



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y BIOTECNOLOGÍA

MODELACIÓN FENOMENOLÓGICA ATÓMICA DE LA CORROSIÓN DE HIERRO

TESIS PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO

ALESSANDRA CRISTINA MISAD SAIDE

PROFESOR GUÍA:
LEANDRO HERRERA ZEPPELIN

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
J.CRISTIAN SALGADO HERRERA
FRANCISCO GRACIA CAROCA

SANTIAGO DE CHILE
JULIO 2012

Resumen

El modelamiento atómico propuesto en este trabajo es un modelo discreto de la semi-reacción de oxidación de hierro. en el. Para probar el modelo y obtener resultados por medio de simulaciones computacionales se eligió la cinética del proceso de corrosión por deposición de cobre; reportada en la literatura como de primer orden en relación a la concentración de cobre cúprico en la solución acuosa. Por medio de un conteo de átomos reaccionantes se obtuvieron los valores de las concentraciones de iones, valores que fueron introducidos en la ecuación cinética de la reacción para obtener en el tiempo transcurrido. Las variables manipuladas durante las simulaciones fueron: temperatura y iones presentes en solución a tiempo 0 (tanto de hierro como de cobre) y volumen de solución, el cual se supuso constante a lo largo de la reacción. Los valores elegidos para los distintos parámetros son consecuencia directa de las limitaciones computacionales que presenta el utilizar un computador personal.

Entre los resultados se obtuvo una respuesta inicial de alto orden aparente, como consecuencia de la dependencia de la oxidación con la superficie de hierro disponible, que se observó aumenta inicialmente para luego reducirse a medida que avanza la reacción más allá del punto de máxima superficie disponible. Este resultado es de gran importancia pues muestra como los modelos que evalúan el número de átomos que reaccionan a lo largo del tiempo pueden dar cuenta de fenómenos explicables pero que habitualmente no se modelan (un primer orden es imposible en la naturaleza ya que tiene derivada infinito en tiempo cero).

Esta primera versión de este método de modelamiento se aplicó a la semi reacción de oxidación de hierro con dos propuestas de modelo de cristalización, y se consideró con precisión la semi-reacción de reducción de cobre cúprico en solución, que en el caso de una cementación se formaría sobre el hierro, modificando la disponibilidad de área reaccionante: en este sentido, el modelamiento es pertinente a una corrosión más que al proceso mismo de cementación. Tampoco se incluyó la difusión de iones ferrosos desde el sitio de reacción al seno de la solución; suponiéndose que esta fuese instantánea. Dentro de las limitaciones de esta hipótesis, se concluyó que el simulador desarrollado fue capaz de incorporar distintos fenómenos, desde la base científica teórica, en la forma de modelos icónicos, para obtener explicaciones gráficas contrastables con resultados experimentales. Se espera que con los avances en cuanto a las capacidades computacionales este método de simulación sea útil en el modelamiento de sistemas más grandes.

Agradecimientos

Esta memoria es una materialización de todo el apoyo que tantas personas me han brindado a lo largo de mi vida. Sin ellas es seguro que no hubiese podido llegar a donde estoy. Es por eso que quiero agradecerles a todos y a cada uno de ellos por su aporte. El primer agradecimiento es para mi padres, quienes me han soportado y apoyado durante toda mi vida y en especial en estos últimos y estresantes años de universidad. En estos agradecimientos incluyo a mis hermanos (Nicole y Enano) y por supuesto la Isa, la Marce y la Alicia. Un agradecimiento especial para mi Nani, mi Tata y mi Abue; quienes siempre estuvieron atentos y listos para ayudarme con proyectos y tareas. A mi tío Hernán y mi tía Paulina quiero agradecerles su apoyo constante y su buena disposición. A toda mi familia, gracias por estar siempre ahí para mi, aún cuando las fronteras nos separan.

Agradezco de sobremanera a todos mis amigos. Seba, Caro, Sole y Pía: gracias por todo su apoyo y por siempre ayudarme a sacar las ganas para salir adelante y no darme por vencido. Gracias por entenderme aún cuando yo misma no puedo hacerlo, y gracias por abrirme los ojos cuando los he tenido cerrados. Indira: demás está decir que sin tí no hubiese pasado ni la mitad de los ramos. Gracias por dejarme ser sanguijuela de todo tu conocimiento y quedarte hasta tarde estudiando para exámenes conmigo, aún cuando tú estabas eximida. Riffo y Marchi: gracias simplemente por ser ustedes, por todas las historias que compartimos y esas horas de estudio en primer año que de estudio tenían poco. En especial gracias Riffo por toda la ayuda matemática/computina. Gracias a Javier, Diego, Nico Lagos, Trini, Cami Bustamante, Rachel, Gonzalo, Chiko y todos los chiquillos de la generación del 2007 por ser mi motivación para ir a clases (no me acuerdo de alguna clase con ustedes donde no me haya divertido). Carlitos: gracias por tu gran disposición y por siempre estar ahí. Rodrigo, gracias por brindarme la motivación que necesité para terminar la carrera y por el gran apoyo que has sido durante todo este tiempo. Gracias también por toda la ayuda que me has brindado en este y en tantos otros proyectos.

Finalmente, quiero agradecer a mi curso de Modelación de Procesos Químicos, a Felipe Díaz y a mi profesor guía, Leandro Herrera, por ayudarme a dar forma a este trabajo. En especial muchas gracias a Waldo, Daniel, Becky y Claudia por ser fuentes permanente de conocimiento. Al profesor Leandro quiero agradecerle también el haberme ayudado a crecer como persona y a tener confianza en mis capacidades.

Muchas gracias a todos.

Índice de Contenidos

| | |
|--|-----|
| RESUMEN | II |
| AGRADECIMIENTOS | III |
| NOMENCLATURA | 2 |
| 1. INTRODUCCIÓN | 3 |
| 1.1 IMPORTANCIA DE LA MODELACIÓN | 3 |
| 1.2 LA SEMIREACCIÓN DE OXIDACIÓN EN LA CORROSIÓN..... | 3 |
| 1.3 IMPACTO ECONÓMICO DE LA CORROSIÓN | 5 |
| 1.4 OBJETIVOS | 7 |
| 2 DESARROLLO DEL MODELO | 9 |
| 2.1 CEMENTACIÓN DE COBRE CON HIERRO | 12 |
| 2.2 HIPÓTESIS SIMPLIFICATORIAS | 14 |
| 2.3 METODOLOGÍA | 15 |
| 2.4 REPRESENTACIÓN DEL SÓLIDO PARA LA SIMULACIÓN COMPUTACIONAL | 18 |
| 3. RESULTADOS ESPERADOS..... | 21 |
| 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... | 23 |
| 5. CONCLUSIÓN | 31 |
| 5. BIBLIOGRAFÍA | 32 |
| 6. ANEXO | 34 |
| 6.1 CÓDIGO CONSIDERANDO UNA MATRIZ CCS | 34 |
| 6.2 CÓDIGO CONSIDERANDO UNA MATRIZ CCC | 41 |
| 6.3 CONSTRUCCIÓN MATRIZ CCC | 50 |
| 6.3.1 <i>Función Esquinas.m</i> | 50 |
| 6.3.2 <i>Función Cuerpo.m</i> | 50 |
| 6.3.3 <i>Función CCC.m</i> | 51 |

Nomenclatura

| Símbolo | | Unidades |
|------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| A_{Fe} | Área Superficial de hierro metálico | $[nm^2]$ |
| a_R | Actividad del elemento reducido | |
| a_o | Actividad elemento oxidado | |
| Cu, Cu^0 | Cobre metálico | |
| Cu^{2+} | Ión Cúprico | |
| D | Coefficiente de difusión | $[cm^2 s^{-1}]$ |
| E | Potencial de Nernst | [Volts] |
| E^0 | Potencial Estándar de reducción | [Volts] |
| F | Constante de Faraday | $[Coulomb mol^{-1}]$ |
| Fe, Fe^0 | Hierro metálico | |
| Fe^{2+} | Ión ferroso | |
| G | Energía libre de Gibbs | [Joule] |
| i | Densidad de corriente | $[Coulomb \text{ \AA}^{-2} s^{-1}]$ |
| J | Densidad de flujo de partículas | $[mol cm^{-2} s^{-1}]$ |
| k | Constante cinética | $[s^{-1}]$ |
| N_A | Número de Avogadro | $[equivalentes mol^{-1}]$ |
| n | Electrones transferidos | |
| R | Constante de los gases | $[Joule Kelvin^{-1} mol^{-1}]$ |
| T | Temperatura | [Kelvin] |
| V | Volumen | [Litros] |
| $[X]$ | Concentración de x | $[mol Litro^{-1}]$ |

1. Introducción

1.1 Importancia de la Modelación

Técnicas de modelación son utilizadas hoy en día en distintas áreas de las ciencias y de las ingenierías; ya sea para verificar la validez o pertinencia de hipótesis novedosas o con el propósito de obtener resultados más rápido y a menor costo. De acuerdo a la Oficina de Ciencias del Departamento de Energía de Estados Unidos, “nos encontramos a la puerta de una nueva era donde el modelamiento predictivo va a transformar nuestra habilidad para diseñar nuevos materiales y procesos químicos”. Este desarrollo se ha visto favorecido por el incremento vertiginoso de la capacidad computacional disponible, que permite la evaluación numérica de problemas que parecían imposibles hace no mucho tiempo atrás. En la última década, la capacidad computacional ha aumentado en un factor de un millón.

Desde hace veinte años, Estados Unidos ha desarrollado herramientas para el modelamiento de materiales y sistemas químicos a una escala de hasta unos cientos de átomos. Aunque esta escala pareciera insignificante, aseguran que es a este nivel donde se determinan las propiedades tanto de los materiales como de las reacciones químicas. Por lo que el modelamiento a nivel atómico se ha vuelto una herramienta para el descubrimiento de procesos y materiales. En el 2010, T.D. Nguyen y S.C. Glotzer publican lo que son sus resultados en relación a las predicciones de simulaciones computacionales acerca de la estructura de nano-partículas compuestas por materia orgánica e inorgánica. (Glotzer, 2010).

Un área en particular beneficiada del modelamiento a nivel atómico molecular es la biotecnología. Avances en las técnicas de modelamiento y en las capacidades computacionales han permitido elaborar predicciones cada vez más certeras acerca de las características de proteínas a partir del gen que la codifica, o a la particular posición de un amino ácido en una proteína (Olivera et al., 2011). A mediados del año pasado, un artículo publicado en la revista CEP informó acerca de los logros de un equipo de investigadores en la Academia de Ciencias China, donde se ha logrado simular, utilizando la computadora más rápida del mundo, para un volumen de 110 mil millones de átomos. Aunque para la evaluación computacional este número es elevado, a nivel atómico no es más que $1,7 \cdot 10^{-19}$ moles y, aún así se obtienen resultados trascendentales. El investigador principal, Wen Lai Huang asegura que “la simulación computacional es crítica para el estudio de nuevos materiales y métodos de producción, ya que puede revelar muchos más detalles que las medidas experimentales, y a un costo mucho menor” (CEP, 2011). Un área aún inexplorada de la química teórica computacional, es el complejo fenómeno de la corrosión.

