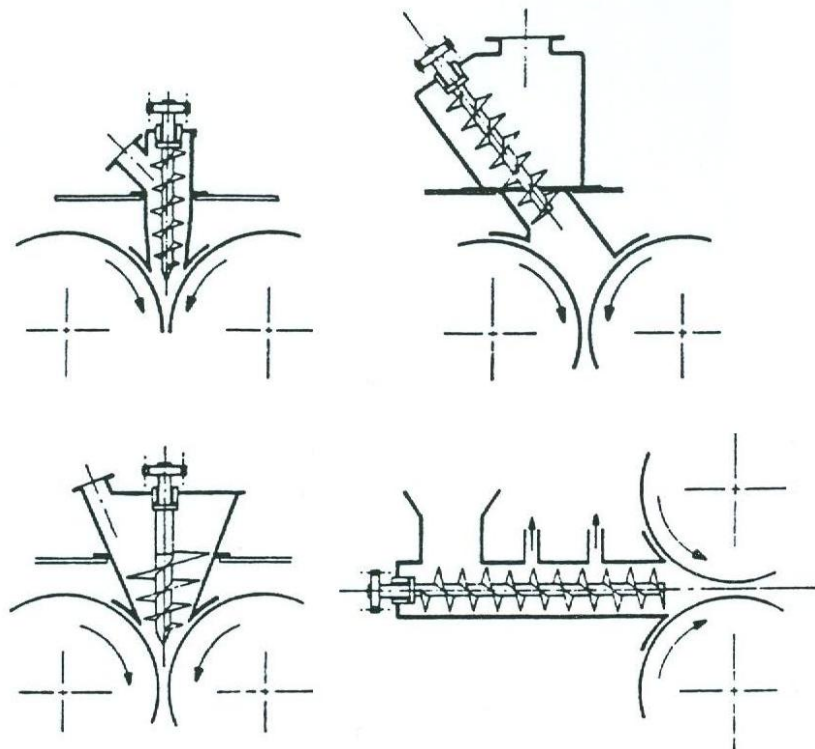


Figura 6.4. Diferentes configuraciones de los sistemas de alimentación.

En la Figura 6.5 pueden verse los casos más comunes y las propiedades de las placas obtenidas en función de la distancia entre rodillos (Petit-Renaud, 1998).

Existe un intervalo de variación aceptable para obtener compactos sin defectos comprendido entre $[h_{max}, h_{min}]$, siendo h la distancia entre los rodillos.

El caso (1) se obtiene para un valor de la distancia entre rodillos demasiado elevada (h_{max}). En estas condiciones el material abandona la prensa en forma de material pulverizado sin compactar o de semiplacas con cierta curvatura

según el sentido de los rodillos. El caso (2) corresponde a una placa formada sin apenas defectos.



Figura 6.5. Calidad de las láminas formadas en función de la distancia entre rodillos.

Por su parte, el caso (3) corresponde a un compacto obtenido para un valor de distancia entre rodillos inferior al valor mínimo necesario (h_{\min}) y se caracteriza por presentar fisuras en los bordes de la placa obtenida.

Las fisuras presentes no solamente dependen del hueco entre rodillos, sino que también son función de las propiedades de cada material en particular y de sus fuerzas cohesivas.

Una reducción más acusada de la distancia entre rodillos conduce a un aumento en las fisuras presentes en la placa. En ambos casos, estas fisuras son generadas debido a un importante aumento de las tensiones en la parte central de la placa (zona de densificación máxima) frente a las zonas laterales, suficientes como para crear fracturas que pueden terminar con la destrucción de la placa.

En ocasiones las placas obtenidas en estas condiciones, caso (4), conservan un ángulo de curvatura propio del sentido de giro de los rodillos y se abren por su parte interior.

6.2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

Con el fin de comprobar los resultados obtenidos en los ensayos en compactación uniaxial y las condiciones de alimentación, se procedió a ensayar los distintos carbonatos objeto de estudio en esta tesis en un equipo de compactación piloto adaptado especialmente para este trabajo.

El objetivo es emplear un equipo dotado de instrumentación para obtener la información más relevante sobre la presión de operación necesaria, la presión indispensable en la zona de alimentación y de la calidad de las láminas producidas una vez se conoce su comportamiento en compresión uniaxial.

El equipo empleado fue una prensa con sistema de rodillos que se preparó en las instalaciones de Mecanotaf S.L., en Sarria (Lugo), construyendo una bancada para disponerlo en posición vertical y una tolva de alimentación en polietileno rígido de alta densidad con el fin de poder ejercer una fuerza con ayuda de contrapesos metálicos que garantizase una correcta alimentación y, de este modo, llevar a cabo ensayos a escala piloto y obtener una aproximación del comportamiento en la compactación en seco de los materiales evaluando la interacción alimentación-compactación.

Con estos ensayos se pretendió simular a pequeña escala las condiciones de operación existentes en los sistemas habituales de alimentación forzada mediante tornillo sinfín en las prensas comerciales. Si bien, en dichos sistemas existen fluctuaciones periódicas debido al movimiento del helicoides que impulsa el material pulverizado, se consideró conveniente conocer el efecto de la presión ejercida sobre la alimentación en este sistema.

La alimentación de la corriente de entrada se realizó en la parte central de los rodillos a través de un sistema que introduce cargas discontinuas.

En la Figura 6.6 se esquematizan las dimensiones del equipo empleado para la compactación de los materiales.

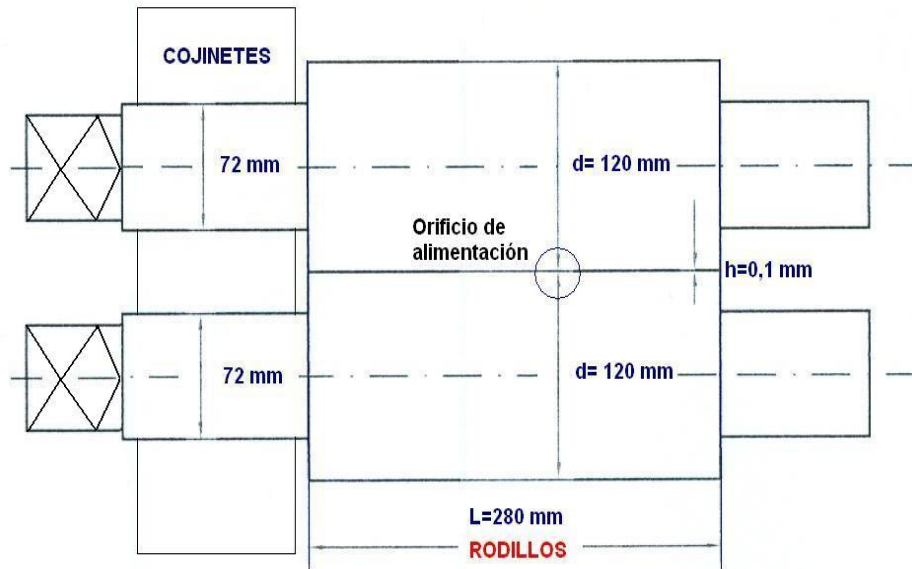


Figura 6.6. Esquema de una vista cenital de los rodillos con sus correspondientes dimensiones.

Las Figuras 6.7 y 6.8 muestran vistas del equipo empleado desde un plano frontal y lateral respectivamente.

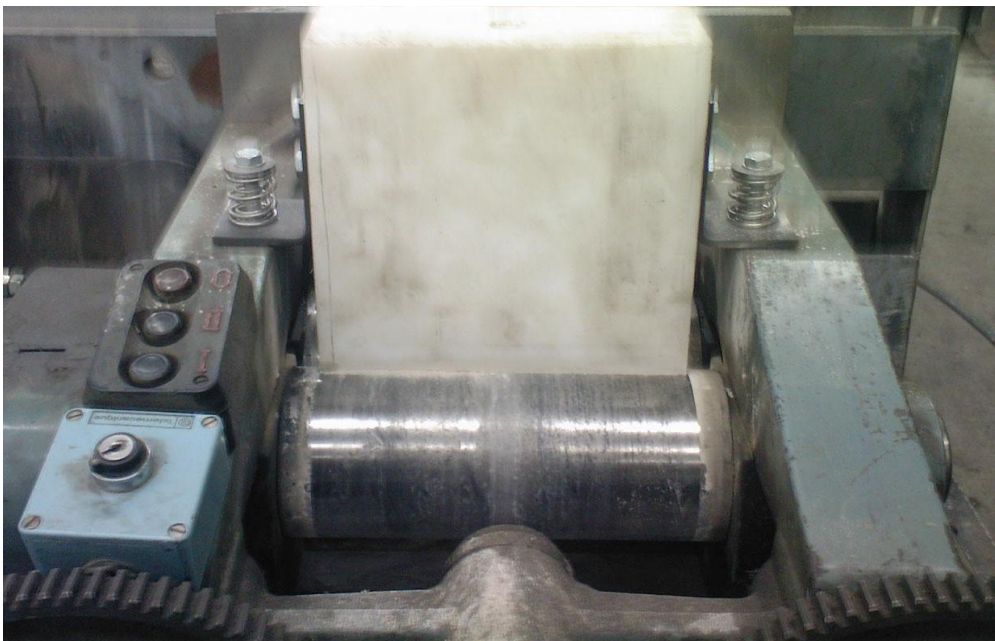


Figura 6.7. Vista frontal del equipo de laminación empleado en los ensayos.

En la zona central de los rodillos puede apreciarse el desgaste ejercido por la fricción de los materiales durante su compresión sobre la superficie metálica.



Figura 6.8. Vista lateral del equipo de laminación empleado en los ensayos.

Las fuerzas de compresión empleadas en un proceso de este tipo suelen variar entre 60 y 80 kN por cada centímetro de generatriz.

Para obtener dicha compresión, es necesario un medio de aporte de presión externo que generalmente suministra un sistema hidráulico.

El diámetro de los rodillos es de 120 milímetros y los cojinetes empleados son lisos con casquillo de bronce y lubricados por baño de aceite con refrigeración por agua.

La figura 6.9 muestra las dimensiones del sistema empleado y los ángulos de incidencia de acuerdo con los orificios de alimentación utilizados en cada caso.

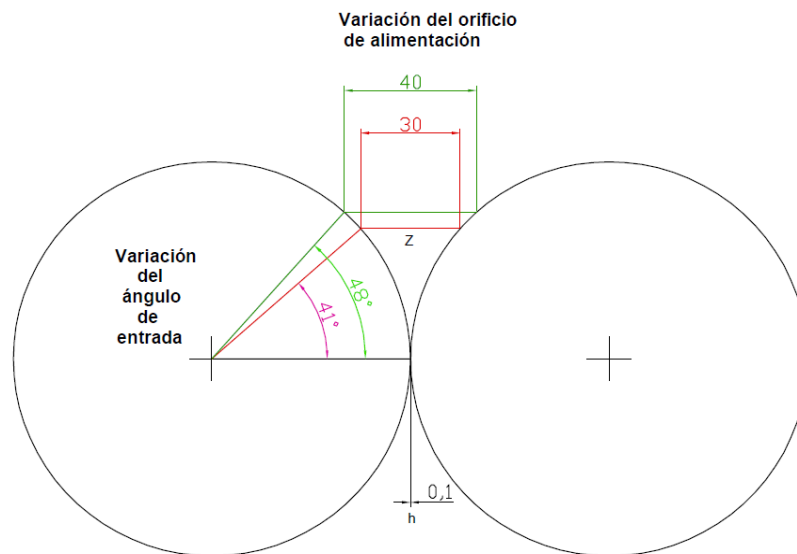


Figura 6.9. Esquema de las dimensiones de los rodillos, en mm, y los ángulos de incidencia correspondientes.

El motor disponible tiene una nominal situada en 4,9 Amperios y una potencia disponible de 2,2 kW. Por lo tanto, y en base a ensayos previos, la potencia necesaria para obtener una torta de producto de espesor y características adecuadas sería de alrededor de 1,5 kW /cm de generatriz. La carga máxima o fuerza de compresión de la prensa es 51,8 kN.

Los rodillos giran a una velocidad constante de 31 rpm lo que se traduce en una velocidad perimetral de 0,19 m/s.

Se realizó un diseño factorial de experimentos variando el diámetro de alimentación (30 y 40 mm) y la apertura entre rodillos (0,10 y 0,15 mm).

A modo de resumen, se presentan los experimentos llevados a cabo con los 3 carbonatos a granular (CA, MG y RE) y con distintas presiones en el sistema de alimentación.

Se analizaron los datos de producción teórica, presión de trabajo en la alimentación, aspecto y propiedades físicas de la lámina formada y consumo del equipo de granulación.

6.3 ANÁLISIS DE RESULTADOS

Los rendimientos de los experimentos llevados a cabo, calculados según la producción teórica con un orificio de entrada de 3 cm de diámetro, se resumen en la Tabla 6.2 para el material CA.

Tabla 6.2. Resultados obtenidos para CA con una apertura entre rodillos de 0,10 mm y 0,15 mm con un orificio de entrada de 3 cm.

<u>Distancia entre rodillos 0,10 mm</u>				
Presión sistema de alimentación (kPa)	Producción (kg/h)	Consumo (A)	Espesor lámina (mm)	Aspecto
25	38,3	3,65	1,3	Muy bueno
35	41,9	4,05	1,2	Bueno
40	43,7	4,15	1,3	Bueno
50	45,6	4,25	1,1	Regular
<u>Distancia entre rodillos 0,15 mm</u>				
Presión sistema de alimentación (kPa)	Producción (kg/h)	Consumo (A)	Espesor lámina (mm)	Aspecto
25	57,4	3,10	1,3	Regular
35	62,9	3,35	1,3	Deficiente, quebradiza
40	65,6	3,45	1,2	Deficiente, quebradiza
50	68,4	3,55	1,2	Deficiente, quebradiza

Un aumento en la presión del sistema de alimentación conduce a una disminución del espesor de la lámina y a un aumento de su densidad.

