

CURVAS DE SORCIÓN-DESORCIÓN DE HUMEDAD EN MATERIALES POROSOS

Jesús E. Hernández Ruiz, Eduardo Valencia Morales y Ernesto Villar Cociña.

Departamento de Física • Universidad Central de Las Villas, Villa Clara - Cuba *

RESUMEM

En el presente artículo se describe el comportamiento de la sorción-desorción de humedad por un sólido poroso, partiendo del análisis de las curvas cinéticas de ganancia(pérdida) de agua por el material. Empleando la teoría clásica de la difusión se plantea el problema del transporte de humedad para el modelo de pastilla permeable por una cara. El problema se soluciona para el sólido inicialmente seco que permanece en atmósferas con humedad relativa y temperatura controladas. Se demuestra que cuando no intervienen reacciones químicas entre el soluto(agua atmosférica) y el sólido poroso(solvente), las curvas de sorción-desorción manifiestan una única concavidad hacia el eje temporal. En caso contrario, cuando el proceso no es gobernado por la difusión física del agua, dado por la presencia de fenómenos de nucleación y crecimiento de una fase producto, las curvas muestran al menos un punto de inflexión. También se discuten la forma que manifiestan las curvas de sorción-desorción cuando el proceso se inicia con una reacción de nucleación y crecimiento y la validez de este tipo análisis para otros tipos de curvas cinéticas, ejemplificándose con lo reportado por la literatura.

Palabras Claves: sorción-desorción, sólido poroso, difusión, humedad y nucleación y crecimiento.

ABSTRACT

In this paper the behavior of the moisture sorption-desorption by porous solid is discussed. Employing the diffusion theory the moisture transference is formulated for the permeable plane sheets configuration. The problem is solved for the initially dry solid

* Universidad de la Villas Carretera a Camajuani km. 5 ½, Código Postal: 54830, Villa Clara, Cuba. Teléfono: 53 0142 281109 e-mail: jesusehr@uclv.etecsa.cu, evalen@uclv.edu.cu, evillar@uclv.edu.cu

that remains at environments with controlled relative humidity and temperature. It is demonstrated that, when chemical reactions don't take place, between the moisture and the porous material, the sorption-desorption curves manifest a single concavity toward the time axis. Otherwise, when the process is not governed by the moisture diffusion, processes of nucleation and growth of the second phases take place, and then the sorption curves show, at least, an inflection point. The validity of this kind of analysis for other type of kinetic curves is discussed too and is compared with previous results in the literature.

Key words: Sorption-desorption, porous solid, diffusion, moisture and nucleation and growth.

INTRODUCCIÓN

Las industrias metalúrgicas y de fundición contemporánea están sometidas a una alta competitividad. A la vez que se requieren productos de alta calidad y bajos costos de elaboración, se les exige el cumplimiento de rigurosas normas ecológicas. En las industrias de fundición el uso de los moldes y machos de arena no siempre cumplen con ambas exigencias. Sin embargo, el proceso silicato-CO₂ es quizás una de las excepciones en este sentido. [1-5]

La aparición de defectos en las piezas fundidas y los rechazos que esto genera encarecen los costos de producción. Un grupo importante de defectos de fundición están determinados en alguna medida por la relación entre el contenido de humedad del medio, el tiempo de permanencia de la mezcla en este medio y las propiedades higroscópicas de ésta. [6-12] Por esto, la vida útil de un macho de fundición está relacionada con el tiempo límite de permanencia de esta estructura en la intemperie del taller.

A partir de la década de los 90 de la pasada centuria se desarrolló una metodología, soportada en la teoría clásica

de la difusión, que permite determinar el tiempo límite de permanencia de machos de fundición sometidos a determinada intemperie y consecuentemente la vida útil de estas estructuras. [13-15]

Cuando el proceso de transporte de humedad que tiene lugar en las estructuras de machos de moldeo para la industria de fundición se desarrolla en presencia de fenómenos de nucleación y crecimiento, entonces la metodología a que se hizo referencia en el párrafo anterior, en principio no es aplicable.