1.2 La semireacción de oxidación en la Corrosión

Según la NACE 'corrosión es el deterioro de una sustancia (usualmente un metal) o sus propiedades debido a reacciones con su entorno' (NACE, 1984). Esta reacción es espontánea dada que a través de ella el material trata de alcanzar un estado de menor energía al combinarse con los elementos que lo rodean. Dentro de su complejidad, se suele catalogar la corrosión en tres grandes categorías: según el mecanismo de reacción, según la naturaleza del agente corrosivo y de acuerdo el daño producido al material corroído. En el caso del agente corrosivo, este puede ser un gas a altas temperaturas o ser de naturaleza acuosa; por lo que se denomina corrosión seca o húmeda respectivamente. Si se considera el mecanismo de reacción, se diferencia la reacción química de la electroquímica. Se puede determinar el tipo de reacción, también, mediante la existencia o no de corrientes eléctricas: una reacción electroquímica conlleva un traspaso de electrones, mientras que en una reacción química esto no ocurre. Finalmente, la corrosión puede ser homogénea, cuando la superficie es atacada de manera pareja, o puede ser localizada, cuando el ataque ocurre en áreas reducidas de la superficie expuesta. De acuerdo a la NACE y al Centro Naval de Tratamiento de Superficies de los Estados Unidos, las formas de corrosión más comunes son las que enumeran a continuación (NACE,1984) (NST, 2012).

- 1- corrosión uniforme
- 2- corrosión por picadura
- 3- corrosión en grietas
- 4- corrosión intergranular
- 5- dealeación
- 6- corrosión-erosión
- 7- corrosión galvánica
- 8- agrietamiento asistido ambientalmente
- 9- corrosión mediada por bacterias

La corrosión uniforme se caracteriza por ser un ataque generalizado y pareja que tiene como consecuencia una pérdida de grosor de la superficie expuesta. Dado lo anterior, al diseñar estructuras expuestas a corrosión uniforme, se incluye un factor de seguridad sobre el espesor de las estructuras de manera de prolongar la vida útil de las mismas.

Contrario a lo anterior, la corrosión por picadura es una forma extremadamente localizada de corrosión que provoca agujeros cuya razón diámetro/profundidad es, por lo general, igual a uno. Esta forma tiene la particularidad de que, incluso imponiendo condiciones de operación idénticas, la profundidad de las picaduras no puede ser predicha y, dado su pequeño tamaño, pueden pasar desapercibidas al ojo humano; lo que hace a esta forma de corrosión altamente destructiva y peligrosa.

Otra forma también local y agresiva es la corrosión en grietas. Esta ocurre cuando algún tipo de líquido corrosivo queda atrapado en espacios pequeños entre superficies, los cuales deben ser del tamaño adecuado para que el líquido atrapado se estanque. La corrosión en estos casos se debe a diferencias en las concentraciones de elementos (sales u oxígeno) entre el líquido atrapado y el exterior de la grieta, generándose pilas de concentración.

De la misma manera que irregularidades macroscópicas pueden fomentar la corrosión en un material, la distribución de los átomos y los defectos a nivel atómico pueden influir en la forma de propagación de la corrosión. Un ejemplo es cuando el material está formado por granos, por lo que el avance de la corrosión ocurre en los bordes de granos y no a través de ellos. Esta forma se denomina corrosión intergranular.

Lo que para un material es un agente corroyente, para otro material puede que no lo sea. Dado esto, se denomina dealeación cuando el material siendo corroído está formado por más de un elemento y el agente corroyente tiene preferencia por uno de los metales que componen el material. Esto causa que el se agote el metal siendo corroído mientras que el resto del material permanece intacto.

Cuando el material está expuesto a un fluido, y este fluido tiene velocidad, la acción de la corrosión puede acelerarse. Al estar expuesto a un fluido en movimiento, y si la velocidad del fluido es suficiente, la capa de óxido se desprende, dejando al descubierto superficie limpia del material que puede ser corroído ahora más fácilmente. Este efecto se denomina corrosión – erosión.

La corrosión galvánica, ocurre cuando dos metales en contacto se corroen entre sí. Para que esto ocurra se deben cumplir las siguientes tres condiciones: deben haber dos metales en contacto que posean una diferencia de potencial electroquímico del orden de 100 milivolts o mayor, los dos metales deben estar conectados de manera de permitir el paso de electrones entre ellos y debe existir un camino para que los iones resultantes de la reacción puedan desplazarse desde el metal anódico al catódico (debe existir un electrolito).

Finalmente, el agrietamiento asistido ambientalmente, de manera similar a la corrosión-erosión, se presenta cuando el material siendo corroído está además expuesto a otras condiciones ambientales como son los esfuerzos mecánicos. Estas condiciones ambientales pueden generar corrosión bajo esfuerzos o corrosión por fatiga.

De todos estos fenómenos, el que aparece más simple, es la corrosión uniforme, de modo que un primer esfuerzo por modelar la corrosión desde los fundamentos de la teoría de colisiones deberá comenzar con este fenómeno.

1.3 Impacto Económico de la Corrosión

La corrosión es un problema grave para la sociedad industrial. Un estudio realizado en los Estados Unidos entre los años 2000 y 2002, mostró que el costo directo anual de la corrosión era de 276 mil millones de dólares, cifra que representaba alrededor del 3% del producto interno bruto de ese país (Koch et al., 2001). En el caso de Chile, aproximando los costos generados por la corrosión a un 3% del PIB (Celis, 2011) y utilizando datos publicados por el Banco Central de Chile, se puede proyectar el gasto asociado a la corrosión en los últimos 4 años; que muestra el mismo aumento que el PIB, como se puede observar en la FIGURA 1.

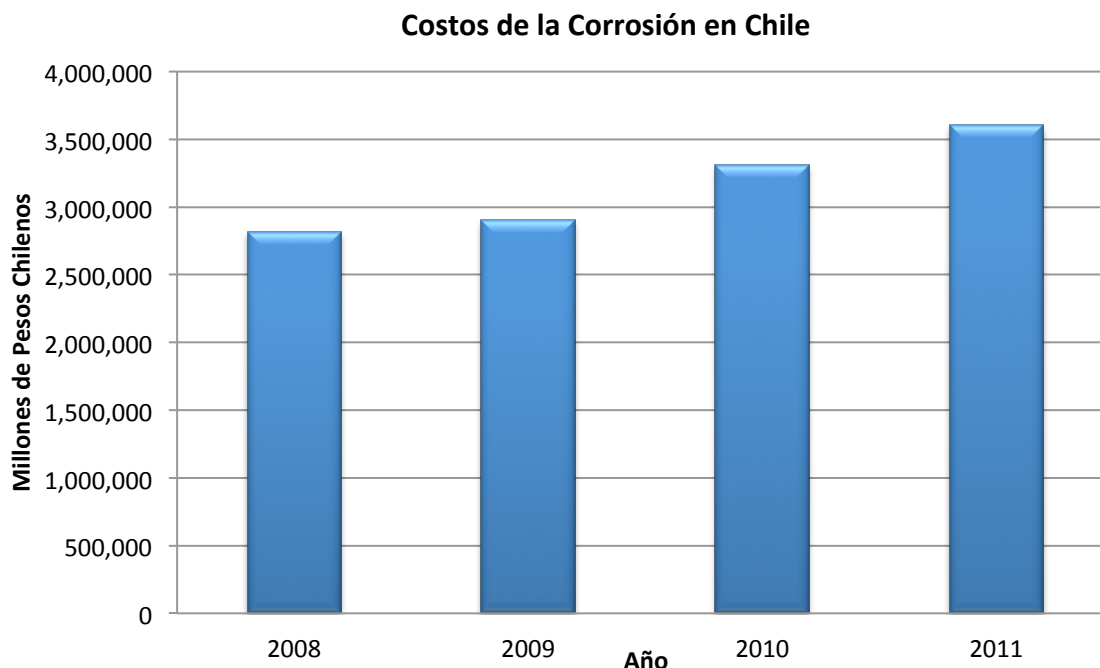


FIGURA 1. Costos de la corrosión en Chile entre los años 2008 y 2011 considerando estadísticas del PIB publicadas por el banco central de Chile.

Además del impacto económico existen también consecuencias sociales y ambientales de la corrosión. Las fallas provocadas por la corrosión pueden converger en desastres tales como incendios, explosiones, liberación de productos tóxicos y el colapso de estructuras como edificios y puentes. Además, los productos de la corrosión son nocivos para la salud y en algunos casos, como es el caso de corrosión de cañerías, esos productos pueden llegar a ser ingeridos. En cuanto al desarrollo sustentable de la corrosión: el sobredimensionamiento de cañerías y el reemplazo de cañerías y maquinarias corroídas implican un gasto de materias primas (metales) cuyas reservas no son infinitas, dado que son recursos naturales no renovables. Además, cañerías en mal estado implican pérdida de agua y energía (o gas) debido a filtraciones.

En Chile la corrosión tiene especial importancia en el sector minero. En esta industria se trata con soluciones corrosivas capaces de deteriorar tanto el acero como el hormigón. Se gastan grandes cantidades de dinero para prevenir la corrosión tanto de contenedores como de conductos. Dada la escasez de agua y energía que enfrenta la minería del norte de Chile, actualmente se planea utilizar agua de mar para los procesos, pero la salinidad aumenta el riesgo de corrosión de las tuberías y se espera que aumente las inversiones en un 10%-20% debido a las mayores exigencias impuestas a las tuberías (Bravo, 2010). Además los costos operacionales sufrirán un alza, ya que el agua de mar que utilizarán deberá ser transportada grandes distancias (hasta 120 km) (Celis, 2011); si las medidas de prevención no son suficientes y las cañerías se bloquean, se deberá invertir en bombas e instrumentos que aporten la pérdida de carga ocasionada. Según la SONAMI (sociedad nacional de minería) se estima que entre el 2012 y el 2020, 100.000 millones de dólares serán invertidos en la minería chilena (La Segunda, 2012). Entre los sectores más vulnerables de la minería

se encuentran las plantas de extracción por solvente, las de ácido sulfúrico, las fundiciones y los puertos de embarque de cobre.

