

POROSIMETRÍA POR INYECCIÓN DE MERCURIO

Procedimiento de ensayo

INTRODUCCIÓN

La porosimetría por inyección de Hg es una técnica indirecta para la caracterización del sistema poroso de los materiales, obteniéndose fundamentalmente a partir de ella la distribución de la porosidad en función del tamaño aparente de acceso a los poros.

Antecedentes

En 1842 ya se menciona la posibilidad de forzar mercurio en madera para obtener su estructura porosa. En 1921 Washburn sugiere obtener la distribución del tamaño de los poros, a partir de los datos presión-volumen obtenidos por intrusión de mercurio. Hacia 1940 se empieza a aplicar dicha técnica, y en 1945 Ritter y Drake son los primeros en publicar gran número de datos experimentales, incluyendo la descripción del equipo y el modo de operación. En la actualidad, con el desarrollo comercial de equipos el ensayo cada vez más utilizado (1).

Fundamento

Se basa en los fenómenos de capilaridad generados por los líquidos que no mojan los sólidos con los que están en contacto. Así, un líquido como el mercurio que no penetra espontáneamente en los conductos capilares, precisa una presión "p" para su introducción que es inversamente proporcional al radio "r" de los mismos:

$$r = 2 \sigma \cos \alpha / p$$

donde: " σ " es la tensión superficial del mercurio, y
" α " el ángulo de contacto sólido-líquido.

En el caso de conductos cilíndricos ideales, de acuerdo con los valores normalmente aceptados para los materiales rocosos (" σ ": 480 dinas/cm y " α ": 141,3°), dicha relación es:

$$r = 75 / p \quad [1]$$

donde el radio de los capilares "r" viene expresado en μm , y la presión "p" en Kg/cm^2 .

El ensayo porosimétrico consiste en inyectar mercurio a presión y registrar el volumen de mercurio absorbido. Para cada intervalo de presión considerado, el volumen de mercurio absorbido nos indica el volumen de poros de la muestra que tienen un determinado intervalo de tamaño de acceso.

Las presiones aplicadas se sitúan frecuentemente entre 0,1 y 2000 Kg/cm^2 ; entonces, de acuerdo con la expresión [1], se obtiene de la distribución del volumen de poros dentro del rango de acceso de poro 75 a 0,0037 μm .

Este ensayo, además de la curva de distribución del volumen de poros que presenta la muestra en función del tamaño de acceso a los mismos, también permite obtener otros parámetros del sistema poroso: porosidad accesible al Hg, porosidad atrapada, eficacia del drenaje, superficie específica, etc.

Observaciones

De acuerdo con las características del ensayo debe tenerse en cuenta que (2):

- Sólo se consideran poros abiertos, accesibles al mercurio.
- Al asumir un modelo de poros cilíndricos se determina un tamaño aparente: el de un poro ideal cilíndrico equivalente.
- Se determina el tamaño de los conductos por los que tienen acceso los poros a partir de la superficie del material, y no el tamaño de los poros situados en su interior.
- Se trabaja con presiones elevadas, lo cual puede alterar la geometría del medio poroso, si bien no parecen verse afectados los materiales rocosos y suelos.
- El ensayo precisa usar mercurio –material peligroso–, por lo que deben extremarse las normas de seguridad.
- Se trata de un ensayo irreversible, ya que una fracción del mercurio queda atrapada en el sistema poroso.

Cabe destacar en su favor:

- La rapidez con que puede llevarse a cabo el ensayo.
- La simplicidad en el análisis de los resultados.
- El amplio intervalo de tamaños analizados (4 ordenes de magnitud).
- La mayor significación de dichos resultados cuando se trabaja en términos relativos. (Así, cuando se comparan materiales de la misma naturaleza, aunque la distribución de tamaños puede estar más o menos desplazada en valores absolutos, el resultado siempre es correcto en términos relativos).

Las curvas porosimétricas obtenidas tras el ensayo, además del valor cuantitativo que poseen como curvas de distribución, pueden ser contempladas como una radiografía o huella dactilar del sistema poroso, siendo denominadas por algunos autores como "espectro de la porosidad".

