

Experimento sencillo para el modelamiento de la interfase de reacción en la descomposición de sólidos

Simple experiment for modeling the reaction interface in solids decomposition

Experimento simples para modelagem da interface de reação na decomposição de sólidos

Recibido: 29/12/2022 | Revisado: 07/01/2023 | Aceptado: 08/01/2023 | Publicado: 10/01/2023

Marcus Alexandre de Carvalho Winitkoski da Silveira

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4059-4504>

Secretaria Municipal de Meio Ambiente da Prefeitura de Belo Horizonte, Brasil

E-mail: marcusw.carvalho@gmail.com

José Aurélio Medeiros da Luz

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7952-2439>

Universidade Federal de Ouro Preto, Brasil

E-mail: jaurelio@ufop.edu.br

Jorge Carlos Guerrero Vargas

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5066-9576>

Universidade Federal de Ouro Preto, Brasil

E-mail: jorgeguerrerovargas02@gmail.com

Resumen

En concordancia con el concepto de interdisciplinaridad, el presente trabajo propone un experimento sencillo para la enseñanza de reacciones de descomposición de sólidos, mediante la simulación de la evolución geométrica de paralelepípedos de naftaleno sometidos a sublimación. El modelamiento geométrico de las proyecciones de las caras del objeto de ensayo mediante las curvas de Lamé (también denominadas superelipses) permite calcular el volumen del superelipsoide correspondiente, proporcionando una cuantificación adecuada en la variación de la masa muestral del naftaleno. El procedimiento experimental planteado evidencio ser una herramienta fácil y esclarecedora para realizar clases prácticas en laboratorios mínimamente equipados, con el objetivo de aprender tanto reacciones de descomposición de sólidos, como también de técnicas de modelamiento matemático de interfases en reacciones heterogéneas, aplicando curvas de Lamé.

Palabras clave: Modelamiento geométrico; Interfase de reacción; Descomposición de sólidos; Naftaleno; Curva de Lamé.

Abstract

In line with the concept of interdisciplinarity, the present work proposes a simple experiment to teach solid decomposition reactions, through the geometric evolution of naphthalene parallelepipeds submitted to sublimation. Geometric modeling of the specimen's face projections by the Lamé curves (also called superelipses) allows the calculation of the volume of the corresponding superelipsoid, resulting in adequate quantification of the evolution of the naphthalene sample mass. The proposed experimental procedure has proved to be a simple and elucidative tool for carrying out practical classes in the laboratory, minimally equipped, aiming at learning both solid decomposition reactions and mathematical modeling techniques for heterogeneous reaction interfaces, using Lamé curves.

Keywords: Geometric modeling; Reaction interface; Decomposition of solids; Naphthalene; Lamé's curve.

Resumo

Em sintonia com o conceito de interdisciplinaridade, o presente trabalho propõe um experimento simples para o ensino de reações de decomposição de sólidos, através da simulação da evolução geométrica de paralelepípedos de naftaleno submetidos à sublimação. A modelagem geométrica das projeções das faces do corpo de prova pelas curvas de Lamé (também ditas superelipses) permite o cálculo do volume do superelipsoide correspondente, resultando adequada quantificação da evolução da massa amostral de naftaleno. O procedimento experimental proposto demonstrou ser uma ferramenta simples e elucidativa para execução de aulas práticas em laboratório, minimamente equipado, visando ao aprendizado tanto de reações de decomposição de sólidos, quanto de técnicas de modelagem matemática de interfaces de reações heterogêneas, empregando-se curvas de Lamé.

Palavras-chave: Modelagem geométrica; Interface de reação; Decomposição de sólidos; Naftaleno; Curva de Lamé.

1. Introducción

Las reacciones de descomposición de sólidos han sido objeto de muchas investigaciones en diversas áreas tanto de ingeniería como afines (Khawam & Flanagan, 2006; Vyazovkin & Wight, 1997). Este tipo de reacción está presente en distintos procesos cotidianos de muchos ingenieros, como en la calcinación y la electrólisis industrial. Además de estos existen otros ejemplos bien comunes del día a día de este tipo de reacción. Son los procesos de hidrólisis de la sal de cocina, el cloruro de sodio (NaCl), la fusión del hielo y la sublimación del naftaleno, conocido comercialmente como naftalina (doble anillo aromático de fórmula química $C_{10}H_8$). En todos los casos mencionados la “descomposición” se origina a través de una interfase de reacción, donde se produce la reacción química o física que promueve la reducción de la masa del reactivo sólido, generando uno o más productos.

Un aspecto de gran interés en estas reacciones es el tiempo que tardan en ocurrir, es decir su cinética. La velocidad de descomposición de un sólido puede ser expresada mediante la velocidad de aparición del producto o por la desaparición del reactivo. A medida que la reacción química se desarrolla, la interfase reacción avanza, siendo esto en general el mecanismo controlador de la velocidad. En casos más complejos otros mecanismos como la difusión y transferencia de calor se transforman en predominantes (Adamian & Almendra, 2002).

Entre diversos modelos matemáticos de la cinética de descomposición de sólidos (Khawam & Flanagan, 2006), están los modelos de contracción geométrica los cuales consideran que la geometría del sólido reactivo influye directamente en la geometría de la interfase de reacción y por ende en la velocidad descomposición. Este tipo de modelo considera que la reacción ocurre rápidamente en la superficie del material. De esta manera la velocidad de descomposición del sólido es controlada por el progreso de la interfase de reacción en dirección a su baricentro.