El alcance de este estudio considerará la corrosión de naturaleza electroquímica uniforme en que el mecanismo de reacción puede ser explicado utilizando un modelo de choques moleculares efectivos entre el metal, que será hierro en este caso, con el agente oxidante. Este último no necesita ser identificado estrictamente, ya que sólo captura (acepta, se reduce) los electrones que en otra parte del metal.

En este trabajo se considera como posibles ejemplo, la cementación de cobre, ya que se deposita cobre metálico a partir de iones cúpricos, que aceptan los electrones que resultan de la oxidación del hierro.

Otro fenómeno asociado a este modelo podrían ser las celdas galvánicas, que se construyen a partir de dos electrodos, el ánodo y el cátodo, y una solución electrolítica, que contiene iones libres. Los electrodos se conectan entre sí a través de un cable capaz de conducir electricidad, que a su vez está conectado a una resistencia y el circuito se cierra mediante el electrolito. Los átomos del ánodo se oxidan liberando electrones que se trasladan hasta el cátodo. La liberación de electrones implica que los átomos en estado elemental se han ionizado, y por lo tanto dejan de ser parte del electrodo y se disuelven en el electrolito. Los electrones que llegan al cátodo son adquiridos por los iones metálicos en solución produciéndose su reducción y, en algunos casos, formar parte del electrodo. A simple vista se observará que mientras el ánodo pierde masa el cátodo se engruesa, esto mientras se produce una corriente eléctrica en el conductor a un voltaje dictado por los potenciales anódico y catódico. La posibilidad de simular matemáticamente este modelo de reacción depende, en realidad, de la capacidad computacional necesaria para dar cuenta de los átomos y iones de un electrodo y electrolito reales, además de incorporar otros aspectos que regulan la reacción (fenómenos de transporte, cinética, etc.) Como no es posible desarrollar simuladores de este tipo, se opera corrientemente con modelos experimentales, que permiten simplificar el fenómeno y enfrentarlo desde los valores experimentales que adquieren variables como densidades de corriente y cinética de reacción.

1.4 Objetivos

El objetivo general de este trabajo es adoptar un modelo teórico simple de la semireacción de oxidación de hierro en la corrosión uniforme, desde un nivel molecular o atómico, basado en teorías termodinámicas y construir un simulador computacional de dicho modelo. Además se tienen como objetivos específicos:

- 1- Desarrollo de un modelo matemático de la semi-reacción de la corrosión de hierro, basado en propuestas de mecanismos termodinámicos a nivel atómico, considerando diversas estructuras cristalinas del sólido y abierto a diversos ejemplos de aplicación, acogiendo un conjunto claro de hipótesis simplificadoras comúnmente aceptadas.

- 2- Construcción de un simulador matemático, utilizando un parámetro cinético de origen experimental, para un caso de cementación de cobre sujeto a las hipótesis específicas adoptadas para esta reacción heterogénea.
- 3- Obtener resultados de simulación que muestren el comportamiento dinámico del área superficial y de la concentración de los iones aniónicos y catiónicos y analizar el efecto que tiene la estructura supuesta del cristal sobre dichos resultados.
- 4- Estimar la factibilidad computacional de que el simulador pueda ser utilizado en sistemas reales, considerando la dificultad computacional y la necesidad de desarrollar coeficientes de frecuencia de choque de origen teórico.

2 Desarrollo del Modelo

En la naturaleza el hierro se puede encontrar combinado con el oxígeno, el cromo o el azufre formando los siguientes compuestos: Fe_2O_3 (Hematita), $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Limonita), FeS_2 (Pirita) y $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ (Cromita). El estado de oxidación del hierro en cada uno de estos compuestos es 3+ (hierro férrico) en el caso de la Hematita y 2+ (hierro ferroso) en el resto. Al extraer el hierro de estos minerales la energía utilizada es retenida por el metal por lo que, para volver a su estado energético de mínima energía, el hierro metálico (Fe^0) tenderá a corroerse (oxidarse) ante la presencia de elementos químicos que se reduzcan en consecuencia. Esta oxidación puede dar como producto cualquiera de las dos formas oxidadas del hierro: ión férrico (Fe^{3+}) o ión ferroso (Fe^{2+}).

ECUACIÓN 1



ECUACIÓN 2



Por supuesto las semi-reacciones anteriores ocurren ante la presencia de un aceptor de electrones (una reacción catódica). Aunque la tendencia del hierro metálico sea oxidarse, la corrosión no ocurrirá espontáneamente a menos que la diferencia entre la energía de Gibbs de los productos y los reactantes sea negativa. La energía de Gibbs, a partir de ahora G , representa la energía disponible para realizar trabajo, por lo que su variación, ΔG , define el máximo del trabajo útil que se puede obtener de una reacción dada. Para la espontaneidad de una reacción se exige que esta variación sea negativa porque esto implica que se ha liberado energía y, por lo tanto, se ha realizado trabajo sobre el entorno.

Cuando se trata de celdas electroquímicas, el trabajo máximo que puede ser realizado por estas celdas sobre su entorno, resulta ser el negativo del producto entre el número de electrones que pasan por el circuito (n), la constante de Faraday (F) y el potencial de la celda (E). Dado que este trabajo proviene de la reacción química involucrada en el proceso, se tiene la siguiente ecuación:

ECUACIÓN 3

$$\Delta G = -nFE$$

Además, el potencial de celda es, realmente, la diferencia entre los potenciales de las dos semi-reacciones de óxido reducción ($E_{\text{reducción}} - E_{\text{oxidación}}$). Remplazando en la ecuación anterior se obtiene que:

ECUACIÓN 4

$$\Delta G = -nF(E_{\text{reducción}} - E_{\text{oxidación}})$$

Por lo tanto para que una reacción electroquímica, como es la corrosión, pueda ocurrir de manera espontánea, es necesario que la diferencia de potenciales de las semi-

reacciones sea positiva. Por otro lado una reacción alcanza su equilibrio cuando $\Delta G = 0$. De la Ecuación 4 se extrae que tal condición implica que $E_{\text{reducción}} = E_{\text{oxidación}}$. En el caso de la corrosión, que es una reacción no reversible, llegar al equilibrio significa el término de la reacción pues se agota la capacidad de realizar trabajo.

A su vez, los potenciales de reducción y oxidación se obtienen utilizando la ecuación de Nernst (Ecuación 5) e imponiendo los valores de la semi-reacción respectiva.

ECUACIÓN 5

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_R}{a_O} \right)$$

Supongamos que un pedazo de hierro es sumergido en una solución que contiene sales corrosivas. Se supondrá que la sal corrosiva es de un elemento tal que puede adquirir electrones, de modo que la oxidación del hierro será la indicada en la Ecuación 1. Se tiene entonces que al momento en que el hierro ingresa en la solución, a tiempo $t=0$, la concentración de los iones corrosivos de las sales, desde ahora iones corrosivos, se pueden considerar en equilibrio entre la superficie del hierro y el seno de la solución.

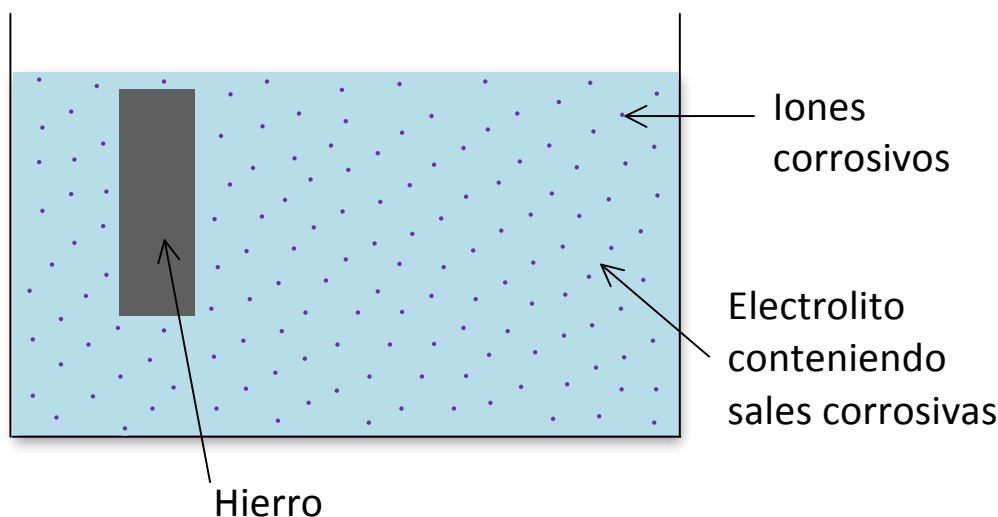


FIGURA 2. Sistema en tiempo $t = 0$.

Al iniciarse la corrosión, en $t > 0$, algunos iones corrosivos colisionarán con el hierro metálico. Al momento de la colisión, el ión corrosivo debe poseer la energía necesaria para despojar a un átomo de hierro de 2 de sus electrones; de no ser así la colisión no será efectiva y no se dará lugar a la reacción de oxido-reducción. De tener una colisión efectiva, el ión corrosivo se reducirá y un átomo de hierro se oxidará. El enlace metálico entre los átomos de hierro implica la existencia de una nube de electrones deslocalizados: electrones cuyos orbitales se extienden alrededor de varios

núcleos atómicos. Esto trae como consecuencia que el átomo de hierro oxidado puede no ser aquel en el punto de colisión efectiva.

A medida que ocurren las reacciones se crea una zona alrededor de la superficie del hierro donde las concentraciones de iones involucrados en la reacción empiezan a generar gradientes de las respectivas concentraciones con el seno del líquido. Esta zona se denomina capa límite. El perfil de concentración para los iones corrosivos y para los iones ferrosos, en un tiempo $t > 0$, se muestran en la FIGURA 3. La gradiente de concentración impulsa a los iones a difundir en dirección opuesta a la misma. Los iones corrosivos entonces difunden hacia el hierro metálico y los iones ferrosos difunden hacia el seno de la solución. Convencionalmente, la difusión es descrita por la ley de Fick (Ecuación 6).