Un ejemplo de esto lo encontramos en algunas mezclas autofraguantes con vidrio líquido y proceso CO₂ cuando la hidratación (deshidratación) ocurre en humedades en el entorno del 80%. [13-15] Por ello, para la aplicación o no de la citada metodología resulta necesario conocer si durante la sorción-desorción de humedad por las mezclas ocurren reacciones de esta naturaleza.

Una evidencia de la ocurrencia o no de reacciones de nucleación y cre-

cimiento durante la hidratación (deshidratación) de las mezclas es la existencia o no de puntos de inflexión en las curvas de ganancia (pérdida) de agua por parte de estos materiales.

El propósito del presente artículo es demostrar que la presencia o no de puntos de inflexión en las curvas de humectación del material se corresponden con la existencia o no de reacciones de nucleación y crecimiento de nuevas fases en el material.

PROCEDIMIENTO

Conceptos Generales

El fenómeno de humectación (higroscopicidad) puede enmarcarse dentro de los principios generales de la adsorción y difusión de un adsorbato gaseoso en un absorbente sólido. [13]

En los procesos de adsorción de humedad en esos sólidos la fase gaseosa puede estar constituida por una monocapa sobre la superficie del sólido o puede ocurrir una condensación repentina del gas sobre el absorbente formando una multicapa. [16]

De esta forma, para una humedad relativa constante en la atmósfera se logra, como consecuencia de la adsorción en las superficies porosas, una concentración inicial del vapor de agua, significativamente superior a la concentración registrada en zonas distantes de la interfases sólido-gas, y ella permanece inalterable durante toda la dinámica de la difusión de humedad como consecuencia de la lentitud con que transcurre este proceso, comparado con los fenómenos adsorptivos de gases.[17]

De acuerdo con lo anterior, que con suficiente rigor se verifica en la práctica experimental, [13,15,18–29] la transferencia de humedad en los sólidos porosos se simplifica a un problema netamente difusivo, considerando la difusión física del agua, en el cual la concentración de ésta en las fronteras del sólido permanece constante en atmósferas con humedades relativas fijas y controladas.

Como consecuencia del desequilibrio entre las concentraciones del vapor de agua dentro y fuera del sólido, se establece el flujo difusivo de humedad de las zonas de mayor a las de menor concentración hasta tanto se igualen las presiones parciales del vapor de agua. [13]

De manera que, en una primera aproximación el transporte de sustancia que se origina durante la sorción-desorción de humedad en materiales porosos puede ser descrita mediante los modelos difusivos clásicos.

Formulación del problema.

Cuando se Gráfica la Dependencia $\bar{c} = f(t)$ correspondiente a la ganancia (pérdida) relativa porcentual de humedad en el tiempo de exposición a una atmósfera con humedad relativa controlada y fija de una muestra de un material poroso dado, considerando difusión física del agua hacia el interior de una pastilla finita de espesor l y permeable por una cara, las curvas que se obtienen muestran la característica siguiente: [13,15,18-29] En los instantes iniciales la difusión tiene lugar esencialmente en un medio semi-infinito y para estos

tiempos iniciales, la cantidad de sustancia sorbida M_t , $\bar{C}(t)$ es proporcional a la raíz cuadrada del tiempo.

La necesidad de un intervalo finito de tiempo para el transporte de sustancia a través del espesor del material hace que el comportamiento semiinfinito dependa no solo del espesor de la pastilla, sino también, del valor del coeficiente de difusión, pues mientras menor sea éste, mayor será el tiempo requerido para que el perfil de concentraciones manifieste el fenómeno de la reflexión en la frontera o pared impermeable.

Entonces, en todo ensayo difusivo en una pastilla finita con las condiciones iniciales y de frontera:

$$\begin{aligned} C(x,0) &= 0 \forall x, \\ C(0,t) &= C_0 \forall t, \\ \partial C / \partial x|_{x=l} &= 0 \forall t. \end{aligned} \quad (1)$$