La velocidad de descomposición de un sólido puede expresarse por la variación de su masa con el tiempo de reacción. Si durante la descomposición, el sólido no sufre ningún cambio en su estructura, su masa específica no se alterará. Por consiguiente, con la masa específica (densidad) siendo constante durante todo el progreso de la reacción, la velocidad de descomposición puede expresarse por la variación de su volumen, como es el caso de la descomposición del naftaleno durante su sublimación. En la Ecuación 1, m es la masa, t es el tiempo de reacción, k es la constante relativa a la tasa (velocidad específica) con que ocurre la reacción, ρ es la masa específica y V el volumen del sólido.

$$\frac{dm}{dt} = -k \cdot m \therefore \rho \frac{dV}{dt} = -k \cdot \rho \cdot V \therefore \frac{dV}{dt} = -k \cdot V \quad (1)$$

Integrando la Ecuación 1 desde el principio de la descomposición ($t_0 = 0$) en un determinado instante de tiempo transcurrido de reacción (t_n) se obtiene la Ecuación 2:

$$\int_{V_0}^{V_n} \frac{dV}{V} = -k \cdot \int_{t_0}^{t_n} dt \therefore \ln\left(\frac{V_n}{V_0}\right) = -k \cdot (t_n - t_0) \therefore \frac{V_n}{V_0} = \frac{m_n}{m_0} = e^{-k \cdot t_n} = x_n \quad (2)$$

Donde el término de (V_n/V_0) de la Ecuación 2 representa la fracción volumétrica (x_n) remanente del sólido en el tiempo (t_n) transcurrido de la reacción de descomposición. Se observa que la variación en la cantidad de sólido disminuirá exponencialmente con el tiempo a una velocidad específica (k). Así, conociendo la geometría inicial del sólido y cada instante de su descomposición también es posible describir la cinética de reacción química correspondiente al progreso de su interfase de reacción mediante la evolución de su fracción volumétrica restante.

El presente trabajo formula un método experimental sencillo para enseñar sobre las reacciones de descomposición (comprendido en un sentido lato) de los sólidos a través del modelamiento geométrico de la interfase de “reacción” en la sublimación del naftaleno por ecuaciones matemáticas de Lamé (Matsuura, 2014; Anishchenko et al., 2018; Borisenko et al.,

2020; Boualem & Brouzet, 2015), para la ilustración de este proceso (más concretamente, centrándose en la calcinación de carbonatos, un proceso de gran relevancia industrial).

2. Materiales y Métodos

A. Materiales

El naftaleno, o comercialmente llamado de naftalina, fue el material escogido para el desarrollo de este trabajo, dado que además de ser una sustancia de fácil adquisición puede moldearse fácilmente mediante su fusión en un molde permitiendo un mayor control de su forma geométrica. El naftaleno (masa molar de 0,12818 kg) es una sustancia con bajo punto de fusión entre 352 K y 357 K (79 y 84 °C) y su masa específica en estado sólido es de 1.175,0 kg/m³ (Moreira, 2010). La temperatura de ebullición del naftaleno es de unos 490 ± 5 K (217 ± 5 °C), según los datos recopilados por Brown y Stein (2022); por su parte, Torres-Gómez et al. (1988) obtuvieron 70,85 kJ/kmol para la entalpía de sublimación del naftaleno (a 323 K). Su entropía experimental en estado sólido es 167,40 kJ/(kmol.K), segundo Domalski y Hearing (1988). En caso de interés por más detalles, se cita que Lielmezs et al. (1981) han calculado las funciones termodinámicas (capacidad calorífica, entalpía, entropía y energía libre) del naftaleno en estado gaseoso ideal desde 273,15 K hasta 1200 K a 101,325 Pa de presión (1,0 atm).

La sublimación se produce cuando la presión de vapor de la sustancia a una temperatura aún inferior a la de fusión supera la presión del sistema. La tasa específica de sublimación en función de la temperatura suele abordarse como un proceso cinético de Arrhenius (Cleminte et al., 2022). Naturalmente, esto está relacionado con el hecho de que la presión de vapor de la sustancia es la fuerza impulsora detrás de la velocidad de sublimación, y dicha presión aumenta mucho con la temperatura. En un extenso trabajo sobre la presión de vapor de los derivados del carbón mineral, Chao y colaboradores (Chao et al., 1983) utilizaron la ecuación de Cox que da la presión de vapor en función de la temperatura y se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$\log_{10}(p_{vap}) = \left[\left(1 - \frac{k_d}{T} \right) \right] \times 10^{(k_a + k_b \times T + k_c \times T^2)} \quad (3)$$

En la ecuación, la presión es calculada en atmósferas y la temperatura expresada en kelvins (en el rango entre 340.15 K y 751.65 K), se obtuvieron los siguientes valores de los parámetros de regresión para el naftaleno (reportados por Chao et al., 1983): $k_a = 0,832267$; $k_b = -4,41855 \times 10^{-4}$; $k_c = 2,89627 \times 10^{-7}$; y $k_d = 490,988$.

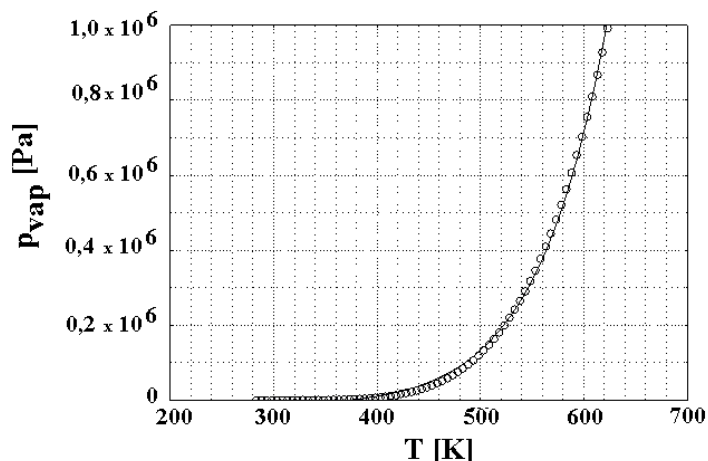
Sin embargo, debido a la inconveniencia de manipular la ecuación anterior, los autores del presente trabajo realizaron un análisis de regresión no lineal, utilizando fórmulas más sencillas y obtuvieron una excelente adherencia estadística con los valores obtenidos para naftaleno por la Ecuación 3 (de Chao et al., 1983), generando alternativamente la ecuación 4.

$$p_{vap} = k_e \times e^{(T^{k_f})} - k_g \quad (4)$$

En la ecuación precedente (Ecuación 4) $k_e = 0,00228958$; $k_f = 0,464978$; y $k_g = 1,46214 \times 10^4$. El coeficiente de determinación fue $R^2 = 0,998665$, mientras que el error estándar fue de $9,89 \times 10^3$ y las desviaciones estándar respecto a la determinación de k_e , k_f y k_g , fueron, respectivamente: $\sigma_e = 2,65275 \times 10^{-4}$, $\sigma_f = 6,59538 \times 10^{-4}$ y $\sigma_g = 2.003,15$. La presión de vapor resulta en pascales y la temperatura (T) es dada en kelvins. La Figura 1 ilustra la situación (los círculos son los valores obtenidos mediante Ecuación 3, base de la regresión).

