

## AGLOMERACIÓN DE PARTÍCULAS NANOMETRICAS DE $ZrO_2$ MEDIANTE PELETIZACIÓN EN TAMBOR PARA USO EN PROYECCIÓN TÉRMICA POR LLAMA OXI-ACETILÉNICA

*Jhoman Alberto Arias Gómez<sup>1</sup>, Fabio Vargas Galvis<sup>2</sup>, María E. López<sup>3</sup>.*

1: Ingeniero de Materiales, Universidad de Antioquia. Grupo GIMACYR. Medellín, Colombia.

2: M. Sc. Ph. D. Profesor Departamento de Ingeniería de Materiales, Universidad de Antioquia, Grupo GIMACYR Medellín, Colombia.

3: DSc, Profesor Departamento de Ingeniería de Materiales, Universidad de Antioquia, Grupo GIMACYR, Medellín, Colombia

\*Contacto: [jhoman\\_arias@yahoo.es](mailto:jhoman_arias@yahoo.es)

### RESUMEN

Este trabajo se desarrolló con el fin de mejorar la fluidez de partículas finas (submicrométricas y nanométricas) en el proceso de proyección térmica por llama oxiacetilénica, a partir de la formación de aglomerados esféricos con una distribución de tamaño de partícula estrecha de orden micrométrico (5 -75 micrómetros), utilizando el método de peletización en tambor. Se utilizaron polvos nanométricos de  $ZrO_2$  (40 nanómetros) y tres aglomerantes diferentes. La concentración de cada aglomerante en agua se seleccionó con base en su viscosidad y en su capacidad para mojar las partículas de  $ZrO_2$ , siendo las correspondientes a alcohol polivinílico al 2% en peso, almidón de yuca al 1,5% y CMC al 0,05% en peso, las seleccionadas para el proceso de aglomeración.

**Palabras Clave:** *Agglomerantes, Friabilidad, Peletización en tambor, Partículas nanométricas*

### ABSTRACT

This work was developed in order to improve the flow ability of nano-sized particles in the oxy-fuel thermal spray process. Nanometric  $ZrO_2$  powders were used (40 nanometers in diameter) and three different binders to elaborate spherical agglomerates with a narrow particle size distribution between 5 and 75 micrometers, using the pelletizing drum method. The concentration of each aqueous binder was selected according its viscosity and in its ability to wet the  $ZrO_2$  particles, being the corresponding to 2 wt.% polyvinyl alcohol, as well as, those with 1.5 wt.% of Tapioca and CMC to 0.05 wt. %, were selected for the agglomeration processes.

**Keywords:** *Binders, Friability, Pelletizing drum, Nanometric particles*

### 1 INTRODUCCIÓN

Los procesos de aglomeración de partículas han existido desde hace varios años con el fin de acondicionar físicamente diferentes tipos de materiales y para diferentes propósitos, como es el caso de la peletización del mineral de hierro [1], que es realizada en las siderurgias para evitar la expulsión y posterior suspensión de partículas demasiado finas a la atmosfera. Por su parte, en la

industria farmacéutica y en la producción de algunos alimentos [2] como el café y los productos lácteos entre otros se ha utilizado para aglomerar sus productos bien sea para obtenerlos en forma de pastillas o aglomerados gruesos de fácil solubilidad que mejoren la biodisponibilidad en el organismo [3].

En lo que respecta al proceso de elaboración de recubrimientos mediante proyección térmica, el uso de polvos nanométricos es cada vez más frecuente, ya que estos permiten obtener capas con características nanoestructuradas que a menudo mejoran su tenacidad y con ello su desempeño en condiciones tribológicas, o de resistencia a alta temperatura entre otras [4].

Dadas las dificultades de manejo y transporte de partículas de tamaño nanométrico mediante los sistemas convencionales, se han desarrollado dos métodos para proyectar estas partículas: en el primero de ellos las partículas son proyectadas en forma de una suspensión en un líquido como alcohol o agua y en el segundo las partículas son previamente aglomeradas para formar partículas micrométricas que conservan las características nano-estructurales de los polvos de partida.