Equipos comerciales

En la actualidad se dispone de equipos que efectúan el ensayo y el tratamiento de los datos de forma más o menos automática, entre los que cabe señalar:

- ◆ Las unidades Macropore 120 y Porosimeter 2000/4000 Serie, de "Carlo Erba".
- ◆ Las unidades Autoescan 500 y Autoscan 60/33, de "Quantachrome".
- ◆ La unidad Pore Size 9320, de "Micromeritics".

EQUIPO INSTRUMENTAL (Carlo Erba)

El equipo consta de dos unidades independientes: "Macropore 120" y "Porosimeter 2000 WS"; así como de un ordenador para la recogida de los datos suministrados por ambas unidades, y para el tratamiento de dichos datos de forma integrada (Fig. 1).

El "Macropore 120" está conectado a una bomba de vacío (10^{-3} torr) con el fin de desgasificar la muestra; previamente dicha muestra es introducida en un contenedor de vidrio denominado dilatómetro. Manteniendo la muestra bajo vacío, dicha unidad permite llenar el dilatómetro con mercurio y, seguidamente, determinar la macro-porosidad (75 a $7,5 \mu\text{m}$).

El "Porosímetro 2000 WS" consta de dos partes:

- La unidad de presión constituida por un sistema diferencial de dos pistones cuya relación es 1: 100, el pistón de baja presión trabaja con aceite y el de alta presión transfiere ésta al mercurio a través de otro tipo de aceite. La presión máxima que soporta la muestra es de 2000 Kg/cm².
- La unidad de medida del nivel mercurio formada por un autoclave donde se introduce el dilatómetro con la muestra en su interior. Cerrado herméticamente el autoclave y lleno de aceite, al incrementarse la presión se determina de forma automática el nivel que presenta el mercurio en el cuello calibrado del dilatómetro.

Este equipo admite dos tipos de dilatómetros:

- Depósito grande y diámetro del cuello grande (6 mm): a) capacidad total: 35 cm³, b) volumen poroso máx: 2 cm³, c) tamaño máximo de muestra: diámetro 25 mm y altura 25 mm.
- Depósito pequeño y diámetro del cuello pequeño (3 mm): a) capacidad total: 15 cm³, b) volumen poroso máx: 0,56 cm³, c) tamaño máximo de muestra: diámetro 12 mm y altura 35 mm.

En ambos casos el tamaño máximo de muestra sólo se puede introducir si la porosidad de la roca no supera el 15 %. Pueden considerarse otras combinaciones:

- Depósito grande y cuello pequeño (porosidad < 4 %).
- Depósito pequeño y cuello grande (porosidad < 50 %).



Fig. 1

Figura 1. Equipo porosimétrico formado por la unidad "Macropore 120" (izquierda) para la determinación de la macroporosidad, la unidad "Porosimeter 2000 WS" y su módulo de registro (centro) para la microporosidad y un ordenador para el tratamiento y presentación de los datos suministrados por ambas unidades

PROCEDIMIENTO DE ENSAYO

Es conveniente normalizar el tamaño y forma de la muestra, para que su superficie externa sea uniforme y constante. Dada la influencia del ángulo de contacto en los resultados, debe cuidarse su limpieza (lavándola con agua destilada si se considera conveniente). Después se efectúa el secado (manteniéndose en un horno a 60°C durante 24 horas) y se determina el peso seco de la muestra P_2 .

El llenado de los dilatómetros con mercurio se realiza después de mantener las muestras a un vacío inferior a 1 KPa durante al menos una hora. Enrasado el dilatómetro de mercurio hasta un nivel prefijado (10 cm), la pérdida controlada del vacío permite analizar el volumen poroso comprendido entre unas 70 y 7 μm . Posteriormente se determina el peso del dilatómetro conteniendo la muestra y lleno de mercurio hasta el nivel prefijado P_3 (debe conocerse el peso del dilatómetro lleno de mercurio hasta el citado nivel P_1).

Introducido el dilatómetro en el autoclave y cerrado éste, se ajustan los registros (presión y volumen) y comienza el ensayo. Cada vez que un incremento de presión genera un descenso apreciable en el nivel de Hg, la bomba de presión se para, se mandan las correspondientes señales a los registros, y de forma automática se pone de nuevo en marcha la bomba. De acuerdo con el intervalo de presiones de trabajo, el rango de tamaños explorado va de 7 a 0.0037 μm . Nada más finalizar el ensayo, se determina el peso de la muestra impregnada de mercurio P_4 .