Entre las técnicas habituales de determinación experimental destaca la termogravimetría (Tesconi et al., 1997; Tesconi et al., 1999). Sin embargo, los equipos para este tipo de análisis térmico son sofisticados y caros. Otras técnicas, como el análisis isotópico (Zhao et al., 2008), son igualmente sofisticadas y costosas.

Figura 1 — Estimación de la presión de vapor de naftaleno.



Fuente: Los autores.

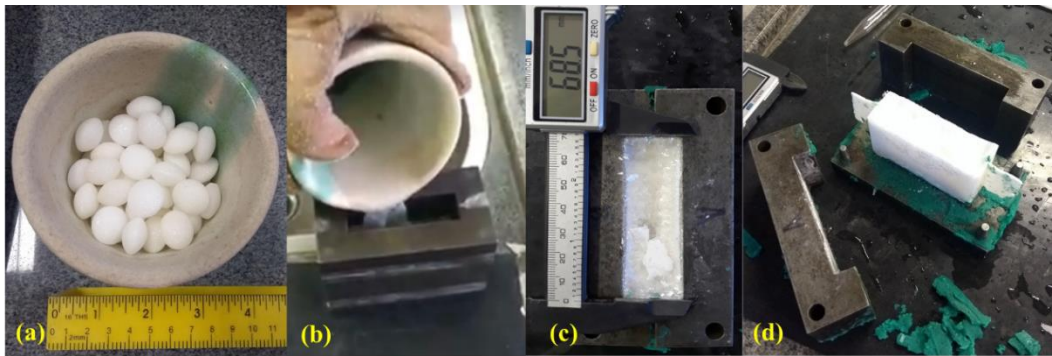
En cuanto a la experimentación sobre la sublimación con fines didácticos y motivacionales de los estudiantes, Yolcu y Gürses (2016) reportaron un trabajo interesante, como estrategia para la enseñanza de conceptos menos tangibles y como forma de despertar el entusiasmo por el aprendizaje científico. Estos autores emplearon hielo seco para ilustrar el concepto de sublimación. Sin embargo, seguía existiendo un problema desde el punto de vista de la aplicación en el laboratorio del alumno: la peligrosidad de manipular hielo seco (CO_2 congelado), debido a su bajísima temperatura, inferior a 195,15 K (-78 °C).

El presente trabajo puede utilizarse con un propósito similar de iniciación a la metodología de la ciencia, vinculando los aspectos fisicoquímicos de la sublimación con la modelización matemática de procesos que mantienen una analogía de comportamiento. Así, dentro de esta línea, este trabajo experimental fue realizado utilizando paralelepípedos de naftaleno del orden centimétrico producidos a partir de la fusión y solidificación de pastillas de naftalina en un molde de acero (se puede usar como alternativa cajas de cartón adecuadamente selladas).

B. Preparación de los paralelepípedos de naftaleno

Para la confección de los paralelepípedos de naftaleno fue fundida una cantidad suficiente de pastillas de naftalina a una temperatura aproximadamente 363 ± 5 K (90 ± 5 °C) en un crisol de cerámica (Figura 2a). Después de la fusión de la naftalina, se vertió cuidadosamente en un molde de acero previamente enfriado a una temperatura de aproximadamente 278 K (5 °C), para que la solidificación del naftaleno pueda ocurrir de forma acelerada (Figura 2b). Seguidamente de la debida solidificación, consolidación y desmoldeo del paralelepípedo de naftaleno (Figura 2c y 2d), se procedió a aserrar para generar más muestras en tamaños similares y permitir la reproducción de ensayos de descomposición. La Lija de uña convencional demostró ser una buena opción para dar una apropiada regularización tanto en las caras como en las aristas del paralelepípedo.

Figura 2 — Etapas del proceso de preparación de los paralelepípedos de naftaleno.

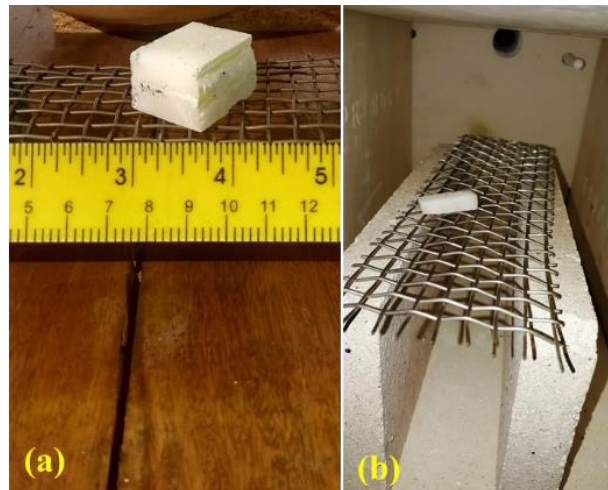


Fuente: Los autores.