En este trabajo se presentan los principales resultados del proceso de aglomeración de partículas nanométricas de  $ZrO_2$  llevado a cabo en el aglomerador de tambor rotatorio diseñado y construido por el grupo GIMACYR de la Universidad de Antioquia con el fin de aglomerar partículas nanométricas o submicrométricas para su uso como materia prima en la elaboración de recubrimientos mediante proyección térmica.

## **2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

### **2.1 Descripción de los materiales utilizados**

El material de partida para el proceso de aglomeración fue el polvo comercial fabricado por la empresa US Nanomaterials Inc, de referencia US3600, constituido por circonia ( $ZrO_2$ ), y cuyo tamaño de partícula promedio es de 40nm (según la ficha técnica del fabricante). Por su parte, la composición química del polvo fue determinada mediante Fluorescencia de Rayos X (FRX) por longitud de onda dispersiva, utilizando un equipo Thermo ARL Optimix. Los resultados indican que éste está constituido por 97,39% en peso de  $ZrO_2$ , 1,59% de  $HfO_2$ , 0,35% de  $TiO_2$  y por otros óxidos como  $P_2O_5$  en pequeñas cantidades. Adicionalmente, se utilizaron tres tipos diferentes de aglomerantes acuosos, a saber: alcohol polivinílico (PVA) al 2% en peso, almidón de yuca al 1,5% y carboximetil-celulosa de sodio (NaCMC) al 0,05% [5], los cuales son solubles en agua y fueron seleccionados de acuerdo con la eficiencia para aglutinar partículas cerámicas [6].

### **2.2 Determinación de las condiciones de aglomeración**

Con el fin de determinar las condiciones del proceso requeridas para obtener aglomerados micrométricos se evaluó el efecto del flujo de aglomerante, del ángulo de inclinación del tambor, de la velocidad de rotación del tambor y del tiempo de aglomeración, teniendo como base que el material a aglomerar eran 15 gramos de las partículas de  $ZrO_2$ .

Con base en los resultados de ensayos preliminares se estableció que el flujo requerido para producir una niebla con los aglomerantes seleccionados (aquellos con una viscosidad cercana a 20 cSt) es de 2mL/min. La presión de inyección del aglomerante fue 0,05 MPa. En lo que respecta a la inclinación del tambor respecto al eje vertical del equipo se evaluaron dos ángulos: 45° y 80°, encontrando que a 45° el movimiento de las partículas no era regular y la dispersión de la niebla de aglomerante sobre la superficie de las partículas no fue uniforme, mientras que a 80° el movimiento de las partículas en forma de cascada favorece la dispersión del aglomerante en su superficie, lo que permitió obtener aglomerados con la distribución de tamaño requerida.

La velocidad de rotación del tambor fue de 75,3 RPM y el tiempo requerido para que cada aglomerante se distribuya en la superficie de las partículas fue de 120 segundos.

## **2.4 Pruebas realizadas a los aglomerados**

Con el fin de determinar la distribución granulométrica de cada uno de los aglomerados obtenidos se realizó un tamizado utilizando un rotap marca Pinzuar y una serie de tamices ASTM E11-09e1 (malla N° 14, 40, 100, 140, 200, 270, 325, 400, 500 y Bandeja), durante un tiempo de 5 min. Cada uno de los polvos aglomerados fueron previamente secados durante 2 horas a 60°C. La forma de los aglomerados finales fue evaluada a partir de imágenes adquiridas en un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) Phenom.G2 Pro.

A la fracción de tamaño de partícula de los aglomerados más promisorios para su utilización en el proceso de proyección térmica se le realizó pruebas de flujo con el distribuidor de polvos Tumac CTHB10 utilizado para suministrar el material particulado hasta la antorcha de proyección térmica. El distribuidor de polvos posee un sistema de transporte por vibración de hasta 6000 ciclos/segundo, los cuales son controlados en una escala de 1 -10, siendo 1 el nivel de menor vibración y 10 el de mayor vibración (6000 ciclos/segundo). La prueba de fluidez consiste en suministrar 1 gramo de polvo a un contenedor cuyo orificio de salida tiene forma cónica y un diámetro de 2 mm, posteriormente se ubica el contenedor sobre el sistema de vibración y se empieza a aplicar la vibración requerida para que el polvo se deslice por la superficie cónica del contenedor y caiga a la manguera que lo transportará hacia la antorcha de proyección