Los datos de producción teórica están calculados en base a una producción continua de lámina y en función de sus dimensiones y características físicas. Hay que tener en cuenta que el rendimiento real alcanzado en esta etapa corresponde generalmente a un 35% del rendimiento estimado teóricamente.

A pesar de que el hueco entre rodillos se fija en 0,10 mm el espesor de la lámina formada bajo las condiciones de operación empleadas varía entre 1,1 y 1,3 mm.

Esta diferencia se debe fundamentalmente a que, bajo la acción de una tensión, el hueco entre rodillos cambia pues se produce una deformación elástica en la superficie de los rodillos y una deformación temporal en los rodamientos.

Por otra parte, una vez se cesa la aplicación de la tensión entre rodillos, se produce una recuperación elástica en las partículas que forman las láminas y una expansión del aire ocluido en los poros del compacto.

En la figura 6.10 se representan los resultados obtenidos para la variación de los dos parámetros de ajuste (hueco entre rodillos y presión del sistema de alimentación) y su influencia en el porcentaje de láminas formado.

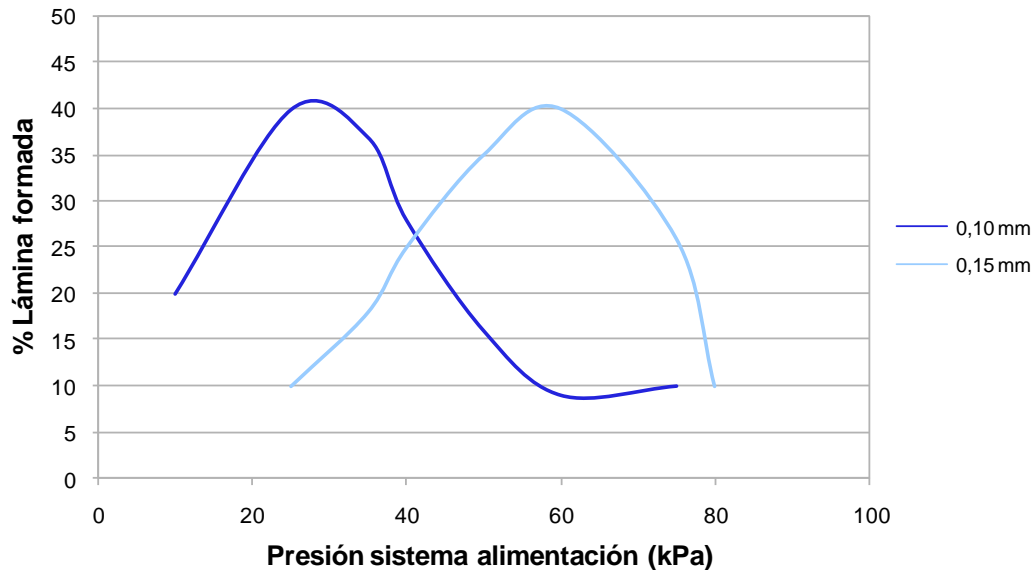


Figura 6.10. Porcentaje de lámina formada en función de la presión de alimentación empleada y el hueco inicial entre rodillos para el material.

A continuación, se resumen los resultados obtenidos para el material MG en los ensayos de compactación. La Tabla 6.3 resume los valores obtenidos para dicho material para una apertura de 0,10 y 0,15 mm respectivamente.

Tabla 6.3. Resultados obtenidos para MG con una apertura entre rodillos de 0,10 mm y 0,15 mm con un orificio de entrada de 3 cm.

<u>Distancia entre rodillos 0,10 mm</u>				
Presión sistema de alimentación (kPa)	Producción (kg/h)	Consumo (A)	Espesor lámina (mm)	Aspecto
25	29,2	2,95	1,2	Muy deficiente
35	32,8	3,50	1,2	Deficiente
40	36,5	3,60	1,2	Deficiente
50	38,3	4,20	1,1	Deficiente
<u>Distancia entre rodillos 0,15 mm</u>				
Presión sistema de alimentación (kPa)	Producción (kg/h)	Consumo (A)	Espesor lámina (mm)	Aspecto
25	43,7	3,10	1,3	Regular
35	49,2	3,35	1,2	Deficiente, quebradiza
40	54,6	3,45	1,2	Deficiente, quebradiza
50	57,4	3,55	1,1	Deficiente, quebradiza

El comportamiento del material MG en compactación es bastante deficiente, siendo necesarias altas presiones sobre la alimentación para poder conseguir formar una lamina y ésta resulta fácilmente quebradiza y con defectos en su estructura. Estos resultados observados concuerdan con todo lo determinado en este trabajo para el carbonato de magnesio MG, pues, debido a su composición, morfología y composición química no presenta un comportamiento en compactación aceptable y es necesario emplear mezclas con otros materiales o el empleo de ligantes para obtener resultados aceptables.

Los rendimientos de los experimentos llevadas a cabo con el material RE se muestran en la Tabla 6.4 para valores de la distancia entre rodillos de 0,10 y 0,15 mm respectivamente.

Tabla 6.4. Resultados obtenidos para RE con una apertura entre rodillos de 0,10 mm y 0,15 mm con un orificio de entrada de 3 cm.

<u>Distancia entre rodillos 0,10 mm</u>				
Presión sistema de alimentación (kPa)	Producción (kg/h)	Consumo (A)	Espesor lámina (mm)	Aspecto
25	32,8	3,3	1,3	Regular
35	34,6	3,4	1,3	Regular
40	36,5	3,6	1,2	Quebradiza
50	40,1	4,3	1,1	Quebradiza
<u>Distancia entre rodillos 0,15 mm</u>				
Presión sistema de alimentación (kPa)	Producción (kg/h)	Consumo (A)	Espesor lámina (mm)	Aspecto
25	49,2	3,0	1,5	Regular
35	51,9	3,3	1,4	Deficiente, quebradiza
40	54,7	3,4	1,4	Deficiente, quebradiza
50	60,2	3,7	1,3	Deficiente, quebradiza

Debido a su mayor carácter elástico las láminas de material RE presentan un mayor espesor que las de los materiales CA y MG tratados en idénticas condiciones. La presión necesaria para obtener los mismos resultados que en el caso del material CA se advierte mayor.

Las presiones en el sistema de alimentación son ligeramente superiores a las empleadas para un orificio de alimentación de 3 cm para poder obtener láminas de buenas condiciones y garantizar un flujo de entrada uniforme.

En la Tabla 6.5 se muestran los resultados obtenidos para el material CA con una apertura entre rodillos de 0,10 mm y 0,15 mm respectivamente y un orificio de entrada de 4 cm.

Tabla 6.5. Resultados obtenidos para CA con una apertura entre rodillos de 0,10 mm y 0,15 mm con un orificio de entrada de 4 cm.

<u>Distancia entre rodillos 0,10 mm</u>				
Presión sistema de alimentación (kPa)	Producción (kg/h)	Consumo (A)	Espesor lámina (mm)	Aspecto
45	51,5	3,65	1,3	Muy bueno
55	56,4	4,05	1,2	Bueno
65	58,9	4,15	1,2	Bueno
75	61,4	4,25	1,1	Regular-Malo
<u>Distancia entre rodillos 0,15 mm</u>				
Presión sistema de alimentación (kPa)	Producción (kg/h)	Consumo (A)	Espesor lámina (mm)	Aspecto
45	77,3	3,10	1,3	Regular
55	84,6	3,35	1,3	Deficiente, quebradiza
65	88,4	3,45	1,2	Deficiente, quebradiza
75	92,0	3,55	1,2	Deficiente, quebradiza

Un aumento en la presión de alimentación conduce a buenos resultados en las láminas obtenidas que presentan una anchura de entre 3,6 y 3,7 cm.

Se produce una eliminación de aire por los extremos del sistema de alimentación que conduce a diversas fisuras en los extremos de la lámina formada. Sin embargo, debido al mayor diámetro del sistema de alimentación se produce un mayor rozamiento entre la superficie de los rodillos y el material a compactar lo que retarda el flujo de entrada de material entre los rodillos y, en consecuencia, la producción de lámina es más discontinua.

Cuando el orificio de alimentación equivale a 4 cm el ángulo de incidencia en la entrada de material pulverizado es mayor y la entrada de material debe ser también mayor para garantizar una buena compactación.

Sin embargo, si la velocidad de alimentación de material es muy elevada puede llegar a saturarse el hueco entre los rodillos y este efecto dispara el consumo eléctrico del equipo de compactación y la lámina sufre tensiones elevadas lo que provoca fisuras considerables.

En la Tabla 6.6 se muestran los valores obtenidos para el material MG empleando una apertura entre rodillos de 0,10 mm y un orificio de entrada de 4 cm de diámetro.

Tabla 6.6. Resultados obtenidos para MG con una apertura entre rodillos de 0,10 mm y 0,15 mm con un orificio de entrada de 4 cm.

<u>Distancia entre rodillos 0,10 mm</u>				
Presión sistema de alimentación (kPa)	Producción kg/h	Consumo (A)	Espesor lámina (mm)	Aspecto
45	39,3	2,95	1,2	Muy deficiente
55	44,2	3,50	1,2	Deficiente
65	49,1	3,60	1,2	Deficiente
75	51,5	4,00	1,1	Regular
<u>Distancia entre rodillos 0,15 mm</u>				
Presión sistema de alimentación (kPa)	Producción kg/h	Consumo (A)	Espesor lámina (mm)	Aspecto
45	58,9	3,10	1,3	Regular
55	66,3	3,35	1,3	Deficiente, quebradiza
65	73,6	3,45	1,2	Deficiente, quebradiza
75	77,3	3,55	1,2	Deficiente, quebradiza

En estas condiciones, las láminas que se han obtenido son de baja calidad y presentan buenos valores de densidad únicamente cuando la presión empleada en el sistema de alimentación es elevada y garantiza un flujo de material uniforme.

La explicación de estos resultados probablemente se encuentra en las malas propiedades de flujo que presenta este material y la gran cantidad de aire que contiene en su seno, lo que dificulta la operación de compactación entre los rodillos.

Cuando se emplean valores más elevados para la apertura entre rodillos los resultados que se obtienen son de peor calidad puesto que no se alcanza el grado de densificación esperado y la producción de finos es elevada.

La Tabla 6.7 muestra los resultados obtenidos cuando el carbonato empleado en compactación fue es RE.

Tabla 6.7. Resultados obtenidos para RE con una apertura entre rodillos de 0,10 mm y 0,15 mm un orificio de entrada de 4 cm.

<u>Distancia entre rodillos 0,10 mm</u>				
Presión sistema de alimentación (kPa)	Producción kg/h	Consumo (A)	Espesor lámina (mm)	Aspecto
45	44,2	3,3	1,3	Regular
55	46,6	3,4	1,3	Regular
65	49,1	3,6	1,2	Quebradiza
75	54,0	4,0	1,1	Quebradiza
<u>Distancia entre rodillos 0,15 mm</u>				
Presión sistema de alimentación (kPa)	Producción kg/h	Consumo (A)	Espesor lámina (mm)	Aspecto
45	66,3	3,0	1,5	Deficiente
55	69,9	3,3	1,5	Deficiente, quebradiza
65	73,6	3,4	1,4	Deficiente, quebradiza
75	81,0	3,7	1,2	Buena

Los ensayos llevados a cabo no hacen sino confirmar los resultados obtenidos en la compactación axial de estos materiales y ofrecen una aproximación en relación con las presiones de trabajo en la alimentación del material y su influencia en el resultado final.

Como puede observarse los valores de producción teórica son considerablemente altos pues son función del mayor volumen útil a emplear en la producción de láminas. Los valores obtenidos para el consumo del equipo son menores de lo esperado, puesto que gran cantidad de material en polvo se cuela entre el hueco de separación entre los rodillos y sale del equipo sin compactarse lo que resulta en una lámina de mala calidad, pues, una mayor apertura entre los rodillos tiene como consecuencia una disminución en la presión aplicada. Para obtener una buena compactación será necesario compensar este descenso con un aumento en la presión de alimentación y un sistema que garantice un flujo continuo de material alimentado entre rodillos.

Por lo que respecta al material RE, las láminas formadas tienen buen aspecto en general llegando, en las mejores condiciones, a presentar una estructura compacta y de elevada resistencia en comparación con los materiales CA y MG. Se obtienen buenos resultados en las láminas para presiones de trabajo en la alimentación superiores de 75 kPa.

Un ejemplo de estas láminas puede verse en la siguiente fotografía (Figura 6.11).

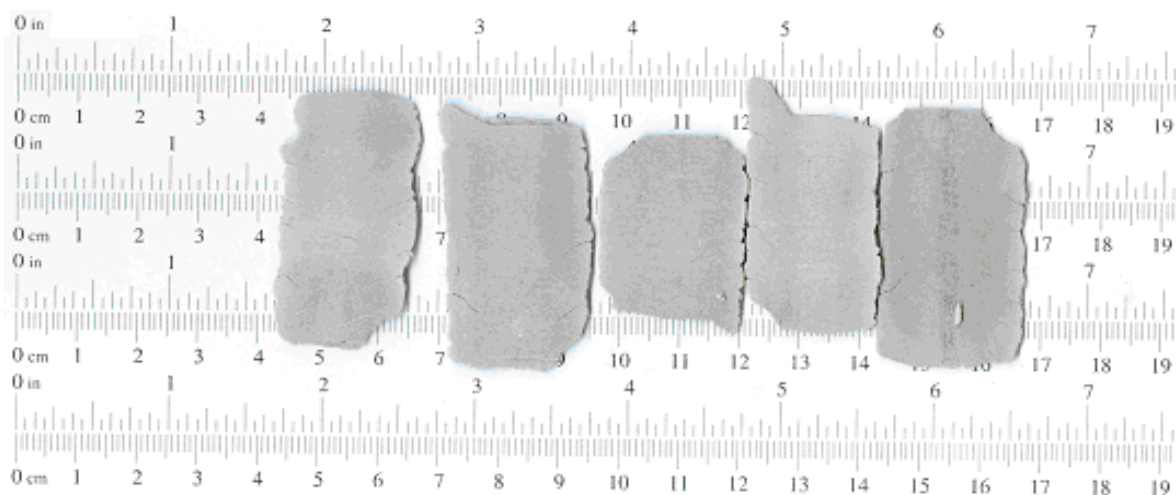


Figura 6.11. Láminas de material RE obtenidas en operación discontinua con un orificio de entrada de alimentación de 3 cm.