Existe un tiempo t_t de forma tal que: $\forall t \in (0, t_t)$ es válida la solución de un medio semiinfinito en una dimensión: [21,30-33]

$$C(x,t) = C_0 \operatorname{erfc} [x / 2\sqrt{Dt}], \quad (2)$$

después de algunas transformaciones se obtiene que la cantidad de sustancia sorbida por unidad de área en un tiempo dado viene dada por la expresión:

$$M_t = 2C_0[D t / \pi]^{1/2}, \quad (3)$$

y la rapidez con que el material incorpora sustancia por:

$$dM_t / dt = C_0(D)^{1/2} / \sqrt{\pi t}. \quad (4)$$

De la ecuación (4) se tiene que cuando $t \rightarrow 0$, $dM_t / dt \rightarrow \infty$. Entonces se justifica que todas las curvas de sorción o desorción para procesos gobernados por la difusión, incluyendo aquellos en los que el coeficiente de difusión depende de la concentración, comienzan con pendiente infinita. De esta forma en los gráficos de ganancia relativa en masa húmeda en función del tiempo estas curvas aparecen pegadas al eje M_t o $\bar{C}(t)$. En resumen las curvas de ganancia relativa en masa húmeda en función de $t^{1/2}$, según lo analizado, poseen en los tiempos iniciales un comportamiento lineal, para seguidamente perder la linealidad y tender a ser cada vez más cóncavas hacia el eje temporal, aproximándose continuamente al valor final de equilibrio \bar{C}_w .

Este comportamiento ha sido verificado [13,15,16,18-21] cuando el problema difusivo tiene planteada correctamente sus condiciones de frontera y solo el coeficiente de difusión depende de la concentración, pues en casos contrarios existirán en dichas curvas cambios de la concavidad, y por tanto la existencia de puntos de inflexión [13,15,16,20,21,34,35] que revelan transformaciones no puramente difusivas, predominando entonces alguna reacción química.

Se demostrará que para el problema difusivo puro, en el que D solo depende de $C(x,t)$, las curvas de sorción-desorción, cuando se grafican las ganancias en masa húmeda en función del tiempo, son únicamente cóncavas hacia el eje temporal, sin la posibilidad de mostrar la existencia de algún punto de inflexión (Fig. 1).

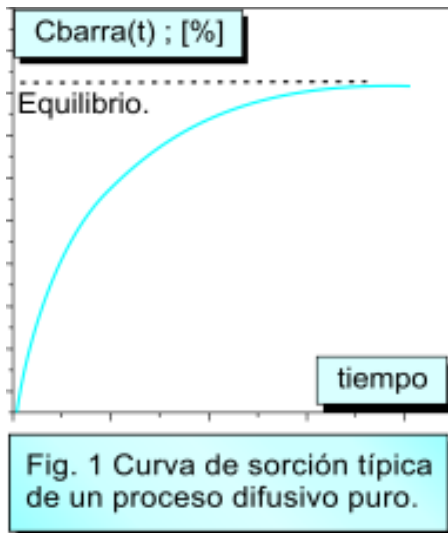


Fig. 1 Curva de sorción típica de un proceso difusivo puro.

Resolución del problema

Para resolver este problema se realizará el análisis del comportamiento de las curvas sorción (desorción)-tiempo. Se desea comprobar que:

$$M_t = \int_0^l C(x,t) dx, \quad (5)$$

obtenida como solución de:

$$\partial C / \partial t = \partial / \partial x [D \partial C / \partial x], \quad (6)$$

con las condiciones iniciales y de frontera dadas por (1), no puede presentar un punto de inflexión cuando se gráfica en función del tiempo. Se asume que D solo depende de $C(x,t)$ y que la difusión es normal.

Se propone el cambio de variable siguiente: [36]

$$S(C) = \int_0^c D(C') dC', \quad (7)$$

transformándose (6) en:

$$\partial S / \partial t = D \partial^2 S / \partial x^2, \quad (8)$$

con las condiciones iniciales y de frontera siguientes:

$$\begin{aligned} S[C(x,0)] &= 0 \forall x, \\ S[C(0,t)] &= S_0 \forall t, \\ \partial S / \partial x|_{x=l} &= 0 \forall t. \end{aligned} \quad (9)$$

De esta forma, la derivada temporal de la cantidad de sustancia que se incorpora (pierde) por unidad de área a través de la cara permeable en $x=0$ es:

$$dM_t / dt = -\partial S / \partial x|_{x=0}. \quad (10)$$

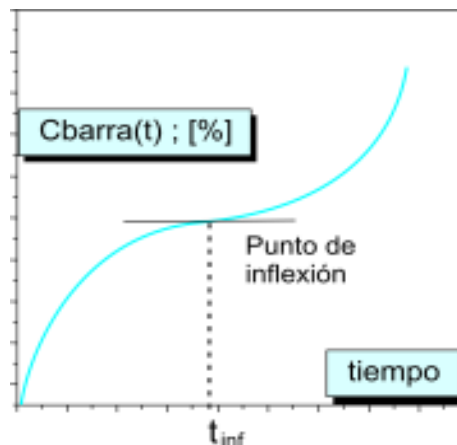


Fig. 2 Curva de sorción mostrando un fenómeno típico de nucleación y crecimiento de una nueva fase.