C. Ensayo de sublimación de los paralelepípedos de naftaleno

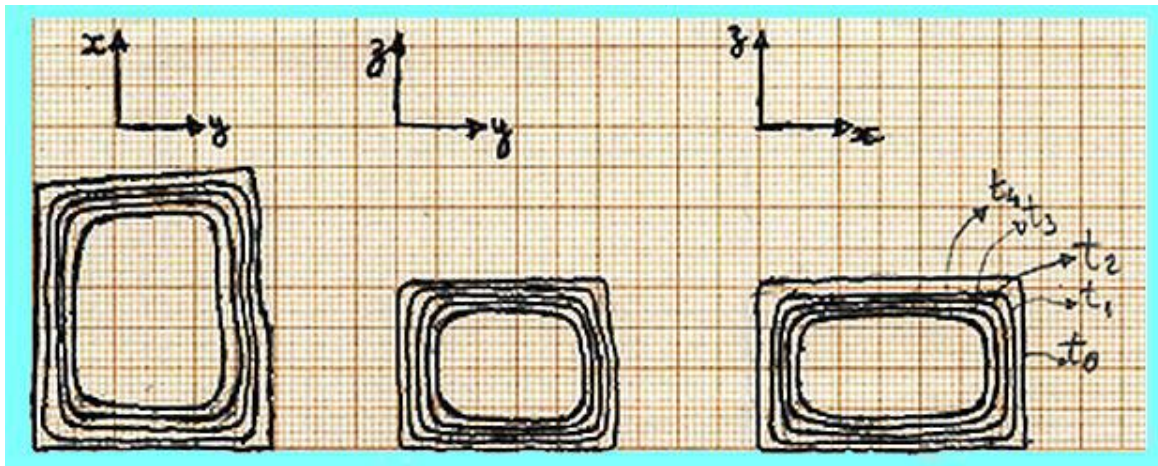
Para el estudio y modelamiento de la cinética de descomposición del naftaleno por sublimación fueron realizadas dos campañas de ensayos. Uno a través de la sublimación por intemperismo (Figura 3a), es decir, la sublimación ocurrió de forma natural a lo largo del tiempo (expuesta a la luz solar), siendo medida la masa del paralelepípedo y las proyecciones de sus caras residuales en cada uno de los planos del sistema tridimensional, XY (para $Z = 0$), XZ (para $Y = 0$) y YZ (para $X = 0$), en un papel milimétrico (Figura 4), en intervalos de 7 días. La otra campaña de ensayos se realizó en un horno tipo mufla a temperatura constante de $323 \pm 1\text{K}$ ($50 \pm 1^\circ\text{C}$), con gas portador (aire) a $293 \pm 1\text{K}$ ($20 \pm 1^\circ\text{C}$), bajo una presión de $1,38 \times 10^5 \text{ Pa}$, con el objetivo de acelerar el proceso (Figura 3b). Al igual que el ensayo realizado a la intemperie (pero cada 5 horas), se fue registrando la masa del paralelepípedo y la proyección de sus caras en cada uno de los planos del sistema tridimensional.

Figura 3 — Diferentes condiciones de ensayo de sublimación de los paralelepípedos de naftaleno.



Fuente: Los autores.

Figura 4 — Proyecciones secuenciales de las caras del paralelepípedo en cada uno de los planos del sistema tridimensional, XY (para $Z = 0$), XZ (para $Y = 0$) y YZ (para $X = 0$) en papel milimetrado, concerniente a un ensayo realizado a la intemperie.



Fuente: Los autores.

D. Tratamiento de los datos experimentales para el modelamiento geométrico

Las superelipses de evolución temporal del frente de “descomposición” por sublimación del naftaleno fueron generadas a partir de las proyecciones de las caras centrales en cada uno de los planos del sistema tridimensional, XY (para $Z = 0$), XZ (para $Y = 0$) y YZ (para $X = 0$). La superelipse, denominada curva de Lamé en homenaje al matemático francés Gabriel Lamé (1795–1870), quien fue que estudió esta figura geométrica definida en el sistema de coordenadas cartesianas como un conjunto de puntos (XY), de tal manera que describe una función representada en la Ecuación 5, para el caso del plano XY , donde α , β , son los coeficientes exponenciales de la curva de Lamé, a y b son valores de los semiejes de la superelipse en X y Y , respectivamente. Así mismo, todos estos parámetros son números reales positivos (Luz et al., 2013). Por ende, así como la Ecuación 5 ilustra la superelipse proyectada en el plano XY ($Z = 0$) de forma similar se tiene las ecuaciones 4 y 5 de las superelipses en los planos XZ ($Y = 0$) y YZ ($X = 0$), correspondientemente.

$$\left| \frac{x}{a} \right|^\alpha + \left| \frac{y}{b} \right|^\beta = 1 \quad (5)$$

$$\left| \frac{y}{a} \right|^\alpha + \left| \frac{z}{c} \right|^\gamma = 1 \quad (6)$$

$$\left| \frac{y}{b} \right|^\beta + \left| \frac{z}{c} \right|^\gamma = 1 \quad (7)$$

Para el enfoque tridimensional se utilizó la Ecuación 8 generalizada (Luz et al., 2013) donde se describe un superelipsoide cuyos componentes α , β , γ son coeficientes exponenciales de la curva de Lamé; a , b y c son los valores de los semiejes del superelipsoide en X , Y y Z respectivamente. Cuanto mayor sea el valor del coeficiente exponencial, mayor será el ángulo de vértice. Por lo tanto, se α , β y γ tienden a un valor infinito, el superelipsoide resultara en un paralelepípedo (o un rectángulo en la instancia bidimensional correspondiente).

$$\left| \frac{x}{a} \right|^\alpha + \left| \frac{y}{b} \right|^\beta + \left| \frac{z}{c} \right|^\gamma = 1 \quad (8)$$

Las dimensiones de los semiejes para cada tiempo, se obtuvo vía las superelipses registradas en papel milimetrado como se indica en la Figura 4. Los coeficientes exponenciales de Lamé, a su vez, se determinaron comparándolos mediante la superposición visual de las angularidades de los vértices de cada superelipse registrada en el papel milimetrado con la superelipse simulada en el plano mencionado. De esta forma, fue posible determinar los parámetros a , b , c , α , β y γ para cada instante de tiempo. Así, la Ecuación 8 generalizada del superelipsoide se convirtió en la Ecuación 9, que es una función dependiente del tiempo.