ECUACIÓN 6

$$J = -D \left(\frac{dC}{dx} \right)$$

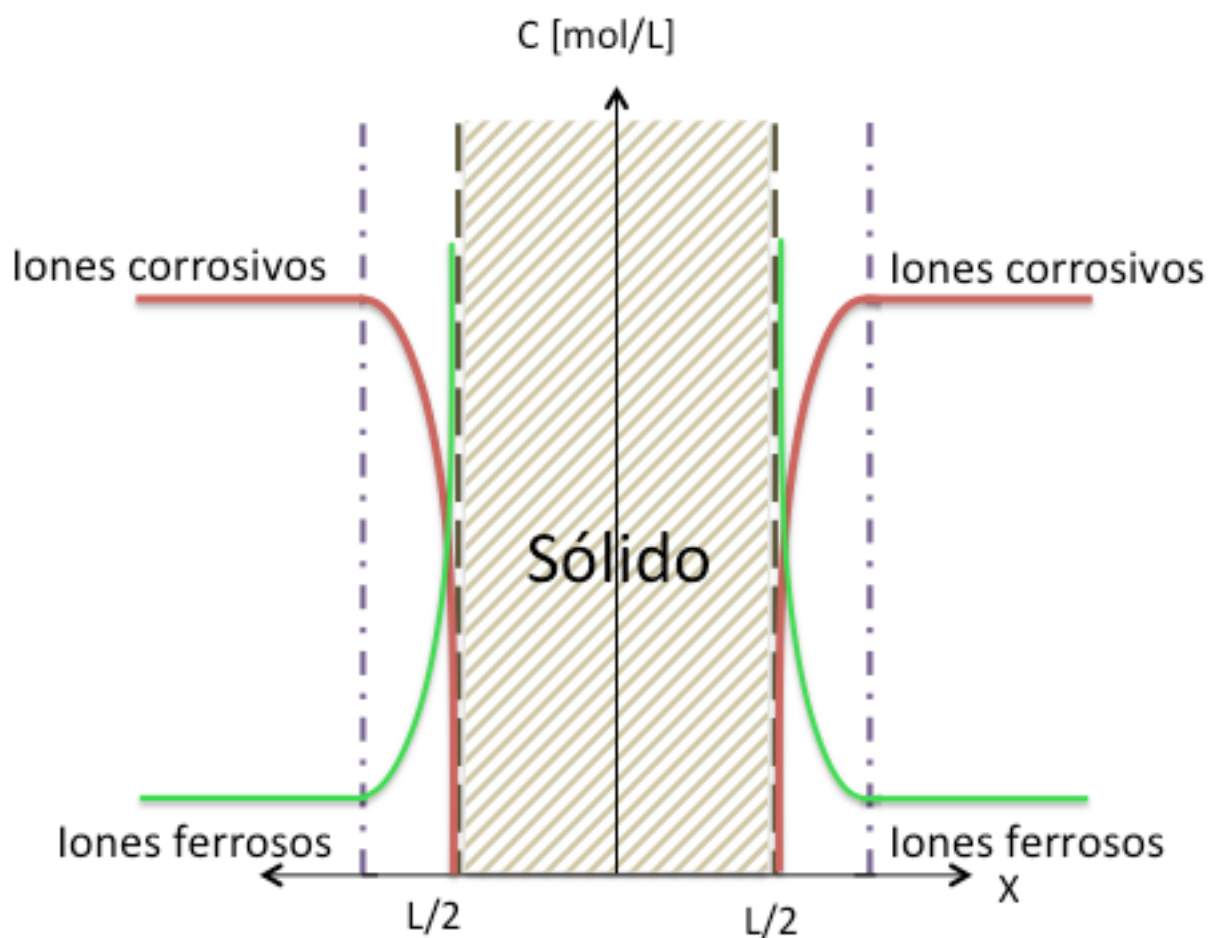


FIGURA 3. Perfil de concentraciones de iones corrosivos y de los iones ferrosos.

2.1 Cementación de cobre con hierro

Esta memoria propone el modelo ya enunciado, para la corrosión de hierro y muestra resultados de simulaciones computacionales basadas en las hipótesis adoptadas para posibilitar la simulación computacional, para iniciar la exploración de sistemas heterogéneos desde primeros principios. Para construir las simulaciones se ha debido determinar un sistema de ecuaciones químicas, un conjunto explícito de hipótesis y valores de frontera y la base cinética, que permita adoptar, juiciosamente, un valor adecuado del orden de magnitud de la frecuencia de colisiones efectivas. Dado que la motivación para este proyecto fue la cementación de cobre con hierro, se utilizaron datos cinéticos de dicho proceso para la simulación. Aunque la cementación no tiene más importancia que la de prestar los datos necesarios para la simulación, a continuación se presenta una pequeña introducción de ese proceso.

La cementación es una reacción electroquímica que involucra la precipitación de iones de un metal sobre otro metal menos noble. En particular existe la cementación de cobre sobre hierro, proceso utilizado industrialmente en que iones de cobre precipitan debido a la oxidación de chatarra de hierro, que se modelará, precisamente, en base a los principios antes expuestos. Se puede comparar el mecanismo del daño que este proceso tiene sobre el hierro con aquel de la corrosión uniforme. Las semi-reacciones que tienen lugar y sus respectivos potenciales estándar de reducción son la de oxidación del hierro (ánodo) y la de reducción del cobre (cátodo).

ECUACIÓN 7

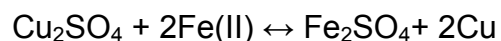


ECUACIÓN 8



A nivel industrial, la cementación es un proceso que solía ser utilizado intensamente en la minería del cobre, de modo que la complejidad del sistema excede bastante al alcance de la modelación basada en fundamentos que se puede proponer hoy en día. Para obtener el cobre de su mena, el mineral era chancado y colocado en recipientes con solución de ácido sulfúrico. Una vez en solución, el cobre se disuelve y se incorpora a la solución acuosa como sulfato de cobre(II). Finalmente para precipitar el cobre se agrega un metal que sirve como agente reductor y como sitio para la reacción. Por las razones electroquímicas ya expuestas, pero también por razones mayormente económicas, el metal utilizado era hierro en forma de chatarra. La ecuación de la reacción global es la siguiente:

ECUACIÓN 9



Es importante mencionar que además de la reacción descrita en el párrafo anterior, se tienen reacciones secundarias (competitivas) que afectan la eficiencia del proceso y que se relacionan con el medio ácido en que tuvo lugar la lixiviación.

También es necesario considerar que para el proceso a nivel industrial se utilizaba agua de mar para diluir el ácido sulfúrico¹, incorporando entonces iones que compiten con el cobre para reaccionar con el hierro. El efecto global de todas ellas es el aumento del consumo de hierro, lo cual afectaba directamente la eficiencia económica del proceso industrial.

Otra consideración que debe tenerse en cuenta es que el metal cementado tiende a re-disolverse cuando permanece largo tiempo en contacto con la solución. Para evitar esto, se pueden incluir agentes tensoactivos que modifican la superficie activa del precipitado y ayudan a aglomerar el metal a medida que se va precipitando.

La desaparición de iones de cobre sigue una cinética de primer orden y, dado que se trata de una reacción heterogénea, la velocidad de avance dependerá directamente del área superficial expuesta por el sólido (El-Batouti, 2005)(Lamy y Lorenze, 2005).

ECUACIÓN 10

$$\frac{dC_{Cu^{2+}}}{dt} = -A_{Fe} k C_{Cu^{2+}}$$

La velocidad de reacción dependerá de la concentración de iones disueltos y del área superficial expuesta del hierro. A su vez, dada la dependencia con el área, la velocidad dependerá de todos los factores que puedan afectar la forma de esta área. Existe una dependencia con la temperatura a la que se lleva a cambio el proceso, ya que esta altera los valores de los potenciales de las semi-reacciones, atrasando o adelantando el punto de equilibrio.

El proceso se detiene cuando el cobre en solución se agota (ya que este metal es el reactivo limitante en este trabajo) o cuando se llega a un equilibrio electroquímico en la solución electrolítica; cuando el potencial anódico y catódico se igualan. Las expresiones para los potenciales de las semi-reacciones involucradas en el proceso son:

ECUACIÓN 11

$$E_{Fe} = -0,44[V] + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{Fe^{2+}}}{a_{Fe^0}} \right)$$

ECUACIÓN 12

$$E_{Cu} = 0,336[V] + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Cu^0}} \right)$$

Por definición, la actividad, “a”, de todo sólido es igual a 1. Además, para efectos de este modelo, se procederá a imponer que la actividad de los iones es igual a su

¹ Información obtenida por experiencia propia en la Planta José Antonio Moreno, Taltal, Antofagasta, Chile.

concentración en el seno de la solución. De esta manera, las igualdades que se obtienen son:

ECUACIÓN 13

$$E_{Fe} = E_{Fe}^0 + \frac{RT}{nF} \ln(C_{Fe^{2+}})$$

ECUACIÓN 14

$$E_{Cu} = E_{Cu}^0 + \frac{RT}{nF} \ln(C_{Cu^{2+}})$$

Sin embargo, dado que el cobre precipita sobre el hierro, es posible que la reacción llegue a término antes de que consuma el cobre y antes de llegar a un equilibrio electroquímico. Esto tiene sentido cuando se considera que es necesario que todo átomo de hierro que entrega electrones tenga un camino libre para difundir hacia la solución. En el caso en que el cobre cubra toda la superficie de manera homogénea y compacta, la reacción cesará debido a que los átomos de hierro se encuentran atrapados sin acceso a la solución. El modelamiento de tal fenómeno implicaría, simplemente, llevar cuenta de los átomos de hierro que quedan cubiertos por cobre elemental, pero aun entonces se deberá evaluar cuánto de dicho cobre se desprende y sedimenta al fondo y cuánto cobre es poroso, por ejemplo. Estos importantes e interesantes fenómenos deberán estudiarse e incorporarse una vez que se disponga de un modelo de simulación de los aspectos termodinámicos más fundamentales, que es el propósito del presente trabajo.

2.2 Hipótesis simplificadoras

El mecanismo descrito se acoge a una serie de supuestos que permiten resolver la simulación en sus primeros pasos simplificados. El primer supuesto es que la reacción de oxidación del hierro ocurre únicamente en la superficie del sólido. Además, dada la conductividad del hierro, los electrones que toman parte en el intercambio pueden proceder un átomo de hierro distinto a aquel con el cual el ión cúprico ha colisionado. Sin embargo, siguiendo el primer supuesto, el átomo de hierro partícipe del intercambio debe ser un átomo superficial. Del primer supuesto se desprende también que un átomo de hierro es candidato para ser oxidado únicamente si es un átomo superficial; debe existir un camino libre para que su forma oxidada pueda difundir hasta la solución.

La densidad de corriente, a su vez, se define como el número de electrones que han sido transferidos hasta un instante dado, dividido por el área superficial expuesta en ese instante. Para simplificar el estudio se supuso que el cobre, producto de la reducción del ión cúprico, precipita inmediatamente en la solución, en vez de permanecer sobre el hierro, de manera que no exista un bloqueo de la superficie ni de los caminos libres. Similarmente, el mismo resultado se obtendría al suponer que la

deposición de cobre forma una capa sólida porosa sobre la superficie reaccionante. Además, tal como se discutió antes, incorporar el bloqueo de átomos de hierro de la superficie por los átomos de cobre elemental no es complejo, pero no aporta efectos analíticos importantes; sólo incorporará una dinámica de limitación de superficie reactiva.

