

Procedimiento para la determinación gravimétrica de la humedad relativa en laboratorios de ensayo acondicionados

Fernando Maldonado, Josep Carilla, Agustín Marsal, Albert M Manich

Instituto de Química Avanzada de Cataluña (IQAC), CSIC, Jordi Girona, 18-26, 08034 Barcelona, Spain, Tel: 34-93-4006100, Fax: 34-93-2045904, e-mail: fernando.maldonado@iqac.csic.es

Abstract

Las muestras que deben someterse a ensayos físicos, necesitan de un acondicionamiento previo en una atmósfera controlada durante un tiempo antes de efectuar los ensayos.

El principal objetivo de este trabajo es estudiar la relación entre las variaciones en el contenido de humedad de unas muestras higroscópicas y las variaciones de la humedad en un entorno controlado, y seleccionar el material higroscópico más sensible a las variaciones de humedad que permitan desarrollar un nuevo método gravimétrico de medida de la humedad relativa.

Palabras clave: humedad relativa, ensayos físicos, secado.

1. Introducción

Las muestras de cuero que deben someterse a ensayos físicos, requieren de un acondicionamiento previo en una atmósfera Standard durante un cierto tiempo antes de efectuar el ensayo. De acuerdo con la Norma ISO 554-1976 las condiciones recomendadas son una temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ y una humedad relativa de $50 \pm 5\%$, aunque se admiten los valores alternativos de $20 \pm 2^\circ\text{C}$ y humedad relativa de $65 \pm 5\%$. Las dos posibilidades se identifican como 23/50 y 20/65 en la Norma IUP 3.

Las condiciones estándar de humedad relativa y temperatura en un laboratorio se consiguen con la circulación forzada de aire que circula a través de una unidad de climatización que lo ajusta a las condiciones estándar. La unidad de climatización contiene elementos de calefacción/refrigeración para regular la temperatura del aire y de vaporización/secado para regular su humedad relativa.

Cuando se producen cambios repentinos de humedad y temperatura del aire exterior, la unidad climática es forzada a compensar estas variaciones exteriores para mantener la

humedad y temperatura de la sala dentro de las condiciones estándar. Si en la variación de las condiciones del aire exterior han concurrido una bajada brusca de temperatura y un incremento de humedad, la unidad de climatización debe compensar las variaciones con la actuación simultánea del elemento calefactor para compensar la bajada de temperatura y del elemento de secado para llevar la humedad a las condiciones estándar. Como el secado se efectúa por bajada de temperatura, en una situación como ésta, entran en competencia la necesidad de aumentar la temperatura y de eliminar humedad del aire. Aunque los controladores automáticos de humedad y temperatura se hayan fijado a las condiciones estándar, la concurrencia de estas dos acciones inducen, a veces, desviaciones de humedad relativa superiores al 10 % y desviaciones de temperatura superiores a 2°C , sobrepasando los límites de tolerancia, cuando se registran con sensores de humedad y temperatura acoplados a un registrador de datos (data logger).

Los valores de humedad relativa del ambiente registrados por el data logger, difieren de los valores de humedad obtenidos a través del contenido de humedad de muestras de cuero calibradas determinados por pesada.

Las discrepancias entre los valores de humedad relativa proporcionados por el sensor de humedad acoplado al data logger y los proporcionados gravimétricamente por las muestras higroscópicas calibradas, pueden atribuirse al proceso cinético de absorción/desorción de humedad de la muestra que siempre se produce con un desfase respecto a las condiciones exteriores de humedad (1). Un cambio repentino de la humedad exterior que supere los límites de tolerancia induce una difusión de humedad entre la muestra y el entorno ocasionando una variación gradual de masa en el contenido de humedad hasta alcanzar el equilibrio.

Aunque las variaciones exteriores de humedad superen los límites de tolerancia, la cinética del proceso de sorción y desorción de humedad en la muestra para alcanzar el equilibrio, se consigue con el tiempo y provoca que las

variaciones de contenido de humedad de la muestra se encuentren dentro de los límites de tolerancia.

La precisión en la medida de la humedad relativa basada en una determinación gravimétrica del contenido de humedad utilizando muestras higroscópicas está influenciada por el fenómeno de histéresis (2).

El principal objetivo de este trabajo es estudiar la relación entre las variaciones en el contenido de humedad de muestras higroscópicas y las variaciones de la humedad en un laboratorio de ensayo, para seleccionar el material higroscópico con respuesta más sensible a las variaciones de humedad del entorno que permitan desarrollar un nuevo método gravimétrico de medida de la humedad relativa.