Considerando la posibilidad de la ocurrencia de un punto de inflexión en la curva de M en función de t para los procesos difusivos puros. Entonces, la curva de dM_t / dt en función del tiempo t presenta un mínimo en el instante correspondiente al punto de inflexión (t_{inf}), lo que se traduce por la relación (10) en un máximo para $\partial S / \partial x|_{x=0}$ (Fig. 2).

De lo anterior se infiere que existe un intervalo temporal $(t_{inf}, t_\delta]$ posterior a t_{inf} (por ejemplo $[t_a, t_\delta]$ en la figura 2) en el cual:

$$d/dt[\partial S/\partial x]_{x=0} < 0. \quad (11)$$

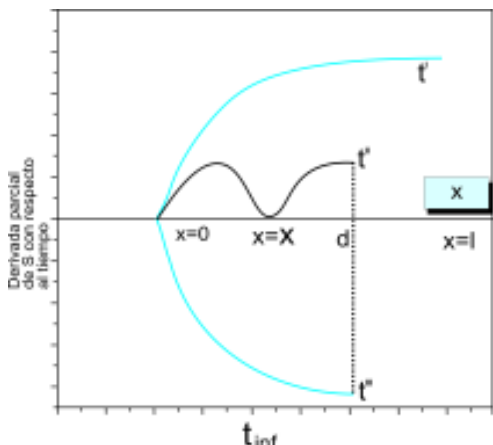


Fig.3. Comportamiento de la derivada parcial de la variable S con respecto al tiempo en función de la coordenada para los tiempos t' , t'' y t''' en el entorno de $x=0$

Como $S = S_0$ es constante en $x = 0$ entonces $\partial S/\partial t < 0$ en la vecindad de $x = 0$ para instantes de tiempo $t \in (t_{inf}, t_\delta]$.

Por otro lado, con las condiciones iniciales y de frontera del problema difusivo puro, dadas por las relaciones (1) se tiene que $\partial C/\partial t \geq 0 \forall x$ y para instantes de tiempo lo suficientemente pequeños, por lo que para $0 < t^I < t_{inf}$ en virtud de las expresiones (8) y (9) se tendrá que $\partial S/\partial t = D \partial C/\partial t \geq 0$, pero como $\partial C/\partial t$, y en consecuencia $\partial S/\partial t$ es una función continua del tiempo $\forall x$, tiene que anularse antes de hacerse negativa, lo que tendrá lugar en un punto $x = \chi$ de la vecindad de $x = 0$ y $t = t^{II}$ anterior y en la vecindad de t_{inf} , mante-

niéndose $\partial S/\partial t \geq 0 \forall x$ en t^{II} (Fig. 3). Esto hace que:

$$[\partial^2/\partial x^2(\partial S/\partial t)]_{x=\chi} \Big|_{t=t^{II}} \geq 0, \quad (12a)$$

o similarmente:

$$[\partial/\partial t(\partial^2 S/\partial x^2)]_{x=\chi} \Big|_{t=t^{II}} \geq 0. \quad (12b)$$

De (8) se demuestra que si

$$\partial S/\partial t \Big|_{x=\chi} \Big|_{t=t^{II}} = 0$$

entonces:

$$\partial^2 S/\partial x^2 \Big|_{x=\chi} \Big|_{t=t^{II}} = 0. \quad (13)$$

Conjugando (13) con la condición (12b) se justifica que para un instante inmediatamente posterior a t^{II} :

$$\partial^2 S/\partial x^2 \Big|_{x=\chi} \Big|_{t=t^{III} \in (t_{inf}, t_\delta]} \geq 0, \quad (14)$$

lo que contradice el resultado $\partial S/\partial t < 0 \forall x$ de la vecindad de $x = 0$ y $t \in (t_{inf}, t_\delta]$ obtenido bajo la condicional de la existencia del punto de inflexión.