La decisión o elección de los átomos de hierro que se oxidarán con una frecuencia que, finalmente, se refleja en la cinética de reacción, ocurre al azar siguiendo una distribución uniforme.

2.3 Metodología

Para la construcción y desarrollo del modelo que resulta del mecanismo atómico propuesto se adoptaron las siguientes condiciones:

- 1- Cada átomo se visualiza como un cubo de $2,5 \text{ [Å]} \times 2,5 \text{ [Å]} \times 2,5 \text{ [Å]}$, equivalentemente, una esfera de diámetro $2,5 \text{ [Å]}$, cuyos espacios intersticiales no son accesibles.
- 2- El área superficial expuesta a ser corroída se define como el número de caras expuestas en cada instante, por lo cuál esta variable tiene, también, una dinámica que le es propia
- 3- La oxidación ocurre sobre una sola cara del volumen analizado
- 4- El volumen de solución electrolítica permanece constante
- 5- El ión cúprico es el reactivo limitante (la cantidad de iones de cobre es menor a la cantidad de átomos de hierro)
- 6- El proceso termina al agotarse dicho reactivo limitante, a menos que se produzca antes la igualdad de potencial
- 7- No existe gradiente de concentración, ni de los iones de hierro ni de los iones de cobre. En otras palabras: el espesor de la capa límite es igual a 0 y la difusión es instantánea. Experimentalmente, esto puede ser logrado a través de la agitación de la solución (Lamy y Lorenze, 2005), es decir, incrementando la convección. Esencialmente, esta hipótesis significa que la difusión es más rápida que la velocidad de reacción, cosa absolutamente cierta en reacciones de corrosión uniforme de sistemas de tuberías industriales, en que la velocidad es muy baja, así es que la composición es uniforme a lo largo de todo el radio de la cañería; en la cementación, esta hipótesis podría necesitar revisión futura. La modificación del código del simulador debiera ser menor.

El modelo así propuesto se evalúa numéricamente, en una modalidad de contar átomos de hierro ferroso y de cobre cúprico a lo largo del tiempo. La reacción del hierro elemental tiene lugar en cualquier átomo expuesto a la solución, que se determina aleatoriamente, eligiendo efectivamente qué átomo reaccionará en qué momento del tiempo.

La frecuencia y el período con que ocurre una reacción efectiva se obtiene por medio de la integración de la Ecuación 10, que arroja la Ecuación 15. A medida que la reacción avanza, el número de iones cúpricos disminuye; dado que disminuyen tanto como amuenta la corrosión del hierro. Esta disminución de iones, considerando el volumen de electrolito constante, se traduce a una disminución de la concentración de los mismos. De igual manera, cada valor de concentración se traduce en un número de iones presentes.

ECUACIÓN 15

$$\Delta t = V * \log \left(\frac{[Cu_{t-1}^{2+}]}{[Cu_t^{2+}]} \right) / (A_{Fe} * k)$$

La Ecuación 15 describe el tiempo transcurrido entre dos reacciones consecutivas, reflejando por lo tanto el período de colisiones efectivas, donde la constante cinética (k) se supone $0.89770 \text{ s}^{-1}\text{m}^{-2}$ (Karavasteva, 2005). Tomando en cuenta que este modelo considera los sucesos a nivel atómico, y que la relación entre átomos y concentración está dada por la Ecuación 16, las concentraciones en la Ecuación 15 pueden ser reemplazadas por el número de iones presentes en solución antes y después de un ataque. Este período debiera llegar a obtenerse de consideraciones teóricas asociadas a las propiedades de los elementos en reacción y sus mecanismos, pero la cinética es aún una ciencia experimental, de modo que se adoptó este valor porque la obtención desde consideraciones termodinámicas es aún imposible.

ECUACIÓN 16

$$[X] = \frac{\text{moles de } x}{\text{volumen solución}} = \frac{\frac{\text{atomos de } x}{N_A}}{\text{volumen solución}}$$

El modelo requiere de la representación precisa de la superficie del hierro sólido en reacción, ya que este tipo de modelos, de “cuenta de átomos”, no sigue la forma estadística general utilizada en química para las concentraciones, sino que es un modelamiento estrictamente discreto. La representación del sólido en un computador es, hoy en día, factible gracias a las enormes capacidades computacionales disponibles en instituciones académicas.

En esta memoria se utilizó un computador personal portátil de siete núcleos, de modo que la simulación del modelo se pudo realizar con una masa y volumen diminuto de hierro. El efecto de borde impuesto por una pequeña masa es importante pero no resta generalidad al modelo.

El hierro sólido posee una estructura cristalina del tipo cúbica centrada en el cuerpo o CCC. Sin embargo, también se consideró para el hierro sólido una estructura cristalina del tipo cúbica simple o CCS. Esto para probar que el modelo puede acoger

diversas propuestas de estructura de sólido en reacción, sin tener que modificar la fenomenología asociada al mecanismo de reacción, lo que da una gran flexibilidad al modelo.

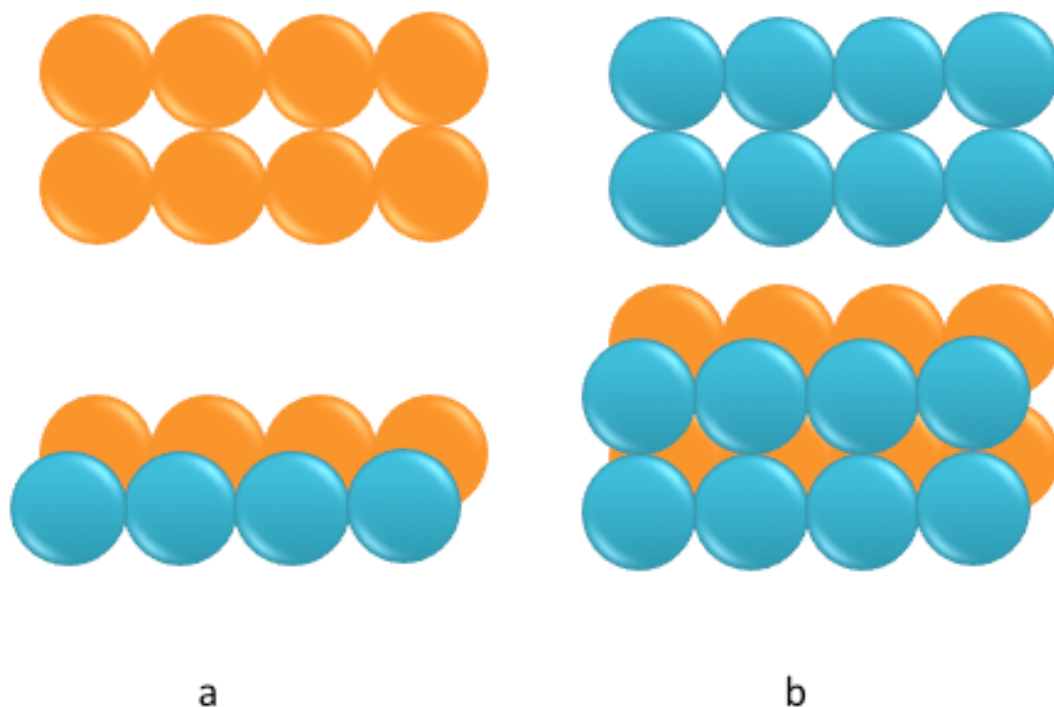


FIGURA 4. Esquema de una cristalización del tipo cúbica simple (CCS): a) primera capa de átomos b) adición de una segunda capa de átomos.

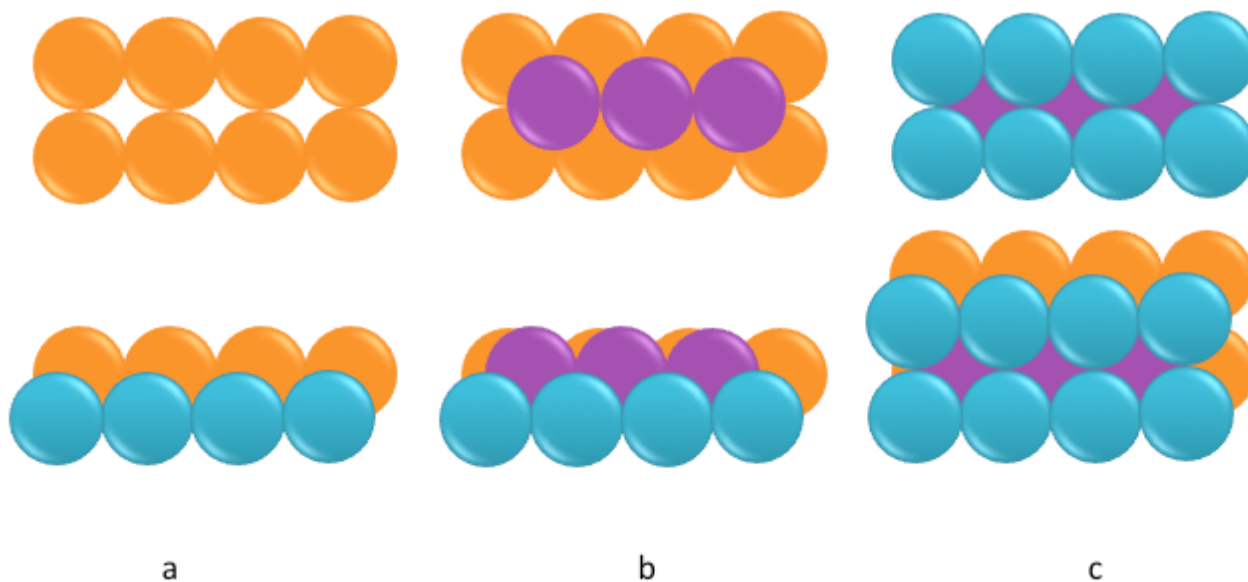


FIGURA 5. Esquema de una cristalización del tipo cúbica centrada en el cuerpo (CCC): a) primera capa de átomos b) adición de una segunda capa de átomos c) adición de una tercera capa de átomos.

2.4 Representación del sólido para la simulación computacional

El volumen de hierro se modeló como una matriz donde cada coeficiente distinto de cero representó el centro de un átomo de hierro. Se distinguió los átomos de hierros dispuestos a los ataques corrosivos de aquellos no reactivos asignándoles distintos valores (1 para los átomos reactivos y 2 para los que no lo son). Todos los átomos representados por el número 1 en la matriz principal (o matriz de control) son átomos superficiales que pueden ser desprendidos del hierro. En adelante se denominará *'átomo atacado'* a aquel átomo que se ioniza y *'átomo expuesto al ataque'* a todo átomo superficial, recordando que el átomo atacado no necesariamente es aquel con el que el agente corrosivo ha hecho contacto directo.