2. Materiales y método

La variación del contenido de humedad de diversos materiales higroscópicos tales como algodón, cáñamo, fibrillas muy cortas de celulosa para papel, lana y cuero se ha determinado gravimétricamente, y se ha relacionado con la variación de la humedad relativa del entorno que, al no estar controlado, seguía la evolución de las condiciones climáticas exteriores a lo largo de diferentes periodos de tiempo. La relación entre las variaciones de la humedad relativa ambiental y los cambios en el contenido de humedad de las muestras, ha permitido seleccionar los materiales higroscópicos que responde con mayor intensidad a los cambios observados en las condiciones ambientales, es decir, aquellos que experimentan las mayores diferencias en sorción y desorción. Por consiguiente el estudio se prosiguió con lana, cuero y cuero tratado con tensioactivos.

Las muestras de lana, cuero y cuero tratado con tensioactivos se sometieron a ensayos de sorción/desorción en atmósfera controlada con humedades relativas entre el 30 y el 70%. La histéresis en el contenido de humedad de las muestras se ha determinado midiendo la absorción y la desorción de humedad en lana, cuero y cuero tratado con tensioactivo aniónico utilizando el analizador de sorción DVS Q5000 de TA Instruments. La masa de las muestras osciló entre 20 y 25 mg.

Procedimiento:

1) Muestras acondicionadas en atmósfera estándar 23/50 se preestabilizan en la cámara

DVS a 23°C y 50% de humedad relativa. cuando la variación de masa es inferior a 0.02 % durante 10 minutos, la etapa se da por finalizada

2) Etapa de sorción: la muestra previamente estabilizada a una humedad relativa de 50 % se somete a una etapa de sorción al 70% de humedad relativa. Cuando la variación de masa es inferior a 0.02% durante 10 minutos, la etapa se da por finalizada.

3) Etapa de desorción: la muestra estabilizada a la humedad relativa del 70% se somete a una etapa de desorción al 30% de humedad relativa. Cuando la variación de masa es inferior a 0.02% durante 10 minutos, la etapa se da por finalizada.

4) Etapa de sorción: la muestra se somete a ensayos de sorción en la que humedad relativa aumenta progresivamente del 30% al 70% en saltos del 10% de humedad relativa y cuando la variación de masa es inferior a 0.02% durante 10 minutos, la etapa se da por finalizada.

5) Etapa de desorción: la muestra estabilizada previamente al 70% de humedad relativa se somete a ensayos de desorción hasta el 30% en saltos del 10% de humedad relativa.

3. Resultados y discusión

La determinación gravimétrica del contenido de humedad en % de diferentes muestras de acuerdo con las variaciones de humedad relativa medidas mediante un sensor de humedad relativa conectado a un data logger mostró que la lana (2) y el cuero (3) son las muestras con mayor variación en el contenido de humedad por unidad de humedad relativa. Las variaciones en el contenido de humedad de lana y cuero fueron respectivamente dos y tres veces mayores que las variaciones en las muestras celulósicas.

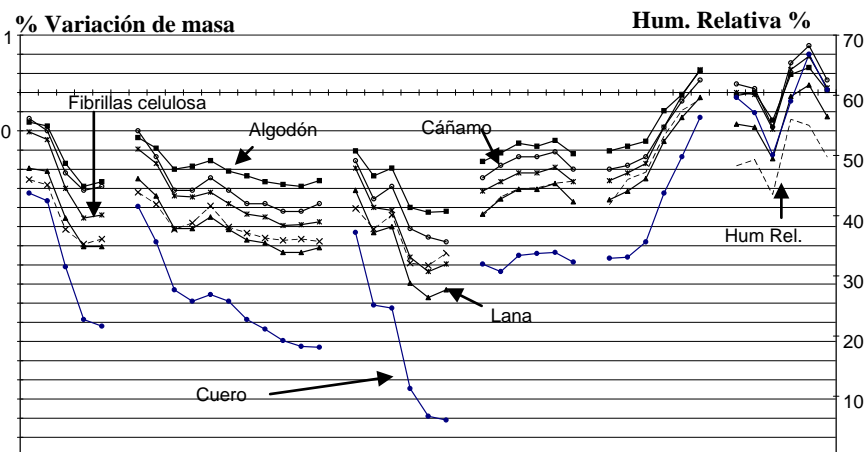


Figura 1: Variaciones en masa en % sobre peso seco de diferentes materiales higroscópicos (fibrillas celulósicas – papel, algodón, cañamo, lana y cuero) de acuerdo con variaciones de humedad relativa de condiciones ambientales climáticas no controladas a lo largo de diferentes periodos de aumento y/o disminución de humedad relativa.