Las láminas obtenidas son de buena calidad a pesar de que presentan microfisuras consecuencia probablemente de la expansión del aire atrapado y de la elasticidad del material.

Los materiales CA y RE ofrecen un buen comportamiento en compactación en un amplio rango de presiones en el sistema de alimentación mientras que el material MG resulta muy difícil de laminar mediante este procedimiento, siendo necesarias mayores presiones de trabajo para resultados poco satisfactorios.

Las propiedades más frágiles del material RE compactado hacen que las láminas presenten gran cantidad de fisuras y defectos en su conjunto pero las partes compactadas presentan mayor dureza.

CAPÍTULO 7:

Discusión de resultados

Se analizan las relaciones existentes entre los resultados obtenidos en los capítulos precedentes y se comparan resaltando las aportaciones prácticas derivadas del trabajo experimental realizado y se ponen de manifiesto las limitaciones y los aspectos no resueltos.

De acuerdo con los objetivos planteados en esta memoria, ha de verificarse la posibilidad de compactar los carbonatos pulverizados con el fin de mejorar tanto su manejo como los rendimientos en las tareas de aplicación.

Las determinaciones experimentales realizadas bajo esta premisa comenzaron con la **caracterización de las materias primas a emplear**, que se presentó en el capítulo 3.

La morfología determinada mediante microscopía electrónica evidencia el carácter angular de los gránulos de los carbonatos de calcio (CA) (**Figura 3.15**) y de magnesio (MG) (**Figura 3.16**), mientras que la forma de las partículas del carbonato marino (RE) es laminar (**Figura 3.17**).

Las diferencias en la morfología de las partículas conducen a una diferente geometría de contacto entre las mismas, hecho que contribuirá al desarrollo de diferentes fuerzas de contacto y, por consiguiente, diferente cantidad de trabajo requerido en el proceso de compactación y una resistencia mecánica de los compactos formados significativamente distinta.

Los gránulos del carbonato de magnesio (MG) son más pequeños como lo demuestra la curva de distribución de tamaño de partícula más estrecha obtenida mediante el análisis granulométrico (**Figura 3.6**) y el menor coeficiente de dispersión observado (**Tabla 3.7**). Estos datos concuerdan con los valores más bajos obtenidos para este material al analizar la superficie específica determinada experimentalmente mediante tecnología BET (**Tabla 3.4**).

La composición química de los materiales obtenida mediante análisis químico (**Tabla 3.8**) y difracción de rayos X (**Figura 3.12**), confirma la mayor proporción de MgCO_3 presente en la muestra de material MG en forma de magnesita y dolomita (carbonato doble de calcio y magnesio). El carbonato MG presenta un porcentaje de MgO considerablemente mayor, lo que sin duda, tiene que ver con los resultados observados en los ensayos de compresión uniaxial analizados en el capítulo 5. Además, es conocida la mayor resistencia del MgCO_3 con respecto a la calcita (mayoritaria en el material RE).

Por lo que se refiere a los valores obtenidos mediante el ensayo de permeabilidad (**Tabla 3.10**), éstos concuerdan como cabría esperar con los valores obtenidos para la porosidad calculada a partir de la densidad real y la densidad aparente.

Este hecho tiene su explicación en la mayor facilidad de paso de aire a través del seno de material pulverizado con mayor proporción de huecos. Más interesante y revelador resultaría un estudio de la permeabilidad a diferentes grados de compactación pues aportaría mayor información práctica de cara al comportamiento de los materiales ensayados en compactación en prensa de rodillos, estudio que va más allá de los objetivos de la presente memoria.

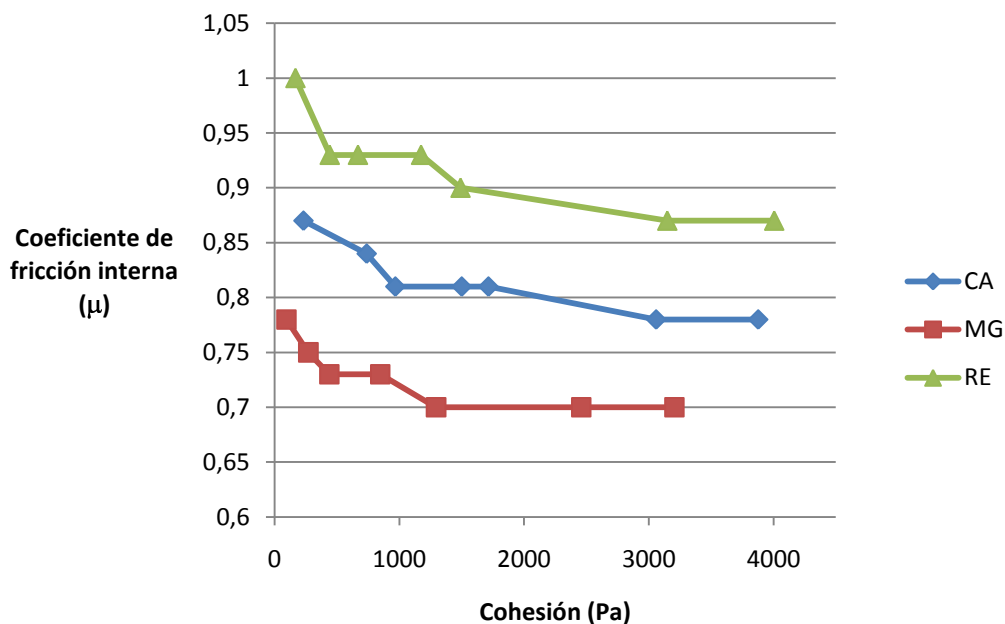
El mayor índice de compresibilidad del carbonato cálcico de origen marino (RE) se atribuye precisamente a la morfología de sus partículas primarias puesto que se produce un mayor apilamiento, al colocarse unas láminas sobre las otras, lo que permite una mayor eliminación del aire contenido en el seno del material.

Por el contrario, en el caso de los otros dos carbonatos (CA y MG), el proceso de reordenación tiene que efectuarse mediante el movimiento de las partículas más pequeñas hacia los huecos existentes entre otras de mayor tamaño lo que implica mayor fricción entre ellas.

El análisis de las propiedades de flujo se centra en cuantificar los esfuerzos de cizalla mediante una célula tipo rotacional a diferentes tensiones normales.

En todos los casos, los valores obtenidos que miden las fuerzas cohesivas entre las partículas son mayores para el carbonato CA. Si bien, por encima de 45 kPa, el carbonato RE supera en magnitud de fuerzas cohesivas al CA. Esto puede deberse a la mayor interacción en la fase de reorganización y empaquetamiento de las partículas y, como se ha dicho previamente, tanto el tamaño de partícula como la morfología particular de este carbonato juegan un papel decisivo.

Tal y como puede verse en la siguiente figura los valores del coeficiente de fricción interna se correlacionan con la cohesión. Dicho coeficiente disminuye gradualmente a medida que las fuerzas de cohesión son mayores.



Es conocida la dependencia de dichos valores con la morfología de las partículas sólidas (Schellart, 2000).

El análisis de los valores obtenidos en los ensayos experimentales de fluidización para el parámetro σ_t (Tabla 4.1) y para el factor de flujo para los carbonatos ensayados, (determinado a partir de las funciones de flujo como la inversa de la pendiente) ; ponen de manifiesto que el carbonato MG presenta unas mejores **propiedades de flujo** con respecto a los otros dos carbonatos.

La misma secuencia se ha observado tanto para el índice de Carr como para el índice de Hausner.

MG<CA<RE

Esto se fundamenta en que el menor límite elástico observado está relacionado con mejores propiedades de flujo pues representa una menor tensión que hay que vencer para sobrepasar las fuerzas cohesivas entre partículas.

Sin duda, un tamaño de partícula menor y, sobre todo, la morfología de las partículas individuales de MG, tienen relación directa con esta observación. Además, la presencia de aglomerados entre partículas primarias contribuye también a un aumento en el factor de flujo. En relación con esta afirmación, puede tener una influencia la mayor cantidad de humedad presente en el carbonato RE, pues la presencia de agua aumenta las fuerzas cohesivas entre partículas.

Los materiales pulverizados pueden descargarse de los silos de almacenamiento fundamentalmente con flujos de dos tipos: régimen másico de descarga o en flujo tipo embudo.

El régimen másico es el flujo de descarga deseado pues, el material pulverizado se encuentra en movimiento en su totalidad, y no existen zonas de volumen muerto o un flujo preferente en el centro del silo de descarga.

El régimen dependerá tanto de las propiedades de flujo de los materiales a tratar como de las fuerzas cohesivas existentes entre las partículas que lo componen.

En base a factores físicos, el carbonato MG presentará un flujo más fácil que los otros dos carbonatos debido fundamentalmente a la distribución más estrecha de tamaño de partícula. Esto es ciertamente contrario a lo esperado pues tal y como se ha comentado con anterioridad, el carbonato MG presenta una mayor superficie específica con respecto a los otros dos carbonatos comparados en este estudio.

Dicha diferencia en la relación superficie/masa permitiría en teoría que las fuerzas cohesivas dominasen con respecto a las fuerzas gravitacionales. Sin embargo, esta observación no es válida para el comportamiento observado para el MG.

Por otro lado, la morfología laminar de las partículas de RE influye de manera decisiva en que muestre las peores propiedades de flujo pues, en teoría, cuanto más esféricas sean las partículas de un material pulverizado menor será su factor de flujo.

Tal y como se ha comentado anteriormente, el parámetro calculado a partir del diagrama de Mohr para la cohesión entre partículas es también menor en el caso del carbonato MG.

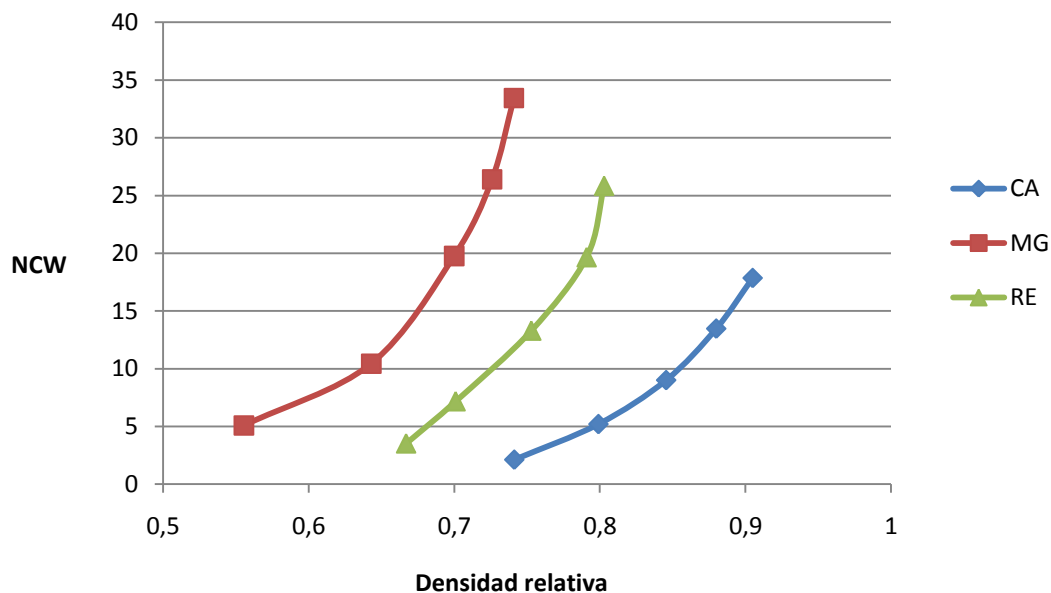
Una vez analizadas las diferencias más significativas que condicionan el comportamiento de los materiales a granel se lleva a cabo un estudio en profundidad basado en su respuesta bajo compresión uniaxial de los carbonatos con el objetivo de identificar los parámetros más relevantes que afectan a su compactación.

Existen diferencias significativas entre los valores de energía requerida para la obtención de compactos en cada uno de los carbonatos analizados. Es evidente que para todas las densidades obtenidas son necesarios valores más altos de energía para el carbonato de magnesio (MG).

El análisis de los **parámetros energéticos** (NCW) asociados con el proceso de compactación proporciona una idea de las propiedades plásticas de cada material, así como de su comportamiento elástico una vez se cesa la aplicación de presión.

Tal y como muestra la **Figura 5.27** puede verse que, para una mayor densidad relativa obtenida, el trabajo necesario, expresado en J/g, es sustancialmente menor en el caso del carbonato CA lo que sin duda confirma la mejor tendencia de este material a convertir la energía empleada en el proceso de compresión en cohesión entre las partículas.