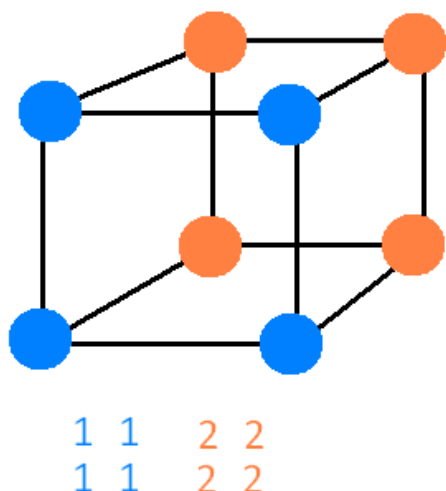
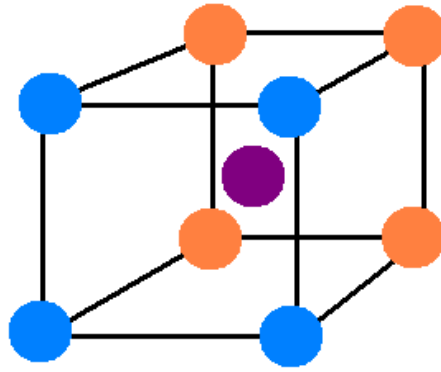


FIGURA 6. Matriz generada para representar una celda cúbica simple



| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 2 | 0 | 2 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 2 | 0 | 2 |

FIGURA 7. Matriz generada para representar una celda cúbica centrada en el cuerpo.

En una matriz auxiliar se guardaron las coordenadas de los coeficientes con valor igual a uno. Esta matriz posee tres filas y tantas columnas como sea necesario (se actualiza con cada ataque). Cada columna representa un coeficiente de la matriz principal cuyo valor es 1. En la primera fila se guarda el coeficiente i (número de fila), en la segunda fila se guarda el coeficiente j (número de columna) y en la tercera fila se guarda el coeficiente k (número de profundidad).

Para atacar el volumen de hierro, se genera un número aleatorio correspondiente al índice de una de las columnas de la matriz auxiliar. Si por ejemplo se obtuviera el número 2, en el ejemplo anterior, esto significaría atacar al átomo de la matriz de control en la posición (1,3,3). La primera consecuencia del ataque es asignarle el valor de 0 al coeficiente elegido, lo que causa la eliminación de la columna correspondiente en la matriz auxiliar.

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 0 | 2 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 2 | 0 | 2 |

FIGURA 8. Matriz de control después del ataque sobre el coeficientes de coordenadas (1,3,3).

Atacar un átomo de hierro significa que ese átomo dona electrones y su ión pasa a estar disuelto en la solución. Si nos enfocamos en la matriz principal, asignar el valor de 0 al coeficiente representa que deja de formar parte del volumen reaccionante; hay un vacío donde antes estuvo el átomo.

El crear un vacío implica que puede que se cree un nuevo camino libre, lo que significa que cuando el ión ferroso es liberado a la solución, se pueden descubrir átomos que antes no eran reactivos y que debido al ataque ahora son átomos superficiales. Si es que un átomo interno se convierte en un átomo superficial, se le asigna el valor de 1 al coeficiente que lo representa y sus coordenadas son incluidas en la matriz auxiliar.

3. Resultados Esperados

Se espera que la simulación arroje ciertos resultados similares a las observaciones experimentales publicadas. El principal resultado esperado es que la simulación represente correctamente la corrosión uniforme, ya que este modelo no se ha dado importancia a ningún átomo o sector del hierro y, además, se ha impuesto una elección totalmente azarosa del átomo a reaccionar con cada ataque. Naturalmente, el mismo modelo puede ser ampliado con facilidad para simular otras formas de corrosión, como por ejemplo, el pitting. Un segundo resultado esperado es el comportamiento cinético de primer orden, esto ya que así lo dictan la literatura y la ecuación impuesta para la cinética (Ecuación 15).

Dado la representación del área superficial que se ha propuesto, se espera que el área presente un aumento, antes de disminuir. La Figura 9 muestra distintas vistas de un volumen nanométrico de hierro en que cada pelota representa un átomo. El átomo de color verde representa aquel que será oxidado y por lo tanto dejará el sólido. Inicialmente, todos los átomos superficiales del sólido tienen expuesta una cara, lo que equivale a un área de $\frac{1}{2} * (4\pi r^2)$. Dado que todos los átomos tienen el mismo radio, el área superficial del sólido es $n * \frac{1}{2} * (4\pi r^2)$, donde n es el número de átomos superficiales (en el caso que se muestra en la Figura 9: $n = 16$).

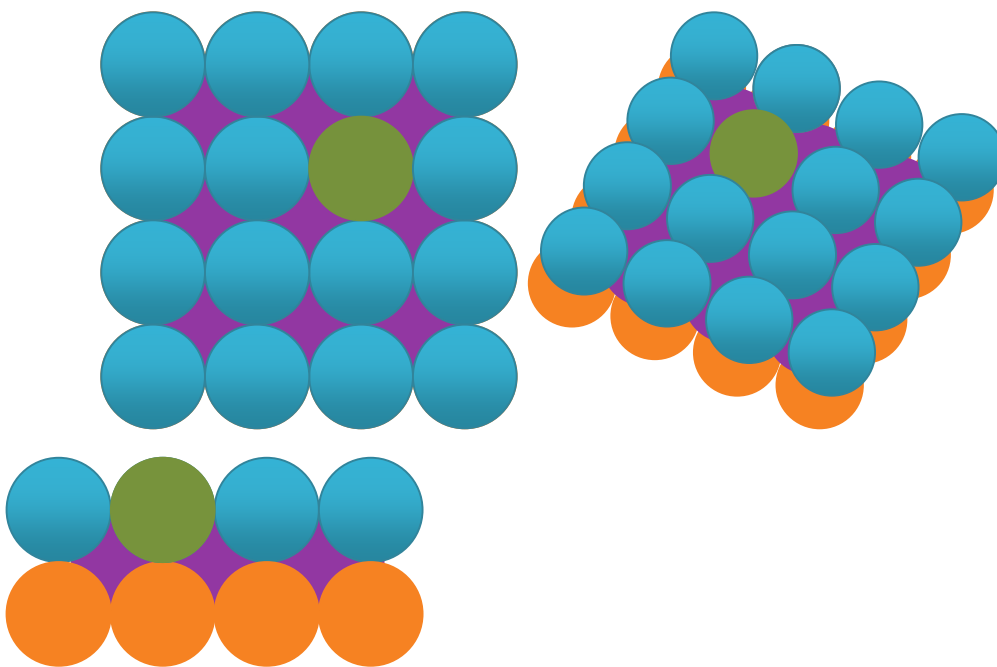


FIGURA 9. Vista frontal, vista en ángulo y corte transversal de un volumen de hierro.

Al momento en que el átomo de color verde reacciona, se crea un hueco donde antes estuvo el átomo. Esto implica que ahora los átomos alrededor del átomo verde tienen una superficie expuesta mayor. Esto se ve en la Figura 10 donde las superficies liberadas se muestran de color amarillo. Se tiene entonces que luego del ataque existen 4 átomos cuyas áreas expuestas es: $\frac{3}{4} * (4\pi r^2)$. Por lo tanto, se tiene que el área superficial expuesta, en total, después del ataque es: $(n-5) * \frac{1}{2} * (4\pi r^2) + 4 * \frac{3}{4} * (4\pi r^2)$.

En el caso presentado, donde $n = 16$, el área superficial antes del ataque es $32\pi r^2$, mientras que el área después del ataque es $34\pi r^2$. Sin embargo, llegará un momento en que no existirá posibilidad de liberar área y es entonces cuando el área superficial del sólido empezará a disminuir con cada ataque. Aunque este razonamiento se llevó a cabo para el caso de una cristalización tipo cúbica centrada en el cuerpo, esto es válido para cualquier tipo de cristalización.

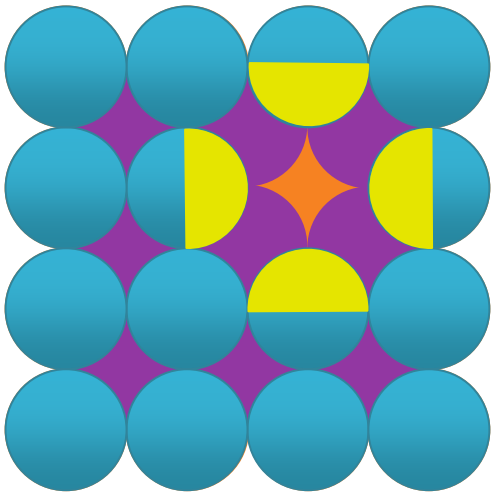


FIGURA 10. En amarillo se muestran las superficies liberadas al momento en que el átomo de color verde deja el sólido.

4. Resultados y Discusión

Los resultados que se presentan a continuación corresponden a la simulación numérica que consideró un volumen de solución electrolítica de 0,0005 Litros y concentraciones iniciales de iones en solución igual a 0 en el caso de los iones ferrosos y $1,4352 \cdot 10^{-16}$ mol/Litro en el caso de los iones cúpricos. Se trabajó a una temperatura de 298,15 K. Estas condiciones fueron impuestas a cristalizaciones tipo cúbica simple y cúbica centrada en el cuerpo. El volumen de hierro simulado fue el de $4,8 \cdot 10^4$ átomos (40 átomos x 40 átomos x 30 átomos).

Los primeros tres gráficos describen, en el tiempo, el área superficial total del sólido dispuesta para reaccionar. La Figura 11 es el resultado de imponer una cristalización tipo cúbica simple, mientras que la Figura 12 y la Figura 13 son el resultado de una cristalización tipo cúbica centrada en el cuerpo. La Figura 13 es un acercamiento de la Figura 12, por lo que se puede apreciar el inicio de la curva y el máximo al que llega.

La forma de estas curvas, conocida en ingeniería química como respuestas inversas, representa típicamente la superposición de dos fenómenos de distinta ganancia y distinta velocidad. En este caso el primero es el aumento de área, por la creación de caminos libres que liberan caras de átomos rodeando esos caminos, mientras que el segundo es la pérdida de área por desgaste del material. Inicialmente la liberación de área predomina, sin embargo se llega a un momento en que ya no hay más área para liberar y todo consumo de átomo significa un consumo de área. En el momento en que se igualan ambos fenómenos se presenta el máximo de las curvas.