De manera que, se ha demostrado que tanto las curvas de sorción como las de desorción cuando se grafican en función del tiempo no manifiestan la existencia de puntos de inflexión si los procesos son difusivos puros, es decir, si durante el proceso difusivo D es constante o solo depende de la concentración.

DISCUSIÓN

Se destaca que cuando el gráfico de M_t o $\bar{C}(t)$ en función del tiempo comienza con pendiente infinita, el proceso inicialmente es gobernado por la difusión; si se presenta posteriormente algún punto de inflexión, tendrán lugar mecanismos de nucleación y crecimiento originados por la acumulación de soluto o cambios termodinámicos ocurridos en el sistema, arrojando gráficos de dM_t/dt Versus t con una única concavidad hacia arriba (función continua con mínimo).

Cuando el soluto, desde los primeros momentos que hace contacto con el solvente, manifiesta determinado tipo de afinidad química, para su posterior desarrollo, desencadenará una reacción gobernada por los fenómenos de nucleación y crecimiento, ya que se necesitan superar barreras energéticas para dar lugar a la nueva fase de equilibrio. Entonces las curvas de M_t o $\bar{C}(t)$ Versus t manifiestan desde un inicio pendientes nulas para más tarde lograr el punto de inflexión con pendiente infinita. Esto implica que los gráficos de dM_t/dt Versus t , muestran curvas con una única concavidad hacia abajo (máximos), cumpliendo ellas la ecuación cinética de Johnson, Melh y Avrami, [37] si las reacciones se desarrollan dentro del estado sólido.

Aun cuando los resultados antes expuestos fueron sobre la base del análisis de las curvas cinéticas de sorción-desorción de humedad en materiales porosos, la demostración aquí realizada de que cuando la pendiente inicial de las curvas cinéticas es nula y poste-

ción y crecimiento de una nueva fase se verifica para diferentes tipos de curvas cinéticas, siempre que informen de la incorporación de un soluto en un sustrato dado. Un ejemplo de lo antes expresado lo encontramos en la precipitación de carbonato de níquel (II) durante el intercambio del NH_4^+ con Ni^{2+} al aumentar la concentración de CO_3^{2-} empleando a la clinoptilolita natural del yacimiento Caimanes como intercambiador iónico. [38].

CONCLUSIONES

Se demostró que las curvas de sorción o desorción en los procesos difusivos puros o cuando existe una dependencia suave del coeficiente de difusión con la concentración de soluto en el solvente, no pueden presentar la ocurrencia de un punto de inflexión. En caso contrario, cuando gobiernan procesos no puramente difusivos tienen lugar mecanismos de nucleación y crecimiento de nuevas fases cumpliendo la ecuación cinética de Johnson, Melh y Avrami, si tienen lugar en estado sólido.

Asimismo, queda probado que sin el empleo de técnicas experimentales sofisticadas es posible discernir, si en un sistema adsorbato-adsorbente están ocurriendo reacciones de nucleación y crecimiento de nuevas fases o no, con el solo hecho de seguir el comportamiento de la cinética de difusión del adsorbato en el adsorbente.

BIBLIOGRAFÍA

A. Sanders, Foundry. 99(10), (1971) 110.

Liass A.M.. Resúmenes de la XXVII Conferencia Científico-Técnica de Fundidores de la URSS, Odesa (1975)

A.V. Lykov. Teoría del secado, Energía. Moscú: /s.n./:1968.

BOKSHTEIN, B.S.. Difusión en Metales. Moscú: Editorial MIR, 1980.

C.E. Sims and C. A.. Zapffe, Trans. American Foundry Assoc., 49, (1941) 255-281

CHRISTIAN , J. W.. The Theory of Transformations in Metals and Alloys. New York: Perg. Press, 1975.

CRANK, J. and HENRY, M. E.. Trans. Faraday Soc., 45, (1949) 636.

CRANK, J. and PARK, G.S. Trans. Faraday Soc., 47, (1951) 1072.