La cantidad de trabajo requerido en el proceso de compactación es un indicador de la resistencia mecánica de los compactos que se forman. Los resultados observados demuestran que en el caso del carbonato CA se requiere un trabajo mucho menor para producir la deformación plástica de las partículas y una densidad relativa elevada. Esta afirmación se corrobora cuando se analizan los resultados obtenidos en los ensayos de resistencia mecánica en el apartado 5.8.



Del mismo modo, el carbonato MG aparece aquí como el de menor densidad relativa siendo necesario mayor trabajo de compresión lo que confirma la poca eficacia práctica de este material en el proceso de compactación.

El material RE presenta una situación intermedia entre los otros dos carbonatos analizados alcanzándose una densidad relativa de 0,8 a altas presiones (509 MPa).

Conviene recordar que una cierta porosidad residual en el compacto obtenido es interesante pues, la reactividad conjugada con una resistencia aceptable cumpliría los objetivos deseados para el transporte, el almacenamiento y la mecanización.

La porosidad final determinará la facilidad con la que el agua penetraría en la estructura del aglomerado formado. En esta línea, la estructura porosa de la superficie del aglomerado permite la penetración de agua rápidamente favoreciendo la humectación de todas las superficies de los granos individuales.

Cuando se analiza el efecto del tamaño de partícula sobre los mecanismos de compactación implicados para los carbonatos empleados en este estudio se observa que, a una cierta presión, las partículas de mayor tamaño se rompen con mayor facilidad y, de manera simultánea, las partículas fracturadas pueden reorganizarse más fácilmente, abandonando los huecos de mayor tamaño entre partículas.

En contraposición, se requieren presiones más elevadas para romper las partículas más pequeñas, debido a que a presiones de compactación bajas la movilidad de estas partículas es muy reducida, lo que resulta en menores densidades de empaquetamiento (Djuric, 1995).

La identificación de los mecanismos implicados en el proceso de compactación se llevó a cabo empleando 3 modelos diferentes: Heckel, Kawakita y Cooper-Eaton.

De las representaciones del modelo de Heckel se obtuvieron analíticamente los valores de la presión medida de deformación " P_y " como indicador de la plasticidad de los carbonatos estudiados.

La transición de la primera zona curva a bajos valores de P (primera etapa de la compactación) a la zona lineal (segunda etapa de la compactación) se relaciona con la mínima presión requerida para formar un compacto.

Precisamente de esta zona lineal se obtiene el valor de la presión media de deformación.

En todos los casos los valores obtenidos para P_y concuerdan con lo esperado según los datos bibliográficos para materiales frágiles y duros (Roberts, 1987).

El menor valor obtenido fue para el carbonato CA lo que sirve como comprobación del mecanismo de deformación plástica que sigue dicho carbonato.

En el caso del carbonato de origen marino (RE), el valor de la presión media de deformación evidencia que puede existir fragmentación de las partículas primarias. Un análisis del tamaño de partícula tras el proceso de compresión uniaxial o un aumento de la superficie específica de las partículas debería corroborar firmemente esta suposición.

El valor considerablemente alto de P_y obtenido al analizar el carbonato MG es resultado de la presencia de MgO y de SiO₂ que confieren mayor dureza de la que corresponde al MgCO₃ en comparación con el CaCO₃.

Este argumento unido al mayor valor de superficie específica (casi el triple con respecto a CA y RE), y al menor tamaño medio de partículas del material MG condicionan, sin lugar a dudas, la peor tendencia de este carbonato a ser aglomerado pues, su propensión a la deformación es menor, dado que el valor del límite de elasticidad obtenido es mayor.

La transición entre el tramo recto asociado a la segunda etapa de compactación y la zona en la que comienza a elevarse la curva se asocia al comportamiento frágil a presiones elevadas. Cuanto mayor sea la pendiente de esta tercera etapa, mayor será el comportamiento frágil y mayor resultará el carácter plástico del compacto.

El modelo de Kawakita se empleó en este estudio con el fin de comprobar los resultados obtenidos mediante el modelo de Heckel.

El grado de reducción de volumen representado en este modelo por el parámetro C es, en todo el rango de presiones, mayor para el material RE. Tal y como se ha mencionado anteriormente, esto es válido a bajas presiones en el proceso de reordenamiento de las partículas. Por otro lado, el material MG presenta un valor del parámetro b^{-1} considerablemente mayor con respecto, tanto a CA como a MG, lo que confirma su mayor límite de elasticidad.

Paralelamente, se empleó el modelo de Cooper-Eaton para diferenciar las etapas de reordenamiento-empaquetamiento y deformación plástica. Esto es posible porque dicho modelo sostiene que el proceso de compresión tiene lugar en dos etapas según una exponencial decreciente.

Según los valores obtenidos para las constantes de dicho modelo, k_3 y k_4 , la etapa de reordenamiento se produce en torno a 50 kPa en el caso del material MG, valor considerablemente más elevado que para los otros dos carbonatos. En la explicación a este suceso influyen, sin duda, factores morfológicos y de tamaño de partícula, ya mencionados con anterioridad.

Por otro lado, se confirma que para el material RE el proceso de deformación comienza a presiones más bajas, seguramente debido a la existencia de una fase de fragmentación.

En todos los casos, el valor de la constante C_1 es mayor que C_2 lo que nos indica claramente que el proceso de reorganización de las partículas tiene más relevancia que la deformación de las partículas en las etapas de compresión (**Tabla 5.7**). Según los datos obtenidos, el carbonato RE presenta un índice de compresibilidad mayor a bajas presiones seguramente favorecido, como se ha venido indicando, por la morfología laminar de este material.

El estudio del comportamiento de **mezclas binarias** de los tres carbonatos se abordó sobre distintas formulaciones variando el contenido de cada uno de ellos. La finalidad principal fue la hipótesis de comprobar si se pueden complementar las características físicas y químicas de los carbonatos con el objetivo de mejorar su comportamiento en compactación.

La posibilidad de incorporar sulfato de calcio hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) como aditivo para mejorar la compresibilidad de los carbonatos estudiados se llevó a cabo mediante mezclas al 15% en peso de sulfato. En todos los casos se analizó el efecto de la adición de dicho ligante sólido en base a los parámetros de la ecuación de Kawakita (a y $1/b$). De los resultados obtenidos se concluye que existe una correlación entre dichos parámetros y la compresibilidad de los carbonatos, lo que debe traducirse en una mejora de la densidad relativa de los compactos obtenidos.

El resultado más significativo obtenido en este apartado fue que la adición de carbonato RE en mezclas con MG o con CA disminuye el trabajo necesario, expresado en J/g, y se obtienen compactos de mejor calidad, aumentando en cierta medida el comportamiento elástico de la mezcla de pulverizados. Como era de esperar, a medida que aumenta la proporción de RE en las mezclas aumenta también el factor de compresibilidad de las mismas.

Se postula que existe cierto grado de fragmentación en las partículas primarias de dichas mezclas, lo que, unido al amplio rango de tamaños de partícula empleado favorece las etapas de compactación por oclusión de huecos entre partículas. Sin embargo, se produce una reducción del correspondiente trabajo de compactación específico cuando se analizan las mezclas binarias entre MG y RE, pues, conforme aumenta la adición de carbonato cálcico de origen marino (RE) a la mezcla es evidente un aumento del grado de cohesión entre partículas.

Es probable que las propiedades de mezclas más complejas no sean simplemente una adición de las propiedades de los componentes individuales por lo que sería interesante determinar, mediante análisis de las presiones medias de deformación o de la resistencia mecánica, posibles efectos sinérgicos.

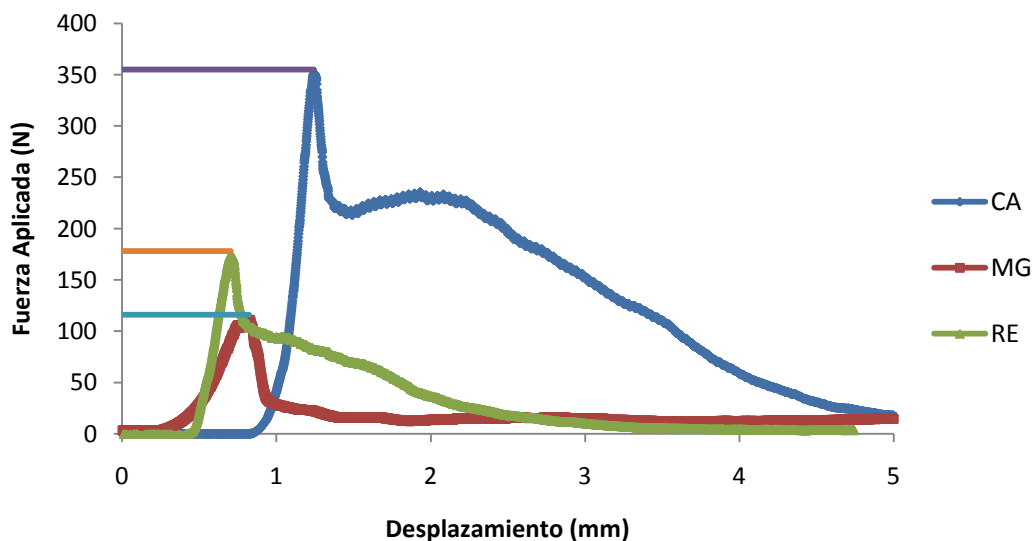
La evaluación de las **propiedades mecánicas** de los compactos formados se llevó a cabo mediante un método especialmente diseñado de acuerdo con la geometría cilíndrica de las probetas obtenidas de manera que se determina la resistencia al paso de un pistón que atraviesa el centro del compacto.

Este método elimina las posibles diferencias a las que puedan dar lugar los distintos gradientes de densidad que se crean por el rozamiento del material pulverizado con las paredes del molde metálico y minimiza el efecto de la disparidad en la relación h/D (altura/diámetro) de los compactos.

Por tratarse de un método comparativo, se somete a todas las muestras al mismo protocolo experimental y se comparan los valores obtenidos mediante el análisis de los perfiles de ruptura obtenidos en cada caso y que fueron representados en la **Figuras 5.51, 5.53 y 5.54**.

El primer pico se corresponde con la fractura de los materiales y su perfil es el típico de un material frágil. En el caso del carbonato CA, ofrece mayor resistencia al paso del pistón a su través debido a la mayor intensidad de los enlaces formados entre partículas.

En la siguiente figura se observan las diferencias en la resistencia observadas en los compactos construidos a una presión de 255 MPa.



El compacto de aglomerado a partir de carbonato CA ejerce una resistencia al paso del pistón del equipo de ensayo que duplica la ejercida por el material RE y es el triple de la ejercida por el compacto fabricado con carbonato (MG).

Las fotografías obtenidas mediante SEM, de los compactos fabricados a una presión de 509 MPa evidencian la fractura de los gránulos y la escasa porosidad que presenta el carbonato CA. **(Figura 5.55)**

Sin embargo, en los compactos de material MG puede verse la mayor cantidad de huecos entre los gránulos o incluso grietas lo que evidencia una menor cohesión entre las partículas de carbonato de magnesio tal y como se advierte en la representación de la densidad relativa frente a la presión de consolidación. **(Figura 5.56)**

La **Figura 5.57** muestra de nuevo el carácter laminar de las partículas del carbonato de origen marino RE. La fractura intergranular pone en evidencia el marcado carácter frágil de este material.

En todos los casos, el material CA presenta mayor resistencia como lo demuestra la mayor pendiente que presenta la representación de la resistencia con la variación de la presión de consolidación. **(Figura 5.58).**

Finalmente, en el capítulo 6, se someten los materiales por separado a un ensayo experimental en un **equipo de compactación mediante rodillos lisos**.

El material CA puede compactarse en un equipo de prensa de rodillos empleando una fuerza de compresión de 12 kN por cada centímetro lineal de generatriz. Para lograr buenos resultados en las plaquetas formadas es necesaria una presión en la zona de alimentación de 45 kPa para favorecer el flujo y garantizar la alimentación continua. El aumento del hueco de alimentación entre rodillos influye de manera negativa pues, se confirma el efecto perjudicial que tiene sobre la eficiencia del proceso.

La primera etapa depende fundamentalmente de los efectos de fricción entre partículas del material granular y la zona de densificación está influenciada mayormente por las características de compresibilidad y el comportamiento plástico del material. Por este motivo, el carbonato CA ofrece mejores resultados con respecto a los otros dos carbonatos ensayados.

El aspecto de las plaquetas obtenidas mediante compresión entre rodillos revela unos resultados similares a los obtenidos mediante compresión uniaxial pues, de manera análoga, el carbonato MG aparece como el de peor resistencia y requiere el reciclado de los rechazos formados para que actúen como núcleos de formación de aglomerados en la siguiente etapa.

Con respecto al carbonato RE cabe señalar que sería interesante el estudio de mezclas con otros materiales (mezclas CA/RE, yeso u otros ligantes inorgánicos u orgánicos) que compensen el elevado carácter elástico que posee, lo que muy probablemente, mejorará su resistencia.

Conviene añadir que la densidad no es el único factor que contribuye a la resistencia mecánica de los aglomerados formados a nivel microscópico pues, las diversas etapas de formación del compacto, donde tiene marcada influencia la velocidad de rotación de los rodillos, que recordemos, en este experimento se mantuvo constante, condiciona el resultado macroscópico final y, por lo tanto, las propiedades del producto final.

La estabilidad y resistencia de las plaquetas que se forman dependen además de las propiedades de cohesión y la eficacia del mecanismo de deformación plástica que gobierna el proceso, de las posibles grietas o fisuras generadas debido al desgaste.

CAPÍTULO 8:

Conclusiones

Se enfatiza el alcance del estudio experimental llevado a cabo y se exponen las reflexiones de mayor trascendencia y los puntos principales de la tesis.