$$\left|\frac{x}{a(t)}\right|^{\alpha(t)} + \left|\frac{y}{b(t)}\right|^{\beta(t)} + \left|\frac{z}{c(t)}\right|^{\gamma(t)} = 1 \quad (9)$$

A partir de esta ecuación del superelipsoide y los valores de los parámetros en función del tiempo, fue posible calcular el volumen del sólido (V_s), a partir de la explicitación de uno de los ejes de la Ecuación 9 (como el eje Z por ejemplo) y de la integración en función de los otros dos ejes (X y Y), se obtiene la Ecuación 10 (Weisstein, 2020).

$$V_s = 8 \cdot \int_0^{a(t)} \int_0^{b(t)} \left[1 - \left(\frac{x}{a(t)}\right)^{\alpha(t)}\right]^{1/\beta(t)} c(t) \cdot \left[1 - \left(\frac{x}{a(t)}\right)^{\alpha(t)} - \left(\frac{y}{b(t)}\right)^{\beta(t)}\right]^{1/\gamma(t)} dy dx \quad (10)$$

3. Resultados y Discusión

A. Ensayo de sublimación a la intemperie

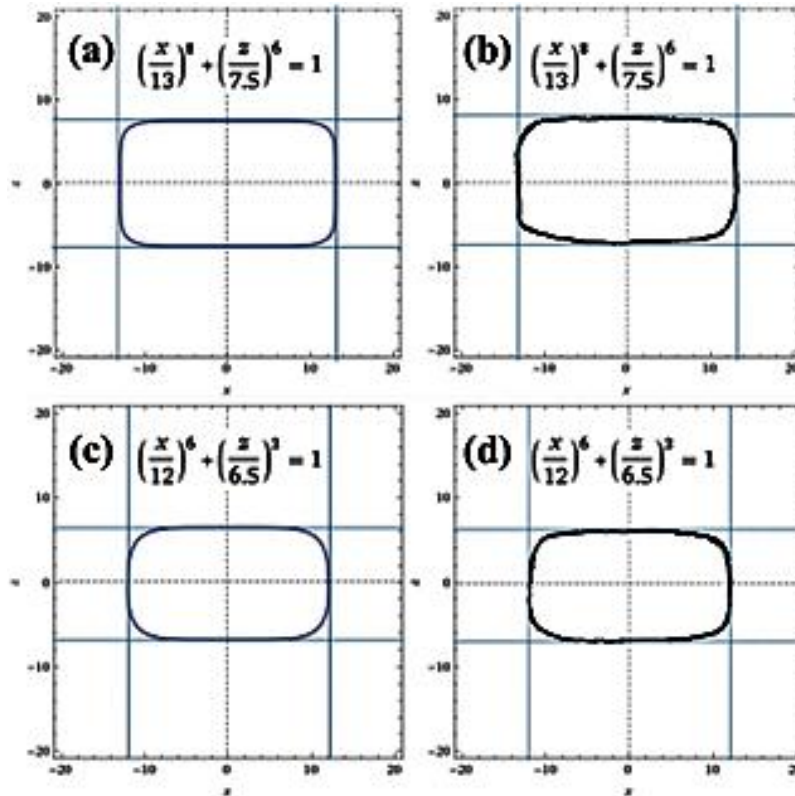
La Tabla 1 muestra los resultados de las mediciones de masa, así como los valores de los semiejes y coeficientes exponenciales de las superelipses obtenidos por la proyección de las caras centrales del paralelepípedo. Se observa claramente que además de la masa, todos los parámetros de la ecuación de Lamé del superelipsoide (Ecuación 9) decrecen con el tiempo indicando la “descomposición” por sublimación del paralelepípedo de naftaleno. La Figura 5 presenta un ejemplo de la determinación de los coeficientes exponenciales de las superelipses.

Tabla 1 - Masa y parámetros de la ecuación de Lamé generalizada del superelipsoide en el ensayo de descomposición a la intemperie.

<i>Tiempo</i> [días]	<i>Tiempo</i> [segundos]	<i>Masa</i> [10 ⁻³ kg]	<i>a(t)</i> [10 ⁻³ m]	<i>b(t)</i> [10 ⁻³ m]	<i>c(t)</i> [10 ⁻³ m]	<i>α(t)</i> [-]	<i>β(t)</i> [-]	<i>γ(t)</i> [-]
0	0	23,35	17,0	14,0	10,5	40	38	30
7	604800	17,20	15,5	12,5	9,5	24	24	16
14	1209600	12,40	14,0	11,0	8,5	14	16	9
21	1814400	8,90	13,0	10,0	7,5	8	10	6
28	2419200	6,10	12,0	9,0	6,5	6	6	3

Fuente: Los autores.

Figura 5 — Superelipses proyectadas desde las caras centrales en el plano XZ ($Y = 0$) concerniente al tiempo transcurrido de 21 días (a) simulado y (b) medido, y 28 días (c) simulado y (d) medido.

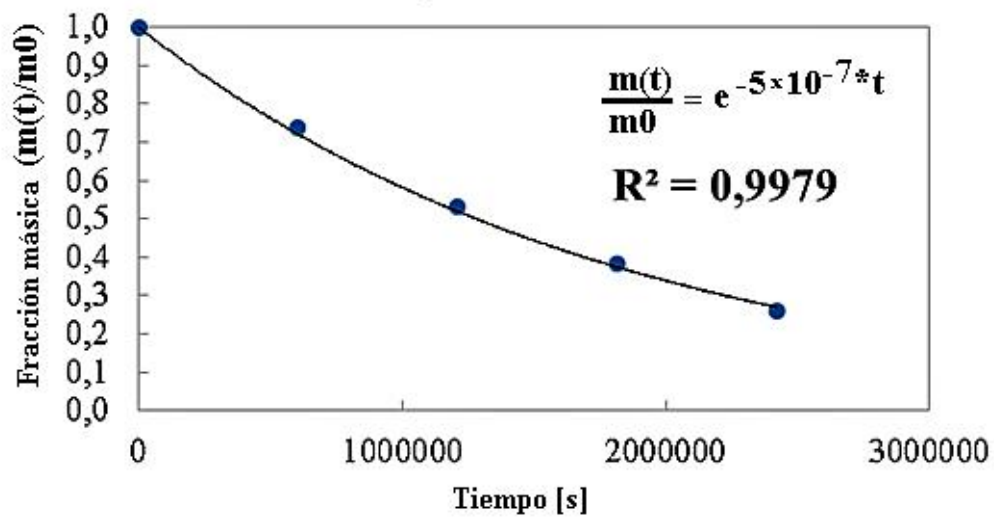


Fuente: Los autores.