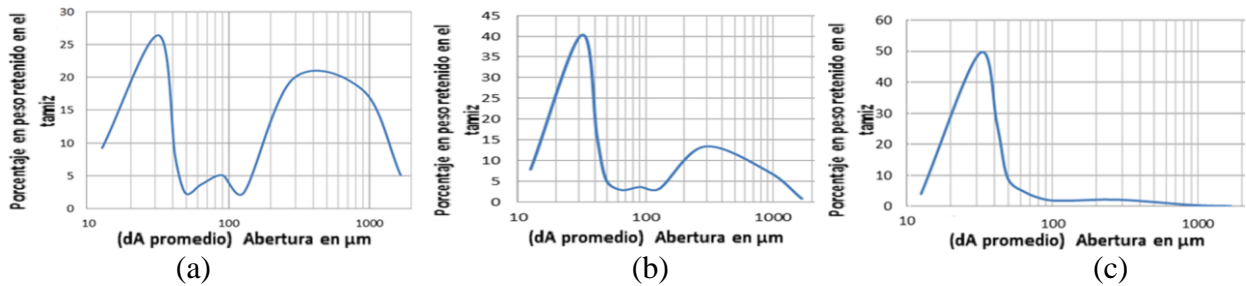
La prueba se inicia regulando la escala de las vibraciones desde cero hasta que los aglomerados empiezan a fluir por la salida del contenedor. Los polvos de alta fluidez requieren de bajo nivel de vibración y entre mayor sea la dificultad para hacerlos fluir mayor es el nivel de vibración requerido

## **3 Resultados Experimentales**

### **3.1 Caracterización física de aglomerados**

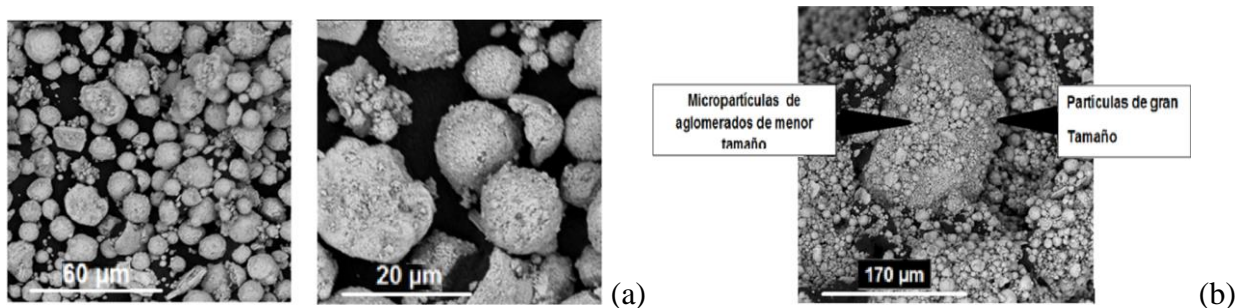
Los polvos aglomerados fueron secados y tamizados en la serie de tamices propuestos en las que se muestran una amplia distribución de tamaño como se muestran en las gráficas de frecuencia, (figura 1).

De acuerdo con la distribución de tamaño de partícula de las muestras de aglomerados con PVAL al 2% (figura 1.a) y Almidón al 1.5% (figura 1.b) presentaron un comportamiento bi-modal, con un primer pico entre 12,5 y 49  $\mu\text{m}$  aproximadamente y un segundo pico entre 128 y 912  $\mu\text{m}$ , de igual manera se pudo establecer que el  $d_{50}$  es de 75 y 32  $\mu\text{m}$  respectivamente. Mientras que la distribución de frecuencia de los aglomerados de CMC (figura 1.c) presentan un comportamiento mono-modal entre 12,5 y 49  $\mu\text{m}$  y un porcentaje muy bajo de aglomerados gruesos. El  $d_{50}$  de estos aglomerados es de 32  $\mu\text{m}$  aproximadamente.