De acuerdo con los objetivos planteados en el Capítulo 1; verificar la posibilidad de compactar la caliza pulverizada para mejorar, tanto su manejo como sus rendimientos en la aplicación, se detallan a continuación los avances y logros alcanzados en relación con la calificación previa de las materias primas a emplear, las propiedades de flujo, los efectos bajo compresión y el estudio de las propiedades mecánicas, para finalmente ensayar a escala piloto la compactación en un sistema piloto de prensa de rodillos.

1. En lo que respecta a la caracterización física:

De las muestras objeto de estudio, dos carbonatos cálcicos y un carbonato de magnesio, se puede concluir:

- a) Existe una relación directa entre los valores obtenidos mediante la determinación de la superficie específica del carbonato de magnesio (MG) y su comportamiento en compresión uniaxial. Las partículas pequeñas del carbonato de magnesio no compactan bien debido a que presentan un índice de dureza elevado.
- b) La morfología laminar de las partículas de la caliza marina (RE) es determinante en su comportamiento a elevadas presiones y experimenta fragmentación. A presiones bajas, su índice de compactación es mayor. Este hecho se justifica en relación a su morfología y al hecho de que dicho material presenta una porosidad más elevada, si bien, una vez se elimina todo el aire, los poros más pequeños colapsan únicamente a valores considerables de tensión de compactación. Este carbonato posee un carácter frágil más acusado que los otros carbonatos estudiados y presenta una mayor capacidad de deformación experimentando también una mayor reducción en su volumen aparente.
- c) El carbonato cálcico (CA) presenta mayores fuerzas de cohesión entre partículas y el factor de compresibilidad de este material es muy superior al de los otros carbonatos estudiados.

2. En lo relativo a las propiedades de flujo y de acuerdo con los valores obtenidos en los ensayos experimentales de fluidización para el parámetro σ_t (límite elástico) y para el factor de flujo determinado a partir de los ensayos de cizalla:

- a) El carbonato de magnesio (MG) presenta mejores propiedades de flujo con respecto a los carbonatos de calcio debido fundamentalmente a factores físicos de sus partículas individuales y a que sus fuerzas cohesivas son menores.
- b) Se establece una comparación entre los índices de flujo obtenidos para cada uno de los carbonatos que identifica su comportamiento y se obtiene el coeficiente de fricción resultando los valores coherentes con los hallazgos obtenidos mediante ensayos de fluidización, ensayos de cizalla con célula rotacional y ensayos en el reómetro de Freeman.

3. En lo que se refiere al comportamiento bajo compresión uniaxial:

- a) El trabajo neto de compresión necesario para construir compactos de los distintos carbonatos empleados en este estudio es variable según la tensión de compresión aplicada pero siempre resulta mayor en el caso del material MG. Por lo que respecta al trabajo elástico es superior en el material RE.
- b) La compresibilidad de las mezclas aumenta a medida que se añade RE a la mezcla con MG, sin embargo, el efecto es contrario en el caso de las mezclas binarias CA-RE, lo que indica que la tendencia de esta mezcla a convertir el trabajo de compresión en adhesión entre partículas no es tan eficaz como para el carbonato CA por separado.
- c) La adición de $\text{Ca}_2\text{SO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ aumenta en todos los casos la compresibilidad en comparación con los materiales CA, MG y RE por separado.
- d) La correlación entre la resistencia mecánica, determinada mediante el método propuesto, y el trabajo neto de compresión indica que se obtienen compactos de CA con una mayor resistencia siendo necesario un menor trabajo de compactación en su formación.

Esta tendencia no se ve reflejada para los materiales MG y RE, puesto que para la formación de los compactos se requiere mayor trabajo de compresión alcanzando, sin embargo, una menor resistencia mecánica.

e) La incorporación de RE en la mezcla con MG aumentaría la resistencia de los compactos formados.

f) Existe fragmentación en el mecanismo de compactación del material RE. Por el contrario, en los materiales CA y MG la fragmentación de las partículas no es apreciable.

4. Del trabajo experimental llevado a cabo en el equipo piloto de compactación entre rodillos se deduce:

a) El material CA puede compactarse en un equipo de prensa de rodillos empleando una fuerza de compresión de 45 kN, presiones en el sistema forzado de alimentación superiores a 45 kPa y un espacio de separación entre rodillos de 0,10 mm.

b) La compactación entre rodillos es un método idóneo para la aglomeración de los carbonatos estudiados por tratarse de una operación continua que favorece la formación de gránulos de alta densidad y obvia una etapa de secado que eleve en exceso el coste de producción.

CAPÍTULO 9:

Bibliografía

Listado de los artículos científicos, libros, tesis y demás material bibliográfico consultado.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abdullah E.C., Geldart D. (1999) *The use of bulk density measurements as flowability indicators*. Powder Technology. 102, 151–165
- Abhaykumar B. (2006) *Correlation between physical properties and flowability indicators for fine powders*. M.S. Thesis. University of Saskatchewan (Canada).
- Amale N. (1996) *Etude de la fluidisation agitée des poudres fines*. Thèse de doctorat. Université de Technologie de Compiègne.
- Antikainen O.K., Yliruusi J.K. (1997) *New parameters derived from tablet compression curves. Part II. Force-Displacement Curve*. Drug Development and Industrial Pharmacy. 23 (1), 81-93
- Anuario de Acuicultura*. Consellería de Pesca e Asuntos Marítimos. Xunta de Galicia. (2007)
- Bacher C. et al. (2008) *Compressibility and compactibility of granules produced by wet and dry granulation*. International Journal of Pharmaceutics. 358, 69–74
- Bocanegra-Bernal, M.H. (2002) *Agglomeration of magnesia powders precipitated from sea water and its effects on uniaxial compaction*. Materials Science and Engineering. A333, 176-186
- Bohnet H.v.M. *Mechanische Verfahrenstechnik*. Willey-VCH. (2004).
- Bortzmeyer D., Goimard J.C. (1996) *Mechanical properties and attrition behaviour of CaCO₃ powders: influence of particle shape*. Powder Technology. 86, 163-169
- Brendel L., Morgeneyer M., Kadau D., Schwedes J., (2003) *Compaction of cohesive Powders a novel description*. D. E. Wolf. AIDIC Conference Series. 6, 55-66
- Briscoe, B.J., Rough S.L. (1998) *The effects of wall friction in powder compaction*. Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects. 137, 103-116
- Bruch C.A. (1967) *Problems in die pressing submicron size alumina powder*. Ceramic Age. 83 (10), 44-53
- Brunauer S., Emmett P.H., (1938) Teller E. *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*. J. Am. Chem. Soc. 60 (2), 309-319

- Carr, R. L. (1965) *Classifying flow properties of solids*. Chemical Engineering. 1, 69–72
- Carson J.W., Harald Wilms. (2006) *Development of an international standard for shear testing*. Powder Technology. 167, 1-9
- Castellanos A., J.M. Valverde, M.A.S. Quintanilla. (2004) *The Sevilla Powder Tester: a tool for characterizing the physical properties of fine cohesive powders at very small consolidations*. KONA Powder and Particle. 22, 66-81
- Chandler H.W., Sands C.M., Song J.H., Withers P.J., McDonald S.A. (2008) *A plasticity model for powder compaction processes incorporating particle deformation and rearrangement*. International Journal of Solids and Structures. 45, 2056–2076
- Changquan Sun, Grant D.J.W. (2001) *Influence of elastic deformation of particles on Heckel analysis*. Pharmaceutical Development and Technology. 6 (2), 193-200
- Cheong Y.S. et al. (2005) *The production of binderless granules and their mechanical characteristics*. Chemical Engineering Science. 60, 4045-4053
- Cooper, A.R.; Eaton, L.E. (1962) *Compaction behaviour of several ceramic powders*. Journal of American Ceramic Society. 45, 97-101
- Coury J.R., Aguiar M.L. (1995) *Rupture of dry agglomerates*. Powder Technology. 85, 37-43
- Cunningham J.C., Sinka I.C. Zavaliangos A., (2004) *Analysis of Tablet Compaction. I. Characterization of Mechanical Behaviour of Powder and Powder/Tooling Friction*. Journal of Pharmaceutical Sciences, 93 (8), 2022-2039
- Davies P.N. (2007) *The determination of the mechanical strength of tablets of different shapes. Research Paper*. European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics. 67, 268-276
- Dec. R. T., Zavaliangos A. (2003) *Analysis of powder processing in the roller press using finite element modelling*. XXII International Mineral Processing Congress Cape Town, South Africa.
- Dec. R.T., A. Zavaliangos. (2003) *Comparison of various modelling methods for analysis of powder compaction in roller presses*. Powder Technology, 130, 265-271

- Denny P.J. (2002) *Compaction equations: a comparison of the Heckel and Kawakita equations*. Powder Technology. 127, 162-172
- Dhodapkar S., Bates L., Klinzing G., Wypych P. (2006) *Guidelines for Solids Storage, Feeding and Conveying*. Chemical Engineering. 113 (1), 26-33
- Djuric M., Marinkovic-Neducin R. (1995) *Particle size range as a factor influencing compressibility of ceramic powders*. Ceramics International. 21, 227-230
- Ennis B.J. (1996) *Agglomeration and size enlargement "Session summary paper"*. Powder Technology. 88, 203-225
- Es-Sahed M.H.H. (1992) *The compaction characteristics of binary mixtures powders*. Eng. Sci. 4 (1), 79-94
- Feise H.J. (2003) *On the future of solids processing*. Chemical Engineering Research and Design. 81 (8), 837-841
- Feng Li, Flessner R., Meyer B., Oeffinger E. (2006) *Understanding Critical Parameters in Roller Compaction Process and Development of a Novel Scaling Method for Roller Compaction Process*. 5th World Congress on Particle Technology. Florida.
- Finck, A. *Fertilizantes y fertilización: Fundamentos y métodos para la fertilización de cultivos*. Ed. Reverté. (1988)
- Flore K., Schoenherr M., Feise H. (2008) *Aspects of granulation in the chemical industry*. Powder Technology. doi:10.1016/j.powtec.2008.04.01. Article in press.
- Foo Y.Y., Y. Sheng. (2004) *An experimental and numerical study of the compaction of alumina agglomerates*. International Journal of Solids and Structures. 41, 5929-5943
- Freeman R., Cooke J. (November, 2006) *Understanding powder behaviour by measuring bulk, flow and shear properties*. Pharmaceutical Technology Europe. 18 (11)
- Freitag F., Kleinebudde P. (2003) *How do roll compaction / dry granulation affect the tableting behaviour of inorganic materials. Comparison of four magnesium carbonates*. European Journal of Pharmaceutical Sciences. 19, 281-289

- Frenning G., Nordström J., Alderborn G. (2008) *Effective Kawakita parameters for binary mixtures*. Powder Technology. doi:10.1016/j.powtec.2008.04.016. Article in press
- Friedrich, A. (2003) *Dry Agglomeration Technology using BEPEX Roller Compaction Technology*. Hosokawa Micron Powder Systems
- Galen S., Zavaliangos A. (2005) *Strength anisotropy in cold compacted ductile and brittle powders*. Acta Materialia. 53, 4801-4815
- García-Dodeja E., Macías, F. (1984). Caracterización de suelos ácidos (Podsoles-Andosoles-Suelos aluminicos) de Galicia. Relación con los procesos edafogeoquímicos. I Congreso Nacional de la Ciencia del Suelo (Madrid), 589-602.
- Geldart D. *Types of gas fluidization*. Powder Technology. 7 (5), 285-292 (1973)
- Gomez-Amoza J.L., Stanley-Wood N.G. (1991) *Relationships between flow properties, compression behaviour and mechanical characteristics of prednisone-microcrystalline cellulose tablets*. Drug Dev. Ind. Pharm. 17 (9), 1241-1254
- Gray W.G., Miller C.T. (2004) *Examination of Darcy's Law for flow in porous media with variable porosity*. Environmental Science & Technology. 38 (22), 5895-5901
- Grossmann L. Tomas J. Csöke B. (2004) *Compressibility and flow properties of a cohesive limestone powder in a medium pressure range*. Granular Matter. 6, 103-109
- Guigon P. et al. (2007) *Roll Pressing*. Handbook of Powder Technology. Elsevier
- Guigon P., Simon O. (2003) *Roll Press Design- Influence of force feed systems on compaction*. Powder Technology. 130, 41-48
- Han L.H. et al. (2008) *A modified Drucker-Prager Cap model for die compaction simulation of pharmaceutical powders*. International Journal of Solids and Structures. 45, 3088-3106
- Heckel W. (1961) *Density-pressure relationship in powder compaction*. Trans. Metall. Soc. AIME 221, 1001-1008
- Heckel, R.W. (1961) *An analysis of powder compaction phenomena*. Trans. Metall. Soc. AIME 221, 671-675

- Herting M.G., Kleinebudde P. (2007) *Roll compaction/dry granulation: Effect of raw material particle size on granule and tablet properties*. International Journal of Pharmaceutics. 338, 110-118
- Holdich R. (2002) *Fundamentals of Particle Technology*. Midland Information Technology and Publishing.
- Holt E.M. (2004) *The properties and forming of catalysts and absorbents by granulation*. Powder Technology. 140, 194-202
- Huang Q. , H. Zhang, J.X. Zhu. (2007) *The flowability and fluidisability of powders- Exploring new methods for powder's flow and fluidisation properties*. Proceedings of International Congress on Particle Technology. Nüremberg.
- Huffine C.L., Bonilla C.F. (1962) *Particle-size effects in compression of powders*. AIChE Journal. 8 (4), 490-493
- Inman S.J., Briscoe B.J. et al. (2008) *Axial tensile fracture of microcrystalline cellulose compacts*. International Journal of Pharmaceutics. 349, 172–179
- Jain Sunil. (1999) *Mechanical properties of powders for compaction and tableting: an overview*. Pharmaceutical Science and Technology Today. 2 (1), 20-31
- Johanson J.R. (September, 1965) *Factors influencing the design of roll-type briquetting presses*. 9th Biennial Conference of The International Briquetting Association. Denver, Colorado
- Johanson J.R. (1996) *Roll press feed systems*. Powder handling & processing. 8 (2), 159-163
- Johanson J.R. (1977) *Use of theory for design and selection of roll presses for agglomeration and compaction*. AIME. Agglomeration 77 – 2nd International Symposium on Agglomeration (Atlanta)
- Jouenne C.A. (1975) *Traité de céramiques et matériaux minéraux*. Editions Septima. Paris.
- Kasá P. et al. (2009) *Study of the compaction behaviour and compressibility of binary mixtures of some pharmaceutical excipients during direct compression*. Chemical Engineering and Processing. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, Vol.48, (4), 859-863