El volumen del superelipsoide, V_s , fue calculado a partir de los datos de los semiejes a , b y c , así como de los coeficientes exponenciales α , β , y γ (Tabla 1), utilizando la Ecuación 10 para cada intervalo de tiempo. En consecuencia, multiplicando los volúmenes por la masa específica del naftaleno (densidad), se obtuvieron las masas estimadas por el volumen del superelipsoide simulado. La Tabla 2 muestra que los valores de fracción másica estimados a partir del superelipsoide simulado fueron muy próximos a los valores medidos en balanza.

La Figura 6 muestra la variación de la fracción másica medida (en balanza) a lo largo de 28 días de exposición de la muestra al tiempo.

Figura 6 — Evolución de la fracción másica residual de naftaleno (medida en balanza) bajo exposición al tiempo (tiempo final de 28 días).



Fuente: Los autores.

En la Figura 6 se observa que la descomposición del paralelepípedo de naftaleno sigue una función exponencial como ya fue evidenciado en la Ecuación 2. Por la ecuación del gráfico se puede verificar que el valor de la velocidad (tasa) específica de descomposición másica del naftaleno en el ensayo a la intemperie es de $k = 5,0 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$.

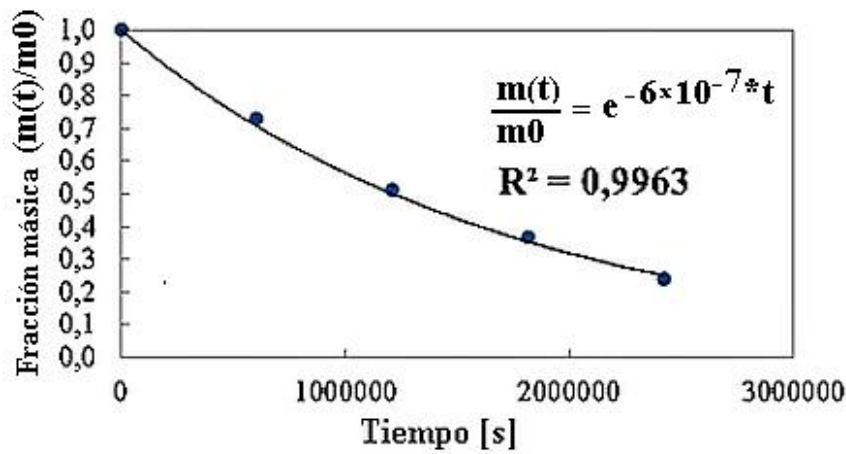
Tabla 2 — Masa y parámetros de la ecuación de Lamé generalizada del superlipsoide del ensayo de descomposición a la intemperie.

<i>Tiempo [días]</i>	<i>Tiempo [segundos]</i>	<i>Fracción Másica Medida [-]</i>	<i>Fracción Másica Estimada [-]</i>
0	0	1,00	1,00
7	604800	0,74	0,73
14	1209600	0,53	0,51
21	1814400	0,38	0,37
28	2419200	0,26	0,24

Fuente: Los autores.

A su vez, la Figura 7 muestra la variación de la fracción másica residual estimada por modelamiento matemático del volumen del superelipsoide en el ensayo a la intemperie (a diferencia de la Figura 6, la cual muestra esta evolución de la masa realmente medida en una balanza).

Figura 7 — Evolución de la fracción másica del naftaleno estimada por el volumen del superelipsoide en el ensayo a la intemperie.



Fuente: Los autores.

En la Figura 7, la velocidad (tasa) específica estimada de “descomposición” másica del naftaleno en el ensayo a la intemperie es de $k = 6 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$, fue cercana a la velocidad de descomposición obtenida por los datos medidos en la balanza (también a la intemperie).

B. Ensayo de “descomposición” con calentamiento en el horno mufla

La Tabla 3 muestra los resultados de las medidas de masa del ensayo en el horno mufla, así como los valores de los semiejes y los coeficientes exponenciales de las superelipses obtenidos por la proyección de las caras centrales del paralelepípedo.

Tabla I — Masa y parámetros de la ecuación de Lamé generalizada del superelipsoide del ensayo de descomposición con calentamiento en el horno mufla.