El estudio de la histéresis cuando las muestras se someten a variaciones cíclicas de humedad relativa entre 30 y 70% permite determinar el material más adecuado para ser utilizado como sensor en el nuevo procedimiento gravimétrico de determinación de la humedad relativa. Los autores han estudiado la influencia de la aplicación de tensioactivos en polvo de piel en la reducción de la histéresis (2). La Figura 2 presenta los resultados cuando se efectuaron ensayos de sorción/desorción de humedad sobre dos muestras diferentes de polvo de piel entre 0 y 100 de humedad relativa (actividad de agua a_w entre 0 y 1).

Aplicando el modelo de cinéticas exponenciales en paralelo PEK en sorción y desorción desarrollado por R. Kohler y otros (4), se estimaron los valores de humedad en el equilibrio que resultarían para la lana, el cuero y el cuero tratado con un tensioactivo al final de cada etapa de sorción/desorción entre 30 y 70 % de humedad relativa en las etapas 4 y 5 del procedimiento de medición. Manich y otros (1) presenta el procedimiento de cálculo de estos valores utilizando regresión no lineal. Los contenidos de humedad en el equilibrio al final de cada etapa para los materiales estudiados se muestran en la Tabla 1.

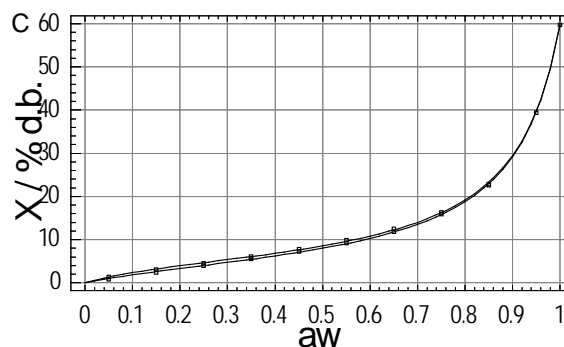
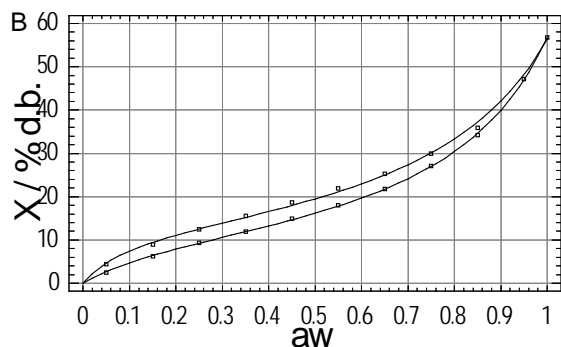


Figura 2: Variación en contenido de humedad. Contenido de humedad de polvo de piel liofilizado (B) y polvo de piel tratado con tensioactivo (C) de acuerdo con la humedad relativa expresada como actividad de agua.

Muestra	Etapas de sorción de 30 a 70% HR					Etapas de desorción de 70 a 30% HR				
	Valor inicial	HR 40%	HR 50%	HR 60%	HR 70%	Valor inicial	HR 60%	HR 50%	HR 40%	HR 30%
Lana	8.05	9.03	10.01	10.98	12.23	12.18	11.32	10.40	9.34	8.02
Cuero	12.85	14.04	15.02	15.93	17.30	17.21	16.17	15.18	14.16	12.71
Cuero/tens.	13.53	14.33	15.00	15.66	16.40	16.35	15.75	15.13	14.43	13.49



- ▲ Especialmente diseñado para cueros hidrofugados con altos requerimientos en el test Maeser.
- ▲ Se fija con curtientes minerales.
- ▲ Tinturas igualadas.
- ▲ Tacto agradable y excelente plenitud.



CROMOGENIA-UNITS, S.A.

Farell, 9 - 08014 Barcelona (Spain)

Tel. (34) 93 432 94 00

Fax (34) 93 422 60 14

E-mail: cromogenia@cromogenia.com

www.cromogenia.com

Estimación de la humedad ambiental a partir del contenido de humedad de la muestra

Se han realizado un análisis de regresión entre el contenido de humedad (% sobre peso seco) de las muestras y la humedad relativa del entorno. El modelo que da mejores resultados es el modelo exponencial que proporciona los valores más elevados del coeficiente de determinación:

$HR(\%) = EXP(a - b/X)$, siendo X el contenido de humedad de la muestra (% sobre peso seco)

La Tabla 2 presenta los coeficientes a y b de las ecuaciones de predicción de la humedad relativa HR(%) en función del contenido de humedad de la muestra X(% sobre peso seco), los coeficientes de determinación R² (expresados en %) y el error estándar de la estimación (raíz cuadrada de la variancia residual) que se corresponde con la desviación estándar de la HR estimada por el modelo. En el error estándar se incluye el efecto de la histéresis. También se da la magnitud del intervalo de confianza al 50% de humedad relativa con un nivel de probabilidad del 95%.