- Kawakita, K., Lüdge, H.G. (1971) *Some considerations on powder compression equations*. Powder Technology. 4, 61-68
- Kaye B.H. (1967) *Permeability techniques for characterizing fine powders*. Powder Technology. 1 (1), 11-22
- Kaye B.H. (1997) *Powder Mixing*. Powder Technology Series. Chapman & Hall. London
- Khoey A. R. et al. (2008) *Modeling of large deformation frictional contact in powder compaction processes*. Applied Mathematical Modelling. 32, 775–801
- Kleinebudde P. (2004) *Roll Compaction/dry granulation: pharmaceutical applications*. European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics. 58, 317-326
- Kunii D., Levenspiel O. (1991) *Fluidization Engineering*. 2nd Edition, Butterworth-Heinemann, Stoneham
- Kunin N.F., Yurchenko B.D. (1967) *Porosity versus pressure during the compacting of powders and probabilistic nature of densification law*. Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 6 (12)
- Kurtz B.E., Barduhn A.J. (1960) *Compacting granular solids*. Chemical Engineering Progress. 56 (1), 67-72
- Lazic Z.R. (2004) *Design of Experiments in Chemical Engineering. A practical Guide*. Wiley-VCH.
- Leuenberger H. (1985) *Compression of binary powder mixtures and solubility parameters of solids*. International Journal of Pharmaceutics. 27 (2-3), 127-138
- Leuenberger H. (1982) *The compressibility and compactibility of powder systems*. International Journal of Pharmaceutics. 12 (1), 41-55
- Litster J.D. (2003) *Scaleup of wet granulation processes: science not art*. Powder Technology. 130, 35-40
- Litster, J. D. and Ennis, B. (2004) *The Science and Engineering of Granulation Processes*. Netherlands: Kluwer Academic Publishers.
- Lowell S., Shields J.E., Thomas M.A. Thommes M. (2004) *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*. Kluwer Academic Publishers.

- Masteau J.C., Thomas G. (1999) *Modelling to understand porosity and specific surface area changes during tableting*. Powder Technology. 101, 240-248
- Matsumoto R.L.K. (1986) *Generation of powder compaction response diagrams*. Journal of the American Ceramic Society. 69, 246-247
- Mattsson S., Nyström C. (2000) *Evaluation of strength-enhancing factors of a ductile binder in direct compression of sodium bicarbonate and calcium carbonate powders*. European Journal of Pharmaceutical Sciences. 10, 53–66
- McGee E. (2006) *Predicting Powder Flow Behaviour- A new approach*. Chemical Engineering. 113 (5), 34-36
- Michrafy A., Diarra H., Dodds J.A. (2008) *Compaction behaviour of binary mixtures*. Powder Technology. Doi:10.1016/j.powted.2008.04.066. *Article in Press*
- Michrafy A., Dodds J.A., Kadiri M.S. (2004) *Wall friction in the compaction of pharmaceutical powders: measurement and effect on the density distribution*. Powder Technology. 148, 53– 55
- Michrafy A., Ringenbacher D., Tchoreloff P. (2002) *Modelling the compaction behaviour of powders: application to pharmaceutical powders*. Powder Technology. 127, 257-266
- Miguélez-Morán A.M. et al. (2008) *The effect of lubrication on density distributions of roller compacted ribbons*. International Journal of Pharmaceutics. 362, 52-59
- Mohammed H., Briscoe B.J. Pitt K.G. (2005) *The interrelationship between the compaction behaviour and the mechanical strength of pure pharmaceutical tablet*. Chemical Engineering Science. 60, 3941-3947
- Morgeneyer M., Brendel L. (2004) *Early stage compaction of cohesive powders*. International Conference for Particle Technology. Nüremberg.
- Morgeneyer M., Schwedes J.(2004) *On the measurement of tensile strength of dry agglomerates*. 8th Int. Conf. on Bulk Materials Storage, Handling and Transportation, Wollongong, NSW Australia.
- Morgeneyer M., Schwedes J. (2005) *Microscopic and macroscopic compaction of cohesive powders*. Powders & Grains International Conference. Taylor and Francis. Stuttgart, (Germany).

- Mort P. (2001) *Analysis and application of powder compaction diagrams*. Handbook of Powder Technology. 10, 117-125
- Mort P. (2005) *Scale-up of binder agglomeration processes*. Powder Technology. 150, 86-103
- Mosquera-Losada R. et al. (2007) *Lime, sewage sludge and mineral fertilization in a silvopastoral system developed in very acid soils*. Agroforestry Systems. 70 (1), 91-101
- Norma Europea EN 196-6 (4). *Methods of testing cement. Determination of fineness*. (1989)
- Perry R.H. Green D.W. (2008) *Perry's Chemical Engineers Handbook, 8th Ed.* Mc Graw Hill.
- Petit Renaud A. B. (1998). *Compaction des poudres en presse a rouleaux lisses alimentée par une vis horizontale*. Thèse de doctorat. Université de Technologie de Compiègne.
- Pietsch W. (2002) *Agglomeration Processes. Phenomena, Technologies, Equipment*. Wiley-VCH. ISBN: 3-527-30369-3
- Pietsch W. (2003) *An interdisciplinary approach to size enlargement by agglomeration*. Powder Technology. 130, 8-13
- Pietsch W. (1997) *Granulate Dry Particulate Solids by Compaction and Retain Key Powder Particle Properties*. Chemical Engineering Progress. 93 (4), 24-46
- Pietsch W. (1987) *Roll Pressing*. 2nd Ed. Powder Advisory Center. ISBN: 0-85501-175-0
- Pietsch W. (1996) *Successfully Use of Agglomeration for Size Enlargement*. Chemical Engineering Progress. 92 (4), 29-45
- Pontier C. et al. (2001) *About the use of stoichiometric hydroxyapatite compression-index of manufacturing process on compressibility*. European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics. 51, 249-257
- Pontier C. et al. (2002) *Use of cycles of compression to characterize the behaviour of apatitic phosphate powders*. Journal of the European Ceramic Society. 22 (8), 1205-1216

- Poquillon D. et al. (2002) *Cold compaction of iron powders- Relations between powder morphology and mechanical properties. Part I: Powder preparation and compaction.* Powder Technology. 126, 65-74
- Poquillon D. et al. (2002) *Cold compaction of iron powders- Relations between powder morphology and mechanical properties. Part II: Bending tests: results and analysis.* Powder Technology. 126, 75-84
- Prescott J.K., Roger A. Barnum. (October, 2000) *On Powder Flowability.* Pharmaceutical Technology Magazine. 60-84
- Radeka M. et al. (1995) *Compaction Mechanism as the Function of Atomized Powder Particle Size.* Ceramics International. 21, 249-255
- Ramaswamy C.M. et al. (1970) *Compaction of mixture of materials.* Chemical Engineering Journal. 1 (2), 168-171
- Reynolds G.K. et al. (2005) *Breakage in granulation: A review.* Chemical Engineering Science. 60, 3969-3992
- Rhodes M. (2008) *Introduction to particle technology.* 2nd Edition. John Wiley & Sons.
- Riera M.D., Prado J.M. (2006) *Modelización y simulación de la etapa de compactación en PM.* Revista de Metalurgia. 42 (6), 456-462
- Roberts R.J., Rowe R.C. (1989) *Brittle-ductile transitions in die compaction of sodium chloride.* Chemical Engineering Science. 44 (8), 1647-1651
- Roberts R.J., Rowe R.C. (1987) *The compaction of pharmaceutical and other model materials – A pragmatic approach.* Chemical Engineering Science. 42 (4), 903-911
- Rumpf H. (1977) *Particle adhesion.* AIME. Agglomeration 77 – 2nd International Symposium on Agglomeration (Atlanta)
- Rumpf H. (1962) *The strength of granules and agglomerates.* W.A. Knepper, Interscience Publishers. New York.
- Rumpf H., Herrmann W. (1970) *Eigenschaften, Bindungsmechanismen und Festigkeit von Agglomeraten.* Aufbereitungs Technik. 3, 117-127

- Saleh K., X.B.Cami, A. Thomas, P. Guigon. (2006) *An experimental study of the fluidisation behaviour of Geldart C Class powders*. KONA Powder and Particle. 24, 134-145
- Santomaso A., Lazzaro P., Canu P. (2003) *Powder flowability and density ratios: the impact of granules packing*. Chemical Engineering Science. 58, 2857-2874
- Schellart W.P. (2000) *Shear test results for cohesion and friction coefficients for different granular materials: scaling implications for their usage in analogue modelling*. Tectonophysics 324, 1–16
- Schmitt R., Feise H. (2004) *Influence of Tester Geometry, Speed and Procedure on the results from a Ring Shear Tester*. Part & Part.Syst. Charact. 21, 403-410
- Schubert, H. (1981) “*Principles of Agglomeration*”, *Int. Chem. Eng.*, 21, (3), 363-371
- Schulze D. (2008) *Powders and Bulk Solids: Behavior, Characterization, Storage and Flow*. Springer.
- Schulze D., Wittmaier A. (2007) *Measurement of flow properties of powders at very small consolidation stresses*. Bulk Solids & Powder-Science & Technology. 2 (1), 47-54
- Schwedes J. (2002) *Consolidation and flow of cohesive bulk solids*. Chemical Engineering Science. 57, 287–294
- Seville J.P.K., C. D. Willett and P. C. Knight. (2000) *Interparticle forces in fluidisation: a review*. Powder Technology. 113 (3), 261-268
- Shapiro I. (1995) *Compaction of Powders XII. Evaluation of published compaction equations for modelling purposes*. Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials. 1 (2), 97-114
- Sidorenko I., Rhodes M.J. (2004) *Influence of pressure on fluidization properties*. Powder Technology. 141, 137-154
- Simon O. (2000) *Etude expérimentale de l'interaction. Alimentation-compaction dans une presse à rouleaux lisses alimentée par une vis horizontale*. Thèse de doctorat. Université de Technologie de Compiègne.
- Simon O., Guigon P. (2003) *Correlation between powder-packing properties and roll press compact heterogeneity*. Powder Technology. 130, 257-264

- Sommer K., Hauser G. (2003) *Flow and compression properties of feed solids for roll-type presses and extrusion presses*. Powder Technology. 130, 272-276
- Sonnergaard J.M. (2000) *Impact of particle density and initial volume on mathematical compression models*. European Journal of Pharmaceutical Sciences. 11, 307-315
- Thompson, L.M.; Troeh F. R. (1988) Los suelos y su fertilidad. Ed. Reverté.
- Tomas J. (2004) *Fundamental of cohesive powder consolidation and flow*. Granular Matter. 6, 75–86
- Tomas J. (2001) *Particle adhesion and powder flow behaviour*. Handbook of Conveying and Handling of Particulate Solids. Handbook of Powder Technology. 10, 761-769
- Tomas J. (2004) *Product design of cohesive powders-Mechanical properties, Compression and Flow Behaviour*. Chemical Engineering Technology. 27 (4), 1-14
- Tomas J. (2003) *The mechanics of dry, cohesive powders*. Powder Handling and Processing. 15, 296-314
- Toomey R.D., Johnstone H.F. (1952) *Gaseous fluidization of solid particles*. Chemical Engineering Progress. 48 (5), 220-226
- Ullmann's Processes and Process Engineering*. Wiley-VCH; (2004)
- Vachon M.G., Chulia D. (1999) *The use of energy indices in estimating powder compaction functionality of mixture in pharmaceutical tableting*. International Journal of Pharmaceutics. 177 (2), 183-200
- Valverde J.M., Castellanos A. (2007) *Types of gas fluidization of cohesive granular materials*. Physical Review E 75, 031301-031306
- Varma Y.B.G., Gopichand T., Venkateswarlu D. (1968) *Particle size distribution in compacts of solids*. Journal of Chemical & Engineering Data. 13 (4), 498-503
- Verkoeijen D., Meesters G.M.H. (2002) *Determining granule strength as a function of moisture content*. Powder Technology. 124, 195-200
- Viana M. Jouannin P., Pontier C., Chulia D. (2002) *About pycnometric density measurements*. Talanta. 57, 583-593

- Walker E.E. (1923) *The properties of powders. Part VI. The compressibility of powders.* Trans. Faraday Soc. 19, 73 – 82
- Weinekötter R. (2006) *Mixing of Solids.* (Particle Technology Series). Kluwer Academic Publishers.
- Wu C.Y. et al. (2005) *Modelling the mechanical behaviour of pharmaceutical powders during compaction.* Powder Technology. 152, 107-117
- York D.W. (2003) *An industrial user's perspective on agglomeration development.* Powder Technology. 130, 14-17
- Yus Aniza Yusof, Smith A.C. (2005) *Roll compaction of maize powder.* Chemical Engineering Science. 60, 3919-3931
- Zavaliangos A. (2003) *A numerical study of the development of tensile principal stresses during die compaction.* Particulate Science and Technology. 21 (2), 105-115