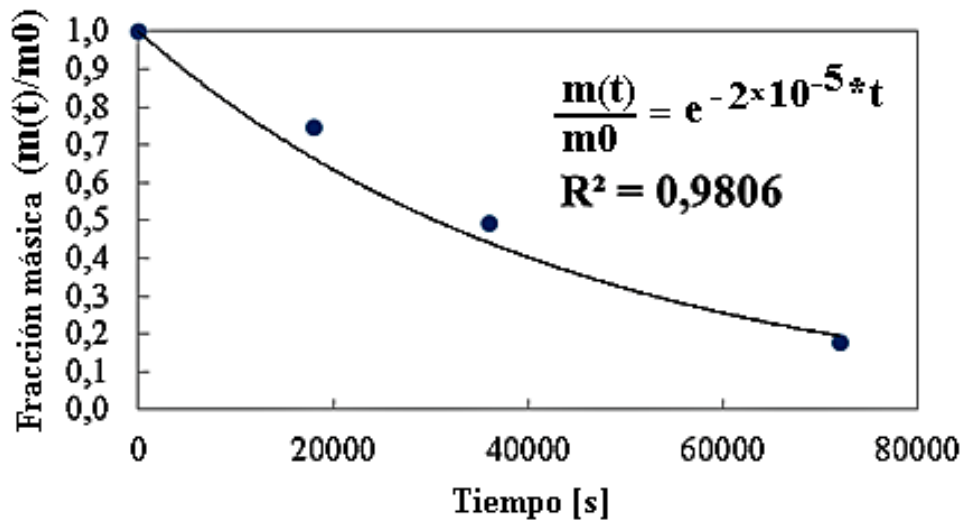
Tiempo [horas]	Tiempo [segundos]	Masa [10^{-3} kg]	$a(t)$ [10^{-3} m]	$b(t)$ [10^{-3} m]	$c(t)$ [10^{-3} m]	$\alpha(t)$ [-]	$\beta(t)$ [-]	$\gamma(t)$ [-]
0	0	3,69	15,0	6,0	4,5	90	10	10
5	18000	2,75	14,0	5,5	4,0	60	7	7
10	36000	1,82	13,5	4,5	3,5	40	5	5
20	72000	0,66	12,5	3,0	2,5	20	2,5	2,5

Fuente: Los autores.

Se observa claramente que al igual que el ensayo a la intemperie, la masa y todos los parámetros de la ecuación de Lamé generalizada del superelipse (es decir, la Ecuación 9), disminuyen como el tiempo debido al proceso de sublimación del naftaleno. Los coeficientes exponenciales de cada una de las superelipses fueron determinados como ya se ejemplificó en la Figura 5.

La Figura 8 muestra la variación de la fracción másica medida a lo largo de los 72.000 s (20 horas) de calentamiento en el horno mufla y en este ensayo se puede verificar que la descomposición del paralelepípedo de naftaleno sigue una función exponencial como la Ecuación 2.

Figura 8 — Evolución de la fracción másica remanente del naftaleno (medida en balanza) en el transcurso de 20 horas de calentamiento.



Fuente: Los autores.

Por la ecuación de regresión en la Figura 8, se verifica que el valor de la velocidad (tasa) específica de sublimación másica del naftaleno en el ensayo a la intemperie es de $k = 2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, más rápido que la sublimación por intemperismo, conforme a lo esperado.

De manera similar al ensayo a la intemperie, el volumen del sólido (superelipsoide), V_s , fue calculado a partir de los datos de los semiejes a , b y c , y de los coeficientes exponenciales α , β y γ de la Tabla 3, utilizando la Ecuación 10, para cada intervalo de tiempo. Multiplicando también el volumen calculado por la masa específica de naftaleno, se obtuvieron las masas estimadas para el volumen del superelipsoide simulado. La Tabla 4 muestra que los valores de la fracción másica, estimados a partir del superelipsoide simulado fueron muy cercanos a los valores medidos en la balanza.

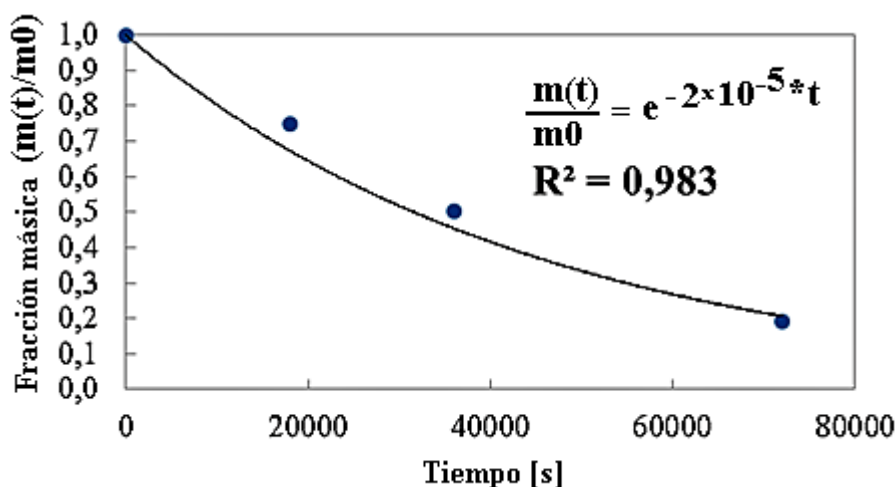
Tabla 4 — Fracción másica medida y estimada por el volumen del superelipsoide, referente al ensayo de descomposición del naftaleno con calentamiento en horno

<i>Tiempo</i> [horas]	<i>Tiempo</i> [segundos]	<i>Fracción Másica Medida</i> [-]	<i>Fracción Másica Estimada</i> [-]
0	0	1,00	1,00
5	18000	0,75	0,75
10	36000	0,49	0,50
20	72000	0,18	0,19

Fuente: Los autores.

La Figura 9 muestra la variación de la fracción másica estimada por el volumen del superelipsoide en el ensayo de calentamiento en horno.

Figura 9 — Evolución de la fracción másica del naftaleno estimado por el volumen del superelipsoide en el ensayo con calentamiento



Fuente: Los autores.

Por la ecuación de regresión en la Figura 9, se verifica que el valor de la velocidad (tasa) específica de descomposición másica del paralelepípedo de naftaleno en el ensayo a la intemperie es de $k = 2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, siendo igual al valor de la velocidad específica de descomposición obtenida por los datos medidos en la balanza.

4. Consideraciones Finales

El modelamiento geométrico por superelipses concerniente a las proyecciones de cada cara central, que finalmente consustancian el volumen (tridimensional) del superelipsoide, fue eficiente para estimar la pérdida de fracción másica de los paralelepípedos de naftaleno sometidos a sublimación.

El procedimiento experimental propuesto evidenció ser una herramienta simple y clara para la ejecución de clases prácticas en laboratorio mínimamente equipados, para la enseñanza de reacciones de descomposición de sólidos a través del modelamiento geométrica de la interfase de sublimación del naftaleno vía curvas de Lamé.