La bomba de presión puede funcionar a distintas velocidades y también dispone de un temporizador que retrasa su funcionamiento después de cada parada, para garantizar el equilibrio durante el ensayo y una buena correlación entre la presión ejercida y el tamaño medido.

Un ensayo completo consta de una primera inyección, su correspondiente retroceso, y una segunda inyección. La diferencia entre inyección y retroceso (histéresis física) es atribuida al distinto comportamiento en el ángulo de contacto, entre el avance y retroceso del Hg. La diferencia entre la primera y segunda inyección (histéresis estructural), indica que parte del Hg queda atrapado, atribuyéndose este hecho a poros con difíciles accesos (poros con estrangulamientos o en cuello de botella). Dicha diferencia permite definir un nuevo parámetro del sistema poroso en relación con su morfología, denominado "porosidad atrapada".

Observaciones: Para mayor precisión en los resultados, deben controlarse los siguientes factores: condiciones de secado y desgaseado de la muestra, limpieza del mercurio, temperatura del ambiente, compresibilidad del sólido, velocidad de carga, etc. (3 y 4).

TRATAMIENTO DE LOS DATOS

El ensayo porosimétrico suministra pares de valores (p , v), donde la presión " p " varía de 0 a 2000 Kg/cm², y el descenso de nivel en el Hg " v " va de 0 hasta un máximo de 2000 cm³.

Los valores más bajos de presión son corregidos de acuerdo con la presión real que soporta la muestra, consecuencia del peso de la columna de Hg presente. Una vez corregidos, dichos valores " p " se transforman en tamaños " r " de acuerdo con la ecuación [1].

Los valores correspondientes al descenso en el nivel de Hg "v" deben corregirse de acuerdo con la compresibilidad de éste, para lo cual previamente se realiza un blanco de Hg. Una vez restado el blanco dichos valores pueden expresarse como volumen poroso respecto al: a) volumen poroso total (%), b) volumen total de la muestra (%), c) masa de la muestra (cm³/g).

A partir de dichos valores se obtiene la curva de distribución del volumen poroso en función del tamaño de acceso a los poros. Dicha distribución puede realizarse tanto para la primera como para la segunda inyección, obteniéndose en este último caso la distribución de la porosidad atrapada. Los resultados pueden expresarse también en forma de histogramas de frecuencia (5 y 6), (Fig. 2).