ANEXOS

A-I

ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

CA :	Carbonato cálcico (caliza)
MG :	Carbonato de magnesio (caliza magnesiánica)
RE :	Carbonato cálcico de origen marino
YS :	Yeso (Sulfato cálcico)
GCC :	Ground Calcium Carbonate
PCC :	Precipitated Calcium Carbonate
n :	Índice de Coordinación
D_{max} :	Resistencia teórica máxima a la deformación
CIP :	Cold Isostatic Pressing
HIP :	Hot Isostatic Pressing
ρ_{pyc} :	Densidad real (medida con picnómetro)
ε :	Porosidad o fracción de huecos
SEM :	Scanning electron microscopy
IC :	Índice de Carr
IH :	Índice de Hausner
U :	Velocidad superficial de gas
U_{mf} :	Velocidad mínima de fluidización
U_{mb} :	Velocidad mínima de burbujeo

QF :	Factor de calidad de fluidización
σ_t :	Límite elástico
Cy :	Cohesión
θ :	Ángulo de fricción interna
μ :	Coeficiente de fricción interna
φ_e :	Ángulo efectivo de fricción interna
YL :	Yield Locus
ffc :	Función de flujo
SI :	Stability Index
BFE :	Basic Flow Energy
FRI :	Flow Rate Index
W :	Constante de Walker
Py :	Presión media de deformación
FEM :	Finite Element Modelling
DEM :	Discrete Element Modelling
C :	Grado de reducción de volumen
NCW :	Net Compression Work
EW :	Elastic Work

A-II

LISTA DE FIGURAS

Capítulo 1

Figura 1.1. Carbonatos pulverizados empleados como materias primas.....	25
Figura 1.2. Esquema conceptual de los campos de estudio de la tesis doctoral	26

Capítulo 2

Figura 2.1. Aspecto de gránulos formados mediante procesos de aglomeración de partículas a partir de partículas individuales.....	35
Figura 2.2. Diferentes mecanismos de enlace en procesos de aglomeración:.....	41
Figura 2.3. Representación del test de medida de resistencia de un compacto cilíndrico: -radial (izquierda) y axial (derecha)-	45
Figura 2.4. Sistemas de aglomeración con agitación.	50
Figura 2.5. Mecanismos de crecimiento de gránulo en la tecnología húmeda de granulación.	51
Figura 2.6. Equipos de compactación entre rodillos y sus elementos constitutivos.....	54
Figura 2.7. Esquema de un equipo compactación con sistema de N ₂ gas acoplado.	56
Figura 2.8. Distintos productos obtenidos mediante aglomeración por briqueteado de materiales pulverizados a elevada presión.....	56
Figura 2.9. Plaquetas obtenidas a partir de carbonato cálcico mediante compresión entre rodillos moleteados.	57

Figura 2.10. Etapas de un proceso de compactación en función de la presión aplicada.....	58
Figura 2.11. Tipos de extrusores de gravedad.	60
Figura 2.12. Pellets de residuos de madera obtenidos mediante extrusión.....	61
Figura 2.13. Extrusor de tipo émbolo (ram).	62
Figura 2.14. Diagrama de un proceso de extrusión.....	63
Figura. 2.15. Imagen de distintos tamaños de gránulos de urea obtenidos mediante prilling.	64
Figura 2.16. Esquema de un proceso de obtención de gránulos mediante prilling.	65
Figura 2.17. Esquema de un proceso de <i>spray-drying</i>	67
Figura 2.18. Esquema de un proceso de prensado isostático en caliente (HIP).....	69
Figura 2.19. Etapas de un proceso de sinterización de cobre.....	70
Figura 2.20. Interacción de factores en un proceso de compactación.....	71
Figura 2.21. Diagrama de flujo tipo de un proceso de granulación mediante tecnología húmeda.	74
Figura 2.22. Diagrama de flujo tipo de un proceso de compactación mediante una prensa de rodillos.....	75
Figura 2.23. Diagrama de flujo de un proceso de compactación con varios silos de materias primas	77

Capítulo 3

Figura 3.1. Imagen del picnómetro Accupyc 1330 utilizado.	83
Figura 3.2. Modelo de la serie Gemini de Micromeritics utilizado para la determinación del área superficial.	87
Figura 3.3. Difractómetro láser <i>Mastersizer X</i> empleado para analizar el tamaño de partícula de las muestras.	91
Figura 3.4. Descripción del recorrido del haz de láser en un difractómetro <i>Mastersizer X</i>	92

Figura 3.5. Diagrama de barras que expresa la diferencia entre los valores del coeficiente de dispersión del tamaño de partícula para los 3 materiales.....	93
Figura 3.6. Distribución granulométrica obtenida para los 3 carbonatos ensayados.	94
Figura 3.7. Distribución acumulativa de tamaño de partícula para los 3 carbonatos ensayados.	94
Figura 3.8. Estructura tridimensional de la calcita	96
Figura 3.9. Distancias interatómicas en un grupo carbonato.....	97
Figura 3.10. Esquema representativo de la Ley de Bragg.....	98
Figura 3.11. Difractograma correspondiente a la muestra “CA”.	100
Figura 3.12. Difractograma correspondiente a la muestra “MG”.....	101
Figura 3.13. Difractograma correspondiente a la muestra “RE”.	102
Figura 3.14. Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6400.....	104
Figura 3.15. Imágenes obtenidas mediante SEM de la muestra “CA”	105
Figura 3.16. Imágenes obtenidas mediante SEM de la muestra “MG”.	106
Figura 3.17. Imágenes obtenidas mediante SEM de la muestra “RE”	107
Figura 3.18. Esquema ilustrativo del ensayo de permeabilidad de Blaine.	109
Figura 3.19. Equipo medidor de densidad aparente <i>DUAL TAP VOLUMETER</i>	112
Figura 3.20. Densidad aparente en función de la compactación.	113
Figura 3.21. Gráfico de valores obtenidos experimentalmente para el índice de Hausner.	114
Figura 3.22. Grafico de valores obtenidos experimentalmente para el índice de Carr.....	116
Figura 3.23. Evolución de valores obtenidos experimentalmente para el índice de Carr en función del número de taps.	116
Figura 3.24. Relación lineal entre N/C y N según el modelo de Kawakita.....	118

Capítulo 4

Figura 4.1. Perfil típico en un proceso de fluidización.	124
Figura 4.2. Método gráfico de cálculo de la U_{mf} mediante la intersección de las rectas correspondiente a los diferentes tramos en la curva de velocidad creciente de gas.....	127
Figura 4.3. Perfil típico de la pérdida de carga de un lecho en función de la velocidad superficial del gas empleado.....	130
Figura 4.4. Diagrama de Geldart.	131
Figura 4.5. Gráfico de los materiales estudiados donde puede observarse corresponden a la clasificación tipo C de Geldart.....	141
Figura 4.6. Representación de un lecho fluidizado burbujeante y coalescencia de burbujas.	133
Figura 4.7. Lecho con formación de una zona de aire ocluido en el seno del lecho.	134
Figura 4.8. Equipo de fluidización empleado para los ensayos.	137
Figura 4.9. Esquema del equipo piloto utilizado.	138
Figura 4.10. Perfil de velocidades empleado.....	140
Figura 4.11. Evolución de la diferencia de presión en función de la velocidad de aire para los tres carbonatos (CA, MG, RE).....	142
Figura 4.12. Evolución del parámetro QF con la velocidad superficial de aire para el carbonato CA.....	142
Figura 4.13. Evolución del parámetro QF con la velocidad superficial de aire para el carbonato MG.....	143
Figura 4.14. Evolución del parámetro QF con la velocidad superficial de aire para el carbonato RE.....	143
Figura 4.15. Formación de caminos preferenciales por donde el flujo de aire se libera mucho más rápidamente.....	144
Figura 4.16. Evolución del parámetro QF en un sistema con agitación con la velocidad superficial de aire para el carbonato CA.....	145

Figura 4.17. Evolución del parámetro QF en un sistema con agitación con la velocidad superficial de aire para el carbonato MG.....	145
Figura 4.18. Evolución del parámetro QF en un sistema con agitación con la velocidad superficial de aire para el carbonato RE.....	146
Figura 4.19. Modo de cálculo analítico del valor de U_{mf}	146
Figura 4.20. Representación esquemática de los esfuerzos horizontales y verticales que actúan sobre un material en un ensayo de cizalla.	149
Figura 4.21. Célula de cizalla del ensayo de Schulze.	150
Figura 4.22. Esquema del dispositivo de medida en una célula anular de Schulze.....	150
Figura 4.23. Vista frontal de la célula de cizalla de Schulze.....	151
Figura 4.24. Vista en plano cenital de la célula de cizalla de Schulze.....	151
Figura 4.25. Representación del procedimiento seguido para obtener el valor del <i>yield locus</i>	153
Figura 4.26. Determinación gráfica del ángulo de fricción interna.	154
Figura 4.27. Curvas con valores de <i>yield locus</i> a distintos estados de consolidación.....	155
Figura 4.28. Parámetros más relevantes que se obtienen mediante el diagrama de Mohr.....	157
Figura 4.28. Representación de los valores de C_y a medida que aumenta la presión de consolidación.	158
Figura 4.30. Valores de la fuerza de cohesión C_y en función de la densidad para cada valor de la tensión normal.	159
Figura 4.31. Esfuerzos de cizalla para CA a un valor de precarga de 3 kPa.	161
Figura 4.32. Esfuerzos de cizalla para CA a un valor de precarga de 6 kPa.	161
Figura 4.33. Esfuerzos de cizalla para CA a un valor de precarga de 9 kPa.	162

Figura 4.34. Esfuerzos de cizalla para CA a un valor de precarga de 15 kPa.	162
Figura 4.35. Esfuerzos de cizalla para CA a un valor de precarga de 20 kPa.	163
Figura 4.36. Esfuerzos de cizalla para CA a un valor de precarga de 45 kPa.	163
Figura 4.37. Esfuerzos de cizalla para CA a un valor de precarga de 58 kPa.	164
Figura 4.38. Esfuerzos de cizalla para MG a un valor de precarga de 3 kPa.	165
Figura 4.39. Esfuerzos de cizalla para MG a un valor de precarga de 6 kPa.	165
Figura 4.40. Esfuerzos de cizalla para MG a un valor de precarga de 9 kPa.	166
Figura 4.41. Esfuerzos de cizalla para MG a un valor de precarga de 15 kPa.	166
Figura 4.42. Esfuerzos de cizalla para MG a un valor de precarga de 20 kPa.	167
Figura 4.43. Esfuerzos de cizalla para MG a un valor de precarga de 45 kPa.	167
Figura 4.44. Esfuerzos de cizalla para MG a un valor de precarga de 58 kPa.	168
Figura 4.45. Esfuerzos de cizalla para RE a un valor de precarga de 3 kPa.	169
Figura 4.46. Esfuerzos de cizalla para RE a un valor de precarga de 6 kPa.	169
Figura 4.47. Esfuerzos de cizalla para RE a un valor de precarga de 9 kPa.	170
Figura 4.48. Esfuerzos de cizalla para RE a un valor de precarga de 15 kPa.	170
Figura 4.49. Esfuerzos de cizalla para RE a un valor de precarga de 20 kPa.	171

Figura 4.50. Esfuerzos de cizalla para RE a un valor de precarga de 45 kPa.	171
Figura 4.51. Esfuerzos de cizalla para RE a un valor de precarga de 58 kPa.	172
Figura 4.52. Evolución del factor de flujo en función de la tensión normal de precarga para los 3 carbonatos estudiados.	173
Figura 4.53. Obtención de la función de flujo según distintas condiciones experimentales.	174
Figura 4.54. Obtención de la recta que define la función de flujo para un determinado material tras realizar 5 experimentos.	175
Figura 4.55. Funciones de flujo obtenidas para los materiales CA, MG, RE encuadradas dentro de las diferentes divisiones establecidas por Jenike.	175
Figura 4.56. Representación de la forma de la hélice y el movimiento que realiza durante la etapa de consolidación. Reómetro Freeman FT4.	178
Fuente: Freeman Technology.	178
Figura 4.57. Fuerzas y efecto del movimiento en el desplazamiento de las hélices en un reómetro FT4.	178
Figura 4.58. Diagrama de barras donde se expresan los distintos valores obtenidos para el índice de estabilidad (SI).	179
Figura 4.59. Representación gráfica de la determinación del parámetro BFE para los 3 materiales.	180
Figura 4.60. Valores experimentales obtenidos para el parámetro BFE.	181
Figura 4.61. Valores obtenidos experimentalmente para el parámetro FRI.	182
Figura 4.62. Ciclo de fuerzas normales aplicadas sobre el disco y el valor de la tensión de cizalla medida en el disco rotante.	183
Figura 4.63. Eje del reómetro FT4 mostrando los diferentes discos disponibles y su acabado.	184

Figura 4.64. Valores obtenidos experimentalmente para el ángulo de fricción a un valor de $Ra=0,05$ para las muestras de los 3 materiales.....	185
Figura 4.65. Valores obtenidos experimentalmente para el ángulo de fricción a un valor de $Ra=0,28$ para las muestras de los 3 materiales.....	186
Figura 4.66. Valores obtenidos experimentalmente para el coeficiente de fricción de los 3 materiales para un $Ra=0,28$ y un $Ra=0,05$	186