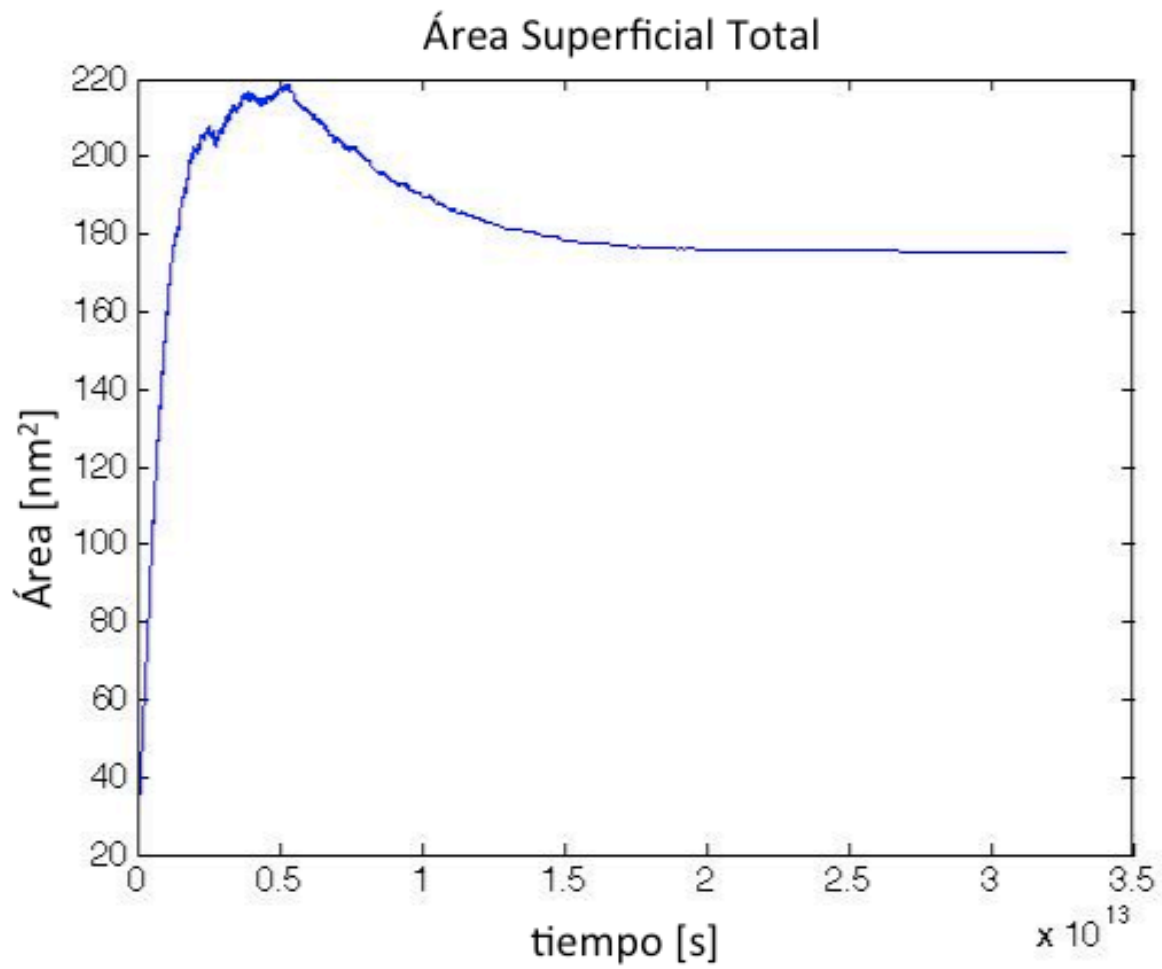


FIGURA 11. Área superficial del sólido disponible para reaccionar. Cristalización tipo cúbica simple.

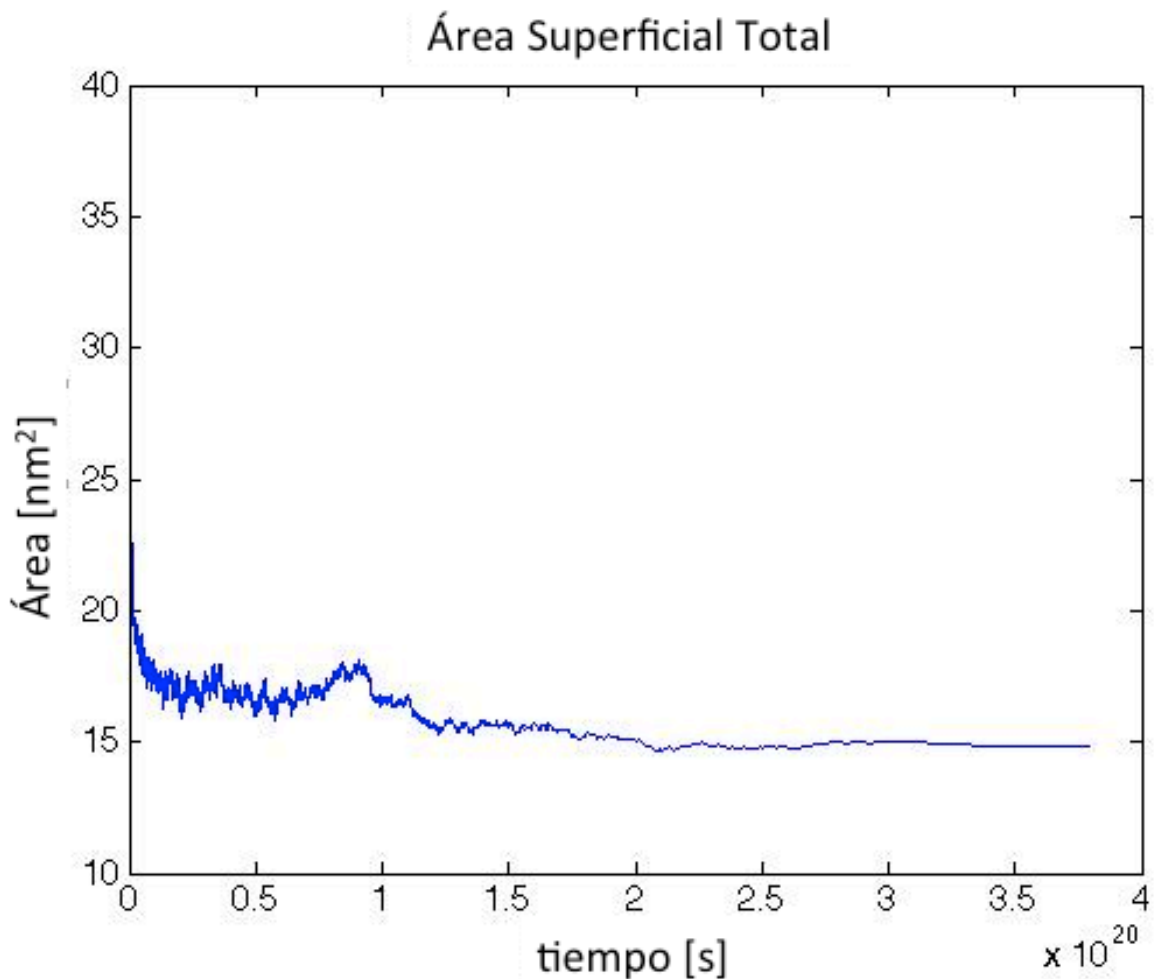


FIGURA 12. Área superficial del sólido disponible para reaccionar. Cristalización tipo cúbica centrada en el cuerpo.

Se puede observar en el gráfico de la Figura 12 un mayor ruido que en aquel de la Figura 11. Esto se debe al tipo de cristalización modelado. En un cristal tipo cúbica simple, todo átomo reaccionante libera por lo menos una cara de algún átomo vecino. Sin embargo, en el caso de un cristal tipo cúbica centrada en el cuerpo se requiere de la liberación de 4 átomos vecinos para liberar una cara de un átomo directamente atrás. Por lo tanto, la diferencia radica en que, para un cristal del tipo cúbica centrada en el cuerpo, un ataque no significa un aumento inmediato en el área superficial. Esto es, la coexistencia de los fenómenos de aumento de área y desgaste de material no sólo es a un nivel general (forma de la curva) sino que también a nivel atómico, provocando el ruido en la curva.