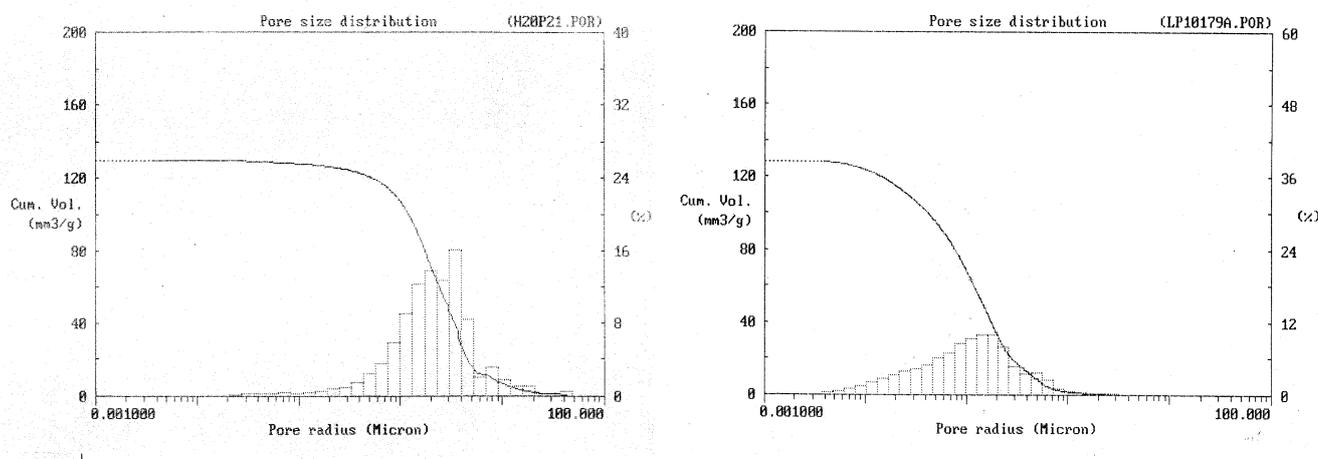


Figura 2. Curva de distribución del volumen poroso (cm³/g) y correspondiente histograma de frecuencias (%), en función del radio de acceso a los poros. Volumen poroso en ordenadas y radio de acceso de poro en abcisas. Caliza de Hontoria a la izquierda y dolomía de Laspra a la derecha.

EXPRESION DE LOS RESULTADOS

Deben incluirse los datos relativos a la muestra ensayada: a) descripción de la muestra: tamaño y forma, b) masa de la muestra, c) preparación de la muestra: acabado de la superficie, lavado o tratamiento a que haya podido estar sometida.

También datos relativos a las condiciones experimentales del ensayo: a) tiempos de secado y degaseado de la muestra, b) velocidad de carga y tiempo de retardo del ensayo, c) pureza del mercurio y ángulo de contacto utilizado en los cálculos.

Finalmente los resultados propiamente dichos: a) parámetros globales obtenidos: densidad, distintos tipos de porosidad (total, atrapada, macroporosidad), superficie específica, b) tablas indicando la relación entre el volumen de mercurio introducido en la roca y la presión aplicada, c) gráficas: curvas de distribución del volumen poroso e histogramas de frecuencia, en las que el tamaño de acceso de poro se representa en escala logarítmica (2, 7, 8).

APLICACIONES

Método relativamente rápido y sencillo para la determinación de la estructura de los espacios vacíos de los materiales (materiales pétreos, cerámicos, de construcción, productos farmacéuticos, catalizadores, sorbentes, etc.). Permite también calcular la distribución de la superficie específica en función del tamaño de acceso a los poros.

El proceso de drenaje de líquidos que mojan (como el agua) ha sido analizado a partir del comportamiento observado durante el proceso de introducción de mercurio, y viceversa, la introducción de agua en las rocas se interpreta como equivalente en cierto modo al drenaje de mercurio.

Dada la mayor significación de los resultados obtenidos en términos relativos, el ensayo presenta gran utilidad en el análisis de la evolución del sistema poroso de un mismo material sometido a distintos procesos físicos o químicos (alteración, tratamientos, etc.) y como ensayo de control de calidad.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Van Brakel J, Modry S y Svata M. (1981).- Mercury porosimetry: state of art. Powder Technology, 29(1): pp.1-12.
- (2) A.S.T.M.- Standar test methods for determination of pore volume distribution of soil and rock by mercury intrusion porosimetry. 1988 Annual book of A.S.T.M. Standars, Vol:04.08, norma D 4404-84, pp. 637-641.
- (3) Moscou L. y Lub S. (1981).- "Practical use of mercury porosimetry in the study of porous solids". Powder Technology, 29(1): 45-52.
- (4) Ordaz, J. y Alonso, F.J. (1983).- "Características del sistema poroso de la arenisca de Villamayor (Salamanca)". Trabajos de Geología, Univ. de Oviedo, 13: 83-92.
- (5) Pellerin, F.M. (1980).- "La porosimétrie au mercure appliquée à l'étude géotechnique des sols et des roches". Bull. Liaison Lab. des Ponts et Chaussées, 106: 105-116.
- (6) Alonso F.J., Eibert R.M. y Ordaz J. (1987).- "Caracterización del sistema poroso de calizas y dolomías". Boletín Geológico y Minero, 98: 226-237.
- (7) R.I.L.E.M. (1980).- "Essais recommandés pour mesurer l'altération des pierres et évaluer l'efficacité des méthodes de traitement". Matériaux et Costructions, Bull. RILEM, 13(75): 275-252.
- (8) C.N.R.-I.C.R. (1980).- "Distribuzione del volume dei pori in funzione del loro diametro". Doc. Normal 4/80, Roma, 10 p.