Sobre la cuestión de la seguridad, se debe tener en cuenta con respecto a los cuidados e higiene laboratorial. La manipulación de las muestras se debe usar guantes y para evitar la inhalación de los vapores generados se debe tomar las medidas de ventilación y protección respiratoria para realizar los experimentos. También conviene comentar, como precaución, que los vapores de naftaleno son fácilmente inflamables y, por tanto, crean un riesgo de accidente por incendio.

Como nota final, como sugerencia de trabajo futuro en continuidad con este trabajo, la extrapolación metodológica para modelar la cinética de calcinación de fragmentos de caliza y dolomita, dos casos clásicos (y de gran relevancia industrial) en los que se suele utilizar en su modelización termoquímica el modelo cinético de núcleo en contracción.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo Nacional de desenvolvimiento Científico y Tecnológico (CNPq), fundación de Amparo a la Pesquisa del Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) y a la Agencia Federal de Apoyo y Evaluación de la Educación de Posgrado (CAPES) por el apoyo financiero en este trabajo.

Referencias

Adamian, R., & Almendra, E. R. e. (2002). *Físico química: uma aplicação aos materiais* (1a ed.). Rio de Janeiro: COPPE / UFRJ.

- Anishchenko, A., Kukhar, V., Artiukh, V., & Arkhipova, O. (2018). Application of G. Lamé's and J. Gielis' formulas for description of shells superplastic forming. *MATEC Web of Conferences*, 06007. TransSiberia 2018. <https://doi.org/10.1051/mateconf/201823906007>
- Borisenko, V., Ustenko, S., Ustenko, I. (2020). Constructing a method for the geometrical modeling of the lamé superellipses in the oblique coordinate systems. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2(104), 51–59.
- Boualem, H. & Brouzet, R. (2015) To Be (a Circle) or Not to Be?, *The College Mathematics Journal*, 46:3, 197-206, DOI: 10.4169/college.math.j.46.3.197
- Brown, R. L., & Stein, S. E. (2022). Boiling Point Data. In: Linstrom, P. J. & Mallard, W.G. (Ed.). *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, <https://doi.org/10.18434/T4D303>, (recuperadas 28 dezembro 2022).
- Chao, J., Lin, C. T., & Chung, T. H. (1983). Vapor Pressure of Coal Chemicals. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 12, 1033 (1983), <https://doi.org/10.1063/1.555695> [Published Online: 15 October 2009].
- Cleminte, C-I, Ionita, D., Lisa, C, Cristea, M., Mamaliga, I., & Lisa, G. (2022). Evaluation of the Sublimation Process of Some Purine Derivatives: Sublimation Rate, Activation Energy, Mass Transfer Coefficients and Phenomenological Models. *Materials*, 15, 7376. <https://doi.org/10.3390/ma15207376>
- Domalski, E. S. & Hearing, E. D. (1988). Estimation of the Thermodynamic Properties of Hydrocarbons at 298.15 K. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 17, 1637-1678 (1988) <https://doi.org/10.1063/1.555814>
- Khawam, A., & Flanagan, D. R. (2006). Solid-state kinetic models: Basics and mathematical fundamentals. *Journal of Physical Chemistry B*, 110(35), 17315–17328. <https://doi.org/10.1021/jp062746a>
- Lielmezs, J., Bennett, F., & McFee, D. (1981). Thermodynamic functions for naphthalene. *Thermochimica Acta*, 47(3), 287-308. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(81\)80108-6](https://doi.org/10.1016/0040-6031(81)80108-6)
- Luz, J. A. M., Silva, J. M., & Melo, F. C. (2013). Simulation of underground mine ventilation based on Lamé's curves. *23rd International Mining Congress and Exhibition of Turkey, IMCET 2013*, 2, 839–846.
- Matsuura, M. (2014). Asymptotic Behaviour of the Maximum Curvature of Lamé Curves. *Journal for Geometry and Graphics*, Volume 18 (2014), No. 1, 45–59.
- Moreira, B. A. (2010). *Obtenção de correlações para a estimativa do coeficiente convectivo de transferência de massa para a geometria esférica a partir da técnica de sublimação do naftaleno*. Universidade Federal de Uberlândia.
- Tesconi, M., Pikal, M. J., & Yalkowsky, S. H. (1997). A Method for the Rapid Estimation of Sublimation Rates of Organic Compounds at Standard Temperature and Pressure. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 86(11), 1299-1302. <https://doi.org/10.1021/js9700356>
- Tesconi, M. S., Morris, R. H., & Yalkowsky, S. H. (1999). A practical method for the estimation of ambient vaporization rates of compounds. *Chemosphere*, 38(13), 3193-3209. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(98\)00508-6](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(98)00508-6)
- Torres-Gómez, L. A., Barreiro-Rodríguez, G., & Galarza-Mondragón, A. (1988). A new method for the measurement of enthalpies of sublimation using differential scanning calorimetry. *Thermochimica Acta*, 1988, 229–233, [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(88\)87025-4](https://doi.org/10.1016/0040-6031(88)87025-4).
- Vyazovkin, S., & Wight, C. A. (1997). Kinetics in Solids. *Annual Review of Physical Chemistry*, 48(1), 125–149. <https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.48.1.125>
- Weisstein, E. W. (2020). *Superellipsoid*. Retrieved January 6, 2020, from From MathWorld--A Wolfram Web Resource website: <https://mathworld.wolfram.com/Superellipsoid.htm>
- Yolcu, H. H. & Gürses, A. (2016). A Demonstration of the Sublimation Process and its Effect on Students' Conceptual Understanding of the Sublimation Concept. *Journal of the Turkish Chemical Society, Section C: Chemical Education*, 1, 2, pp: 67–74.
- Zhao, H., Unhannant, P., Hanshaw, W., & Chickos, J. S. (2008). Enthalpies of Vaporization and Vapor Pressures of Some Deuterated Hydrocarbons. Liquid–Vapor Pressure Isotope Effects. *Journal of Chemical Engineering Data*, 2008, 53, 7, 1545–1556. <https://doi.org/10.1021/je800091s>