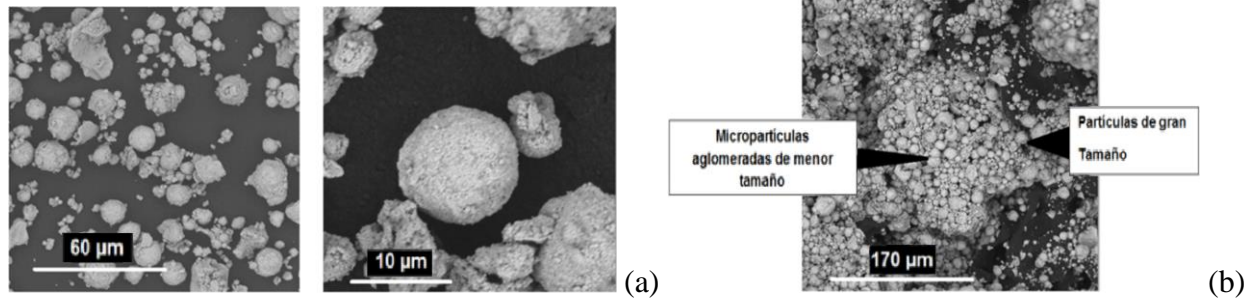
**Figura 1.** Distribución granulométrica de frecuencias de los aglomerados obtenidos con (a) PVAL al 2%, (b) Almidón al 1.5% y (c) CMC al 0,05% en peso.

Las imágenes de MEB correspondientes a la fracción del primer pico de los aglomerados de PVAL (figura 2.a) muestran que en su mayoría son esféricas y con un tamaño cercano a los 20  $\mu\text{m}$ , las cuales están constituidas de partículas nanométricas o submicrométricas. La imagen correspondiente a los aglomerados del segundo pico muestra que los aglomerados crecieron excesivamente hasta obtener partículas irregulares de tamaño superior a 150  $\mu\text{m}$ . como se ve en la figura 2.a, está constituida por una gran cantidad de aglomerados esféricos.



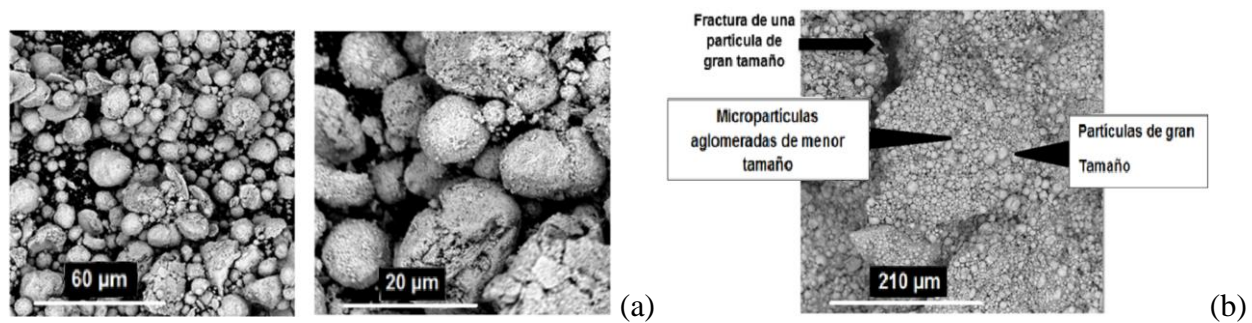
**Figura 2.** Imágenes de SEM de aglomerados con PVA: (a) Imagen correspondiente a la fracción +500, y (b) Imagen correspondiente a la fracción +100.

Los aglomerados con almidón (figura 3) tienen similares características en tamaño a los aglomerados con PVAL, pero con la diferencia de que lucen menos compactos lo que puede estar asociado a la adición de una menor cantidad de aglomerante, lo que proporciona una menor fuerza de unión entre partículas.



**Figura 3.** Imágenes de SEM de aglomerados con Almidón de yuca: (a) Imagen correspondiente a la fracción +500, y (b) Imagen correspondiente a la fracción +100