CRANK, J. The mathematics of Diffusion. 2 ed. Oxford: Clarendon Press, 1975.

E. W. Fasham. The British Foundryman, 5, (1973) 162-170

Foundry. 68, December (1966).

French Progress in Coremarking. Part.III Silicate - CO₂, Foundry, 72, May (1970).

H. G. Levelink., F.D.M.A. Julien, H.C.J. de Man, Colada. 13 (7-9), (1980) 168-174.

H.S. CARSLAW and J.C. JAEGER. Conduction of Heat in Solids. Oxford: Oxford University Press, 1970.

HERNÁNDEZ RUIZ, J. E. Humectación de mezclas de moldeo para machos de fundición, 5ta. Convención Internacional de las Industrias Metalúrgica, Mecánica y del Reciclaje. En: CONVENCIÓN Y FERIA METANICA' 2000 (6: 2000: La Habana, Cuba).

HERNÁNDEZ RUIZ, J. E. Higroscopicidad en mezclas de moldeo para machos de fundición, En: FÓRUM INTERNACIONAL FUNDICIÓN (1995: La Habana).

J. V. Dawson, J. A. Kilshaw and A. D. Morgan. BCIRA Journal, 7, (1965) 445-451.

Jost , W. Diffusion in Solids, Liquids and Gases. New York: Academic Press, 1960.

M. Tomosawa, H. Li and J. Davis. Non-Cryst. Solids., 179, (1994) 162-169.

M. W. Ackley and R. T. Yang. A.I.Ch.E. Journal., 37, (1991) 1645-1656.

M.W. Ackley, R.F. Giese and R.T. Yang. Zeolite, 12, (1992) 770-88.

NEW TECHNOLOGY AT the Casting Congress. 75th HFS, Casting Congress Foundry, 99(5), (1971) 72.

Okamoto Ken-ichi. Polymides. Fundamentals and applications, Chapter X.. New York: Edited by K. G. Malay & K.L., 1995). p. 265-278.

P. Habibullah, Colada. 11(41), (1978) 124-127.

PRAGER, S. Private communication to J. Crank, The Mathematics of Diffusion. 1 ed. Oxford: Clarendon Press, 1964.

RODRÍGUEZ-IZNAGA , I. et, al. Estudio de la propiedad de intercambio iónico de la clinoptilolita natural del yacimiento Caimanes. En: CONFERENCIA INTERNACIONAL DE APROVECHAMIENTO DE LOS RECURSOS MINERALES (2000: Moa, Cuba)

ROQUE-MALHERBE, R. Adsorción física de gases, Centro Nacional de Investigaciones Científicas. La Habana: Ministerio de Educación Superior 1987. p. 5-42.

RYZHKOV, I.V. y TOLSTOY, V.S. Los Principios Físico-Químico de la Formación de las Propiedades de las Mezclas con Vidrio Líquido. Moscú?: Editorial Visha Shkola, 1975.

SIMONOT-GRANGE , M-H. Thermochimica Acta., 329, (1999) 77- 82.

The Distillers Company (Carbon Dioxide) Ltd. El proceso silicato CO₂. Estado actual, Colada 13(11), (1980) 257-259

THE DYNAMICAL CHARACTER of Adsorption Mechanism. Oxford: Oxford University Press, (1928).

TIJONOV, A. y SAMARSKY, A. Ecuaciones de la Física Matemática. Moscú : Editorial MIR, 1980.

VALENCIA-MORALES , E. y GALEANO, N.J. Soldadura(Madrid), 23(2), (1993) 94, En: Welding Internacional, 8(3), (1994).

VALENCIA-MORALES, E. Higroscopicidad en los revestimientos de los electrodos básicos y mezclas de moldeo para la fundición cubana. Santa Clara, Cuba, 1992. h. 13-94. Tesis (Doctor en Ciencias Físicas). Universidad Central de las Villas.

VÁZQUEZ , B. and ROMAN, J. San . Macromolecules, 30(26), 1997, 8440–8446.

VILLAR-COCIÑA, E. y Col. Rev. Mexicana de Física, 47(1), (2001) 37.

W. Thury y H. Sagmeister, Colada. (4), (1979) 63-68.

Y. Hirai and T. Nakajima. J. Macromol. Sci-Chem. A26, (19891) 465.