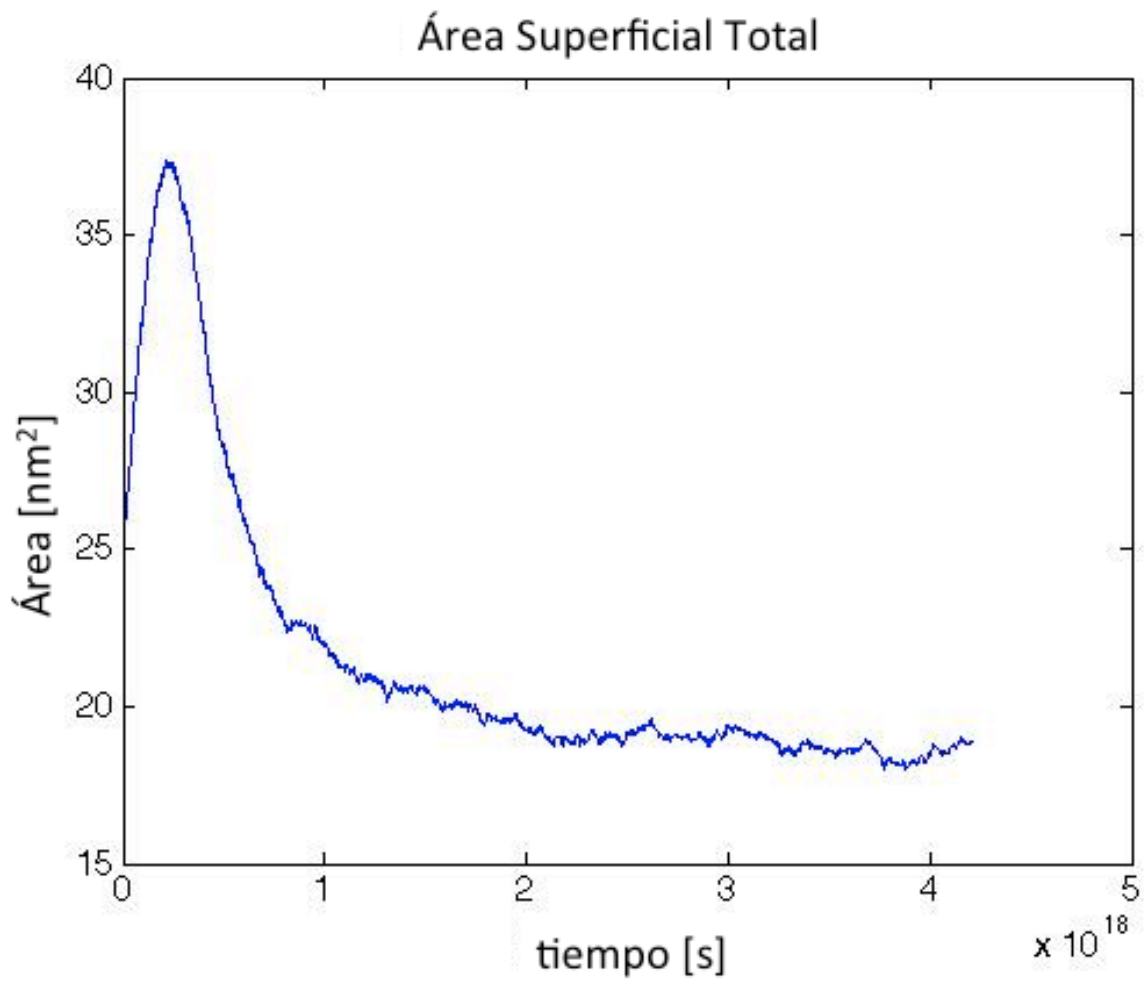


FIGURA 13. Acercamiento del gráfico en FIGURA 12

A modo de visualizar de mejor manera la relación entre el área superficial y los átomos superficiales (o expuestos al ataque de los iones corrosivos) se tienen los gráficos de la Figura 14 y Figura 15. Estos muestran la cantidad de átomos, del sólido, en contacto con la solución con iones corrosivos. Mientras que la Figura 14 presenta los resultados para una cristalización tipo cúbica simple, la Figura 15 presenta los resultados de una cristalización centrada en el cuerpo.

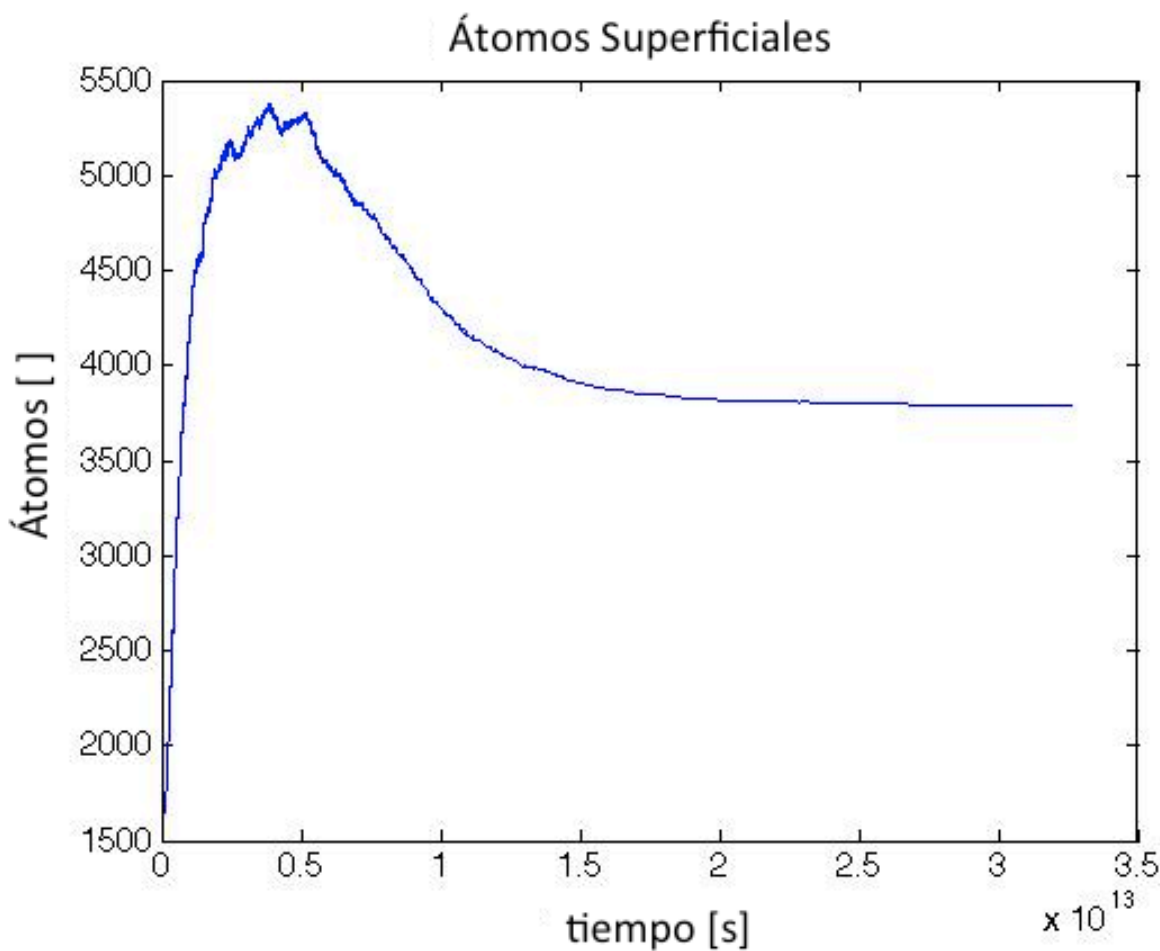


FIGURA 14. Átomos del sólido disponibles para la reacción. Cristalización tipo cúbica simple.

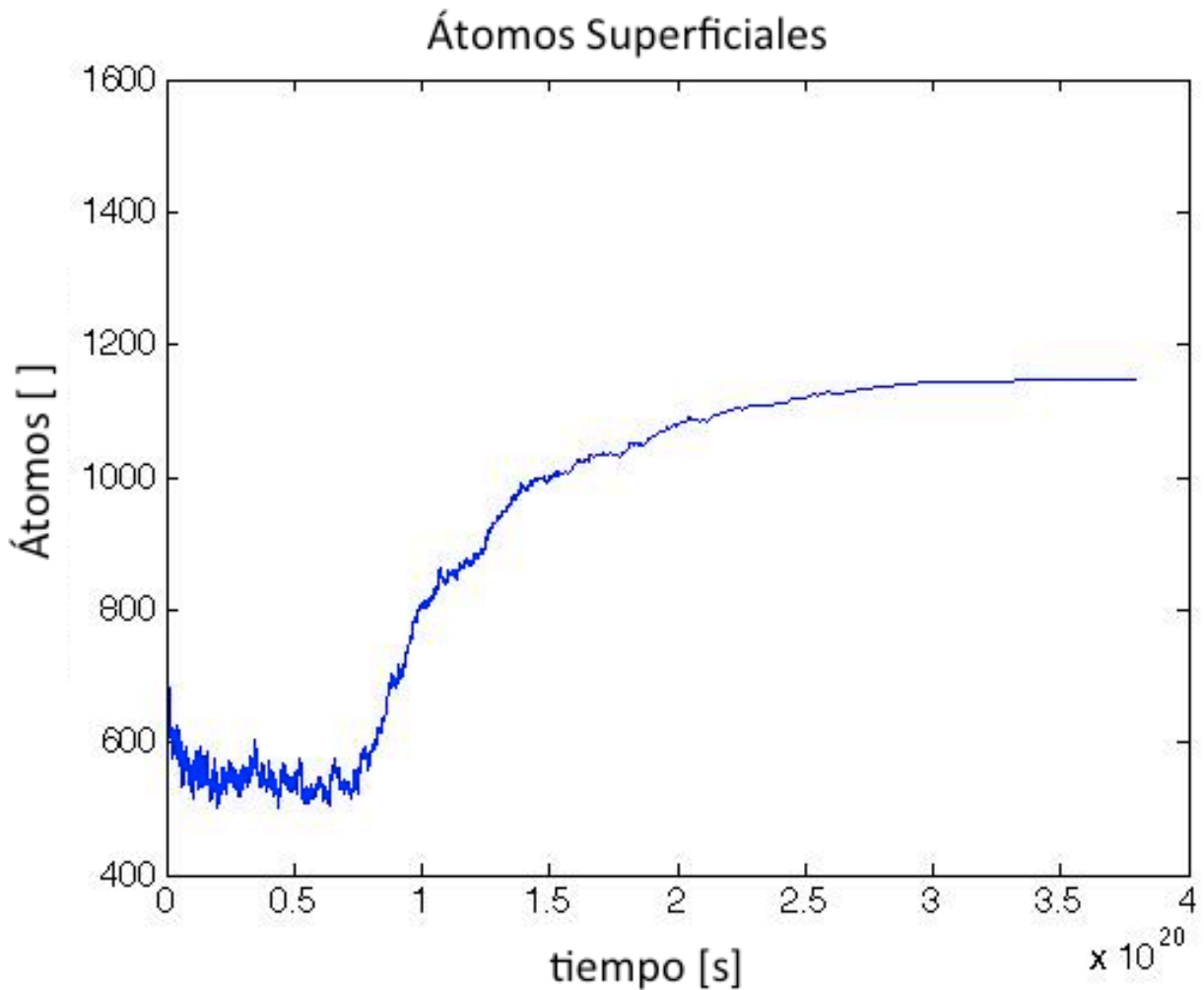


FIGURA 15. Átomos del sólido disponibles para la reacción. Cristalización tipo cúbica centrada en el cuerpo.

Estos resultados muestran que en el caso de un cristal tipo centrado en el cuerpo, el fenómeno que predomina inicialmente es el del desgaste del material. Esto se ve claramente en el hecho de que no existe un aumento inicial de átomos superficiales, como ocurre en el caso de la Figura 14. El aumento de átomos se inicia más tarde en el tiempo, lo cual es de esperarse ya que dado las posiciones de los átomos la liberación de átomos es más difícil en un comienzo, mientras que con el avance de la reacción se va haciendo más probable. En la Figura 15 se puede observar también el mismo ruido que en la Figura 12. La misma consideración explica la diferencia de tiempo de reacción

La Figura 16 y la Figura 17 muestra las concentraciones de los iones en la solución electrolítica; la primera para el caso de una cristalización cúbica simple y la segunda para una cristalización centrada en el cuerpo. De la conservación de masa, se obtiene que las curvas son simétricas, lo cual corrobora la estequiometría 1:1 del sistema de reacciones utilizado. Aunque claramente se impone la forma de un primer orden, si se observa detenidamente el inicio de cada curva, en la Figura 16, se puede distinguir lo que es un comportamiento de mayor orden. La curva no parte abruptamente como lo haría una cinética de primer orden, cuya derivada en tiempo $t = 0$ es infinito. Este efecto, sin embargo, no se observa tan nítidamente en el caso de una cristalización tipo cúbica centrada en el cuerpo (Figura 17).