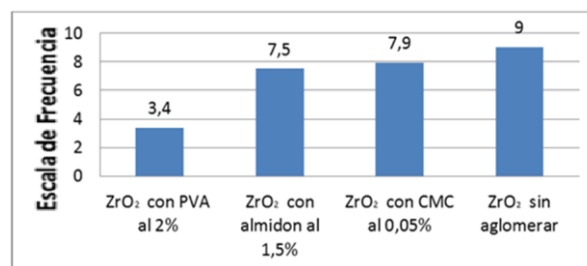
Las imágenes de MEB correspondientes a las fracciones del primer pico aglomerados con CMC (figura 4.a) muestran que en su mayoría son esféricas y de un tamaño cercano de 20 µm con una cantidad importante de partículas de tamaño inferior y de forma irregular, debido a la posible fractura de aglomerados más grandes. Los aglomerados de CMC mostrados en la figura 4.b correspondientes a los aglomerados del segundo pico, muestran aglomerados de gran tamaño (mayores a 150 µm) y de forma irregular, constituidas de aglomerados pequeños y de forma esférica, sin embargo los aglomerados lucen menos compactos y susceptibles a fractura. Lo que puede estar asociado a la baja concentración y por ende una menor fuerza de unión.



**Figura 4.** Imágenes de SEM de aglomerados con CMC: (a) Imagen correspondiente a la fracción +500, y (b) Imagen correspondiente a la fracción +100

### 3.4 Medida de la Fluidéz de los aglomerados

Los resultados de fluidéz en el distribuidor de polvos corresponden a las fracciones +500 de cada uno de los aglomerados y a los polvos de  $ZrO_2$  sin aglomerar, como se muestra en la figura 5.



**Figura 5.** Evaluación de la fluidéz de los aglomerados, a partir de la frecuencia de vibración en el alimentador de polvos de la antorcha de proyección térmica

Como es evidente los polvos aglomerados con PVAL al 2% requiere menor frecuencia de vibración para fluir en el sistema de alimentación de la antorcha, en comparación con los aglomerados de almidón y CMC que necesitaron mayor cantidad de vibraciones para fluir en el sistema casi como los polvos sin aglomerar, lo que puede estar asociado a la presencia de partículas irregulares y a la desaglomeración de las partículas a causa de las vibraciones.

#### **4 CONCLUSIONES**

Los análisis realizados por medio de MEB a los aglomerados obtenidos muestran la presencia de dos tipos de aglomerados: 1) Aglomerados primarios conformados por partículas finas (submicrométricas y/o nanométricas) y 2) Aglomerados secundarios conformados por aglomerados primarios.

Según las gráficas de distribución granulométrica de frecuencias, el tamaño de los aglomerados obtenidos es bimodal y solo los correspondientes al primer pico (aglomerados primarios) son aptos para su uso como materia prima en la elaboración de recubrimientos.

El análisis de fluidez de los aglomerados correspondientes a la fracción de tamaño -400 + 500, indica que los elaborados a partir de PVAL son superiores a los demás, lo cual puede ser atribuido a su forma esférica y a la capacidad de resistir las vibraciones aplicadas por el sistema de alimentación de la antorcha.

El PVAL al 2% en peso es el más adecuado para la elaboración de aglomerados, dado la forma esférica, el tamaño apropiado de los aglomerados y su baja friabilidad.

#### **5 BIBLIOGRAFÍA**

1. Richard H. Snow, Terry Allen, Bryan J. Ennis, James D. Litster. Section 20. Size Reduction and Size Enlargement. Perry's Chemical Engineers' Handbook. McGraw-Hill. 73-76. 1997.
2. Wolfgang Pietsch. Agglomeration in Industry, Occurrence and Applications. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. pp 44-45. 2005.
3. Wolfgang Pietsch. Agglomeration Processes. Phenomena, Technologies, Equipment. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim. 2002
4. P. Fauchais, G. Montavon, R.S. Lima, and B.R. Marple, Engineering a New Class of Thermal Spray Nano Based Microstructures from Agglomerated Nanostructured Particles, Suspensions and Solutions: An Invited Review, Journal of Physics D: Applied Physics 44, 9, 2011.
5. R. Ramachandran, J. Poon, C. Sanders, T. Glaser, C. Immanuel, F. Doyle III, J. Litster, F. Stepanek ,F. Wang, I. Cameron, Experimental studies on distributions of granule size, binder content and porosity in batch drum granulation: Inferences on process modelling requirements and process sensitivities, Powder Technology, ScienceDirect, Elsevier, pp. 89–101, 2008.
6. C. E. Capes, Particle Size Enlargement, National Research Council of Canada, Ottawa, Canada, Elsevier Scientific Publishing Company. 1980