Capítulo 5

Figura 5.1. Fenómenos asociados con la compactación a medida que aumenta la presión aplicada y disminuye la relación h/D	194
Figura 5.2. Valores obtenidos en compactación a baja presión normal (kPa), coincidiendo con la fase de reorganización de las partículas.	195
Figura 5.3. Simulación de compactación de un material pulverizado de partículas laminares.	196
Figura 5.4. Distribuciones de densidad mediante empleo de lubricación y sin lubricación.....	197
Figura 5.5. Dispositivo de ensayos de compresión uniaxial compuesto por prensa, medidor de fuerza, transductor de desplazamiento y sistema informático acoplado.	198
Figura 5.6. Imágenes del sistema de molde utilizado para confeccionar las probetas cilíndricas.....	199
Figura 5.7. Perfil típico fuerza-desplazamiento obtenido durante un ciclo de compresión.....	201
Figura 5.8. Evolución del volumen aparente con la presión durante la compactación para CA, MG, RE.....	202

Figura 5.10. Evolución de la densidad relativa del compacto con la presión de compactación aplicada.	203
Figura 5.11. Mecanismos que tienen lugar durante el proceso de densificación para los carbonatos empleados.	204
Figura 5.12. Factor de compresibilidad para los materiales CA, MG, RE.	205
Figura 5.13. Representación de los datos obtenidos experimentalmente conforme al modelo de Heckel para los 3 materiales CA, MG, RE.	207
Figura 5.14. Parámetro C (grado de compresión) frente a la presión aplicada.	210
Figura 5.15. Rectas obtenidas en la linealización llevada a cabo mediante el modelo de Kawakita.	211
Figura 5.16. Representación de $\ln \chi$ frente a $1/P$ según el modelo de Cooper-Eaton.	213
Figura 5.17. Resultados obtenidos para el ajuste no lineal de los materiales CA, MG y RE.	213
Figura 5.18. Perfil típico de una curva fuerza – desplazamiento donde se representan las diferentes zonas y su significado físico.	215
Figura 5.19. Curvas fuerza-desplazamiento obtenidas para el material CA en función de la fuerza máxima aplicada (5, 10, 20, 30 y 40 kN).	216
Figura 5.20. Curvas fuerza-desplazamiento obtenidas para el material MG en función de la fuerza máxima aplicada (5, 10, 20, 30 y 40 kN).	216
Figura 5.21. Curvas fuerza-desplazamiento obtenidas para el material RE en función de la fuerza máxima aplicada (5, 10, 20, 30 y 40 kN).	217
Figura 5.22. Valores obtenidos para el NCW para cada material en función de la presión máxima aplicada.	217

Figura 5.23. Evolución del parámetro NCW con la presión de consolidación.....	218
Figura 5.24. Valores obtenidos para el EW para cada material en función de la presión máxima aplicada.....	219
Figura 5.25. Evolución del parámetro EW con la presión de consolidación.....	219
Figura 5.26. Evolución del parámetro EW/NCW con la presión de consolidación.....	220
Figura 5.27. Valores obtenidos para el parámetro NCW frente a la densidad relativa para los 3 materiales estudiados.	221
Figura 5.28. Mezclador túrbula empleado para el mezclado de las muestras.....	223
Figura 5.29. Representación del mapa de movimiento tridimensional durante el mezclado en el mezclador túrbula.	223
Figura 5.30. Perfiles fuerza-desplazamiento para el ciclo de compresión de fuerza máxima 20kN (255 MPa) obtenidos para las mezclas CA-RE.	224
Figura 5.31. Perfiles fuerza desplazamiento para el ciclo de compresión de fuerza máxima 20kN (255 MPa) obtenidos para las mezclas MG-RE.....	225
Figura 5.32. Evolución de los parámetros NCW y EW en función de la proporción empleada en la mezcla binaria de CA y RE.....	225
Figura 5.33. Evolución de los parámetros NCW y EW en función de la proporción empleada en la mezcla binaria de MG y RE.....	226
Figura 5.35. Evolución del parámetro C para los materiales puros MG, RE y la mezcla binaria 50:50 entre MG y RE.....	228
Figura 5.36. Modelo de Kawakita para las mezclas binarias entre los componentes CA y RE.	229
Figura 5.37. Modelo de Kawakita para las mezclas binarias entre los componentes MG y RE.	230
Figura 5.38. Dependencia del parámetro α con la proporción en peso del componente RE en las mezclas binarias CA-RE.	231

Figura 5.39. Dependencia del parámetro a con la proporción en peso del componente RE en las mezclas binarias MG-RE.	231
Figura 5.40. Dependencia del parámetro $1/b$ con la proporción en peso del componente RE en las mezclas binarias CA-RE.	232
Figura 5.41. Dependencia del parámetro $1/b$ con la proporción en peso del componente RE en las mezclas binarias MG-RE.	232
Figura 5.42. Representación del factor de compresibilidad para las mezclas entre los materiales CA y RE.	233
Figura 5.43. Representación del factor de compresibilidad para las mezclas entre los materiales MG y RE.	234
Figura 5.44. Modelo de Kawakita para muestras binarias con yeso.	235
Figura 5.45. Curvas fuerza-desplazamiento obtenidas para las mezclas binarias con YS.	236
Figura 5.46. Esquema de un ensayo de compresión diametral.	239
Figura 5.47. Planos de fractura en un ensayo de compresión diametral de una probeta cilíndrica.	240
Figura 5.48. Aspecto de los compactos obtenidos para los 3 carbonatos.	243
Figura 5.49. Dispositivo empleado para la rotura de los compactos formados acoplado a la prensa de ensayo de materiales Zwick.	244
Figura 5.50. Esquema y dimensiones del dispositivo empleado para la rotura de los compactos formados.	245
Figura 5.51. Perfiles fuerza-desplazamiento obtenidos durante el proceso de fractura de los compactos de CA.	246
Figura 5.52. Aspecto del compacto una vez realizado el ensayo de resistencia.	247
Figura.5.53. Perfiles fuerza-desplazamiento obtenidos durante el proceso de fractura de los compactos de MG.	247
Figura.5.54. Perfiles fuerza-desplazamiento obtenidos durante el proceso de fractura de los compactos de RE.	248

Figura 5.55 Micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido de superficies de fractura de compactos de CA ($\epsilon=6,65$).	249
Figura 5.56. Micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido de superficies de fractura de compactos de MG ($\epsilon=25,54$).	249
Figura 5.57. Micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido de superficies de fractura de compactos de RE ($\epsilon=19,85$).	249
Figura.5.58. Evolución de la resistencia de los compactos en función de la presión de trabajo.	250
Figura.5.59. Evolución de la resistencia de los compactos en función de la presión de trabajo.	251
Figura.5.60. Evolución de la resistencia de los compactos en función de la porosidad (%).	251
Figura 5.61. Imagen de un compacto del material CA una vez destruido.....	252
Figura 5.62. Curvas acumulativas de distribución del tamaño de partícula de los materiales originales CA, MG, RE.....	253
Figura 5.63. Representación de la curva de distribución para el material CA antes y después de ser compactado.	254
Figura 5.64. Representación de la curva de distribución para el material MG antes y después de ser compactado.....	254
Figura 5.65. Representación de la curva de distribución para el material RE antes y después de ser compactado.	255
Figura 5.66. Curvas de distribución del tamaño de partícula obtenidas para el material RE y RE_40.....	255

Capítulo 6

Figura 6.1. Proceso de compactación entre rodillos: Zonas de paso de un material pulverizado.	261
Figura 6.2. Conservación de la materia en el espacio entre rodillos.	262
Figura 6.3. Aspectos a considerar en la compactación entre rodillos.	263
Figura 6.4. Diferentes configuraciones de los sistemas de alimentación.	265
Figura 6.5. Calidad de las láminas formadas en función de la distancia entre rodillos.	266
Figura 6.6. Esquema de una vista cenital de los rodillos con sus correspondientes dimensiones.	268
Figura 6.7. Vista frontal del equipo de laminación empleado en los ensayos.	268
Figura 6.8. Vista lateral del equipo de laminación empleado en los ensayos.	269
Figura 6.9. Esquema de las dimensiones de los rodillos, en mm, y los ángulos de incidencia correspondientes.	270
Figura 6.10. Porcentaje de lámina formada en función de la presión de alimentación empleada y el hueco inicial entre rodillos para el material.	272
Figura 6.11. Láminas de material RE obtenidas en operación discontinua con un orificio de entrada de alimentación de 3 cm.	278

A-III

LISTA DE TABLAS

Capítulo 2

Tabla 2.1. Ejemplos de ligantes orgánicos e inorgánicos empleados en aglomeración.	53
Tabla 2.2. Métodos de conformado.	68
Tabla 2.3. Variables a tener en cuenta en la elección de un método de aglomeración.	72
Tabla 2.4. Condiciones o requerimientos para la selección de aglomeración mediante presión.	78

Capítulo 3

Tabla 3.1. Valores de densidad real	84
Tabla 3.2. Valores de densidad aparente obtenidos experimentalmente	85
Tabla 3.3. Valores de dispersibilidad obtenidos mediante el <i>Hosokawa Powder Tester</i>	86
Tabla 3.4. Valores obtenidos para el área superficial específica.	89
Tabla 3.5. Tipos de poros y clasificación en función del tamaño	89
Tabla 3.6. Valores de porosidad para los materiales	90
Tabla 3.7. Diámetro de partícula del 50% y del 90% (expresados en 10^{-6} m).....	93
Tabla 3.8. Composición porcentual determinada mediante el análisis químico.	95
Tabla 3.9. Sustancias cristalinas presentes en los materiales objeto de estudio.	99
Tabla 3.10. Valores obtenidos para la permeabilidad mediante el ensayo de Blaine.	110

Tabla 3.11. Valores de la densidad aparente y de la densidad compactada para cada uno de los materiales estudiados.....	113
Tabla 3.12. Valores del índice de compresibilidad (%) de los materiales estudiados.....	114
Tabla 3.13. Correspondencia de los valores del Índice de Carr con las propiedades de flujo.....	115
Tabla 3.14. Valores de las constantes a y 1/b obtenidas según las medidas experimentales para cada material de acuerdo al modelo de Kawakita ($N/C = N/a + 1/ab$).....	118

Capítulo 4

Tabla 4.1. Valores obtenidos experimentalmente para σ_t y U_{mf}	141
Tabla 4.2. Valores de U_{mf} obtenidos experimentalmente para los 3 materiales.	147
Tabla 4.3. Valores de la cohesión (C_y) expresados en Pa obtenidos en las condiciones experimentales ensayadas.	157
Tabla 4.4. Valores obtenidos para el ángulo de fricción interna obtenidos para cada valor de precarga.	159
Tabla 4.5. Valores obtenidos para el coeficiente de fricción interna para cada valor de precarga.....	160
Tabla 4.6. Valores experimentales obtenidos en la serie de ensayos de cizalla para el material CA.	164
Tabla 4.7. Valores experimentales obtenidos en la serie de ensayos de cizalla para el material MG.	168
Tabla 4.8. Valores experimentales obtenidos en la serie de ensayos de cizalla para el material RE.....	172
Tabla 4.9. Valores de ff_c calculados para los carbonatos ensayados.	176
Tabla 4.10. Valores del parámetro SI obtenidos para los 3 carbonatos.....	179
Tabla 4.11. Valores obtenidos para el parámetro BFE para los 3 carbonatos.....	181

Tabla 4.12. Valores del parámetro FRI obtenidos para los 3 carbonatos.....	182
---	-----

Tabla 4.13. Valores obtenidos experimentalmente para el ángulo de fricción y el coeficiente de fricción para cada material ensayado.....	185
---	-----

Capítulo 5

Tabla 5.1. Modelos matemáticos de compactación más empleados.....	193
--	-----

Tabla 5.2. Valores obtenidos para K y precisión del ajuste lineal.	206
--	-----

Tabla 5.3. Valores de K_2 y A obtenidos para cada carbonato estudiado.....	208
---	-----

Tabla 5.4. Valores obtenidos para el parámetro P_y	208
---	-----

Tabla 5.5. Valores obtenidos para el límite de elasticidad para cada material.....	209
---	-----

Tabla 5.6. Valores obtenidos para los parámetros a y 1/b para cada material.....	211
---	-----

Tabla 5.7. Valores obtenidos para los parámetros del modelo de Cooper-Eaton para cada material.....	214
--	-----

Tabla 5.8. Proporción de componentes en las mezclas binarias.	222
---	-----

Tabla 5.9. Valores de los parámetros de Kawakita obtenidos para las mezclas binarias.....	230
--	-----

Tabla 5.10. Factores de compresibilidad obtenidos para las mezclas binarias de los materiales CA y RE.	233
--	-----

Tabla 5.11. Factores de compresibilidad obtenidos para las mezclas binarias de los materiales MG y RE.	234
--	-----

Tabla 5.12. Valores de compresibilidad y cohesión para las mezclas binarias con YS.	236
---	-----

Tabla 5.13. Parámetros de tamaño de partícula obtenidos mediante tecnología SYMPATEC.	253
---	-----

Capítulo 6

Tabla 6.1. Parámetros más importantes de los que depende la compactación entre rodillos.....	264
Tabla 6.2. Resultados obtenidos para CA con una apertura entre rodillos de 0,10 mm y 0,15 mm con un orificio de entrada de 3 cm.....	271
Tabla 6.3. Resultados obtenidos para MG con una apertura entre rodillos de 0,10 mm y 0,15 mm con un orificio de entrada de 3 cm.....	273
Tabla 6.4. Resultados obtenidos para RE con una apertura entre rodillos de 0,10 mm y 0,15 mm con un orificio de entrada de 3 cm.....	274
Tabla 6.5. Resultados obtenidos para CA con una apertura entre rodillos de 0,10 mm y 0,15 mm con un orificio de entrada de 4 cm.....	275
Tabla 6.6. Resultados obtenidos para MG con una apertura entre rodillos de 0,10 mm y 0,15 mm con un orificio de entrada de 4 cm.....	276
Tabla 6.7. Resultados obtenidos para RE con una apertura entre rodillos de 0,10 mm y 0,15 mm un orificio de entrada de 4 cm.....	277