La Figura 3 presenta las ecuaciones de predicción de la humedad relativa con el intervalo de confianza al 95% en función de las tres muestras utilizadas. Cabe destacar que las muestras que dan mayor precisión en la estimación de la humedad relativa son las de cuero y, entre ellas, a pesar de presentar una menor variación en el contenido de humedad entre los extremos, la muestra tratada con tensioactivos es la de mayor precisión que se explica por la menor histéresis que presenta. Los intervalos de confianza al 95 % de probabilidad, nos indican los límites entre los que se puede encontrar la humedad relativa del entorno que, con las muestras calibradas presentan una variación que no supera ±1%.

Tabla 2: Coeficientes de regresión *a* y *b* del modelo de predicción de la HR (%) en función del contenido de humedad de la muestra X(% sobre peso seco), coeficientes de determinación R², error estándar de la estimación E e intervalos de confianza al 95% (CI95) a un 50% de humedad relativa.

Muestra	<i>a</i>	<i>b</i>	R ²	E	CI95
Lana	5.87	19.91	99.11	0.032	±0.097
Cuero	6.72	42.49	99.53	0.023	±0.070
Cuero/tens.	8.28	65.94	99.74	0.017	±0.052

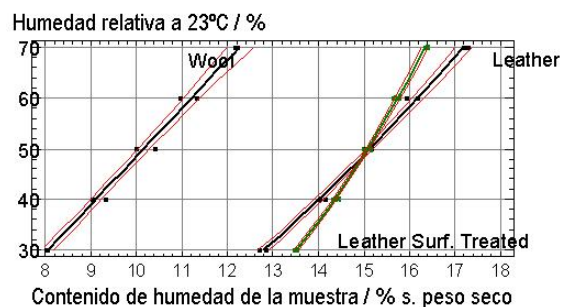


Figura 3: Predicción de la humedad relativa en función del contenido de humedad de las muestras en % sobre peso seco incluyendo los intervalos de confianza del 95 %

4. Conclusiones

Los materiales higroscópicos, en particular el cuero, son especialmente sensibles a las variaciones de humedad relativa del entorno. Esto hace que sean adecuados para el desarrollo de un nuevo método de determinación gravimétrica de la humedad relativa para el control de este parámetro en un laboratorio en condiciones estándar.

La determinación de la humedad ambiental a través de la determinación directa del contenido de humedad de muestras de cuero calibradas, permite conseguir una estimación más exacta de las condiciones de humedad de las muestras a ensayar. Así se evita el sesgo que puede producirse cuando se anota la humedad existente en el momento del ensayo utilizando un sensor estándar de humedad ambiental.

La exactitud del método propuesto para la predicción de la humedad relativa puede ser superior a ±1% cuando se usa en laboratorios con condiciones ambientales controladas. Se está considerando la optimización de tratamientos del cuero con tensioactivos, para reducir todavía más el fenómeno de histéresis y aumentar la precisión de los resultados.

5. Referencias

- (1) A M Manich, F Maldonado, J Carilla, M Catalina, A Marsal; Moisture Adsorption/Desorption Kinetics of Bovine Hide Powder, *J Soc Leath Tech Ch*, 94, 1, 15-20 (2010)
- (2) A M Manich, F Maldonado, J Carilla, M Catalina, A Marsal; Moisture Sorption/Desorption of Collagen, *J Am Leather Chem As*, 105, 229-241 (2010)
- (3) M Martí, J Carilla, C Barba, L Coderch, A M Manich; Moisture sorption/desorption of protein fibres, *Proceedings of the 22nd IFATCC INTERNATIONAL CONGRESS*, Stressa (Italy), May 2010
- (4) R Kohler, R Alex, R Brielmann, B Ausperger, A New Kinetic Model for Water Sorption Isotherms of Cellulosic Materials, *Macromol Symp* 244, 89-96 (2006)

6. Agradecimientos

Los autores agradecen al Ministerio de Economía y Competitividad la financiación concedida a través del Proyecto MAT2010-20324-C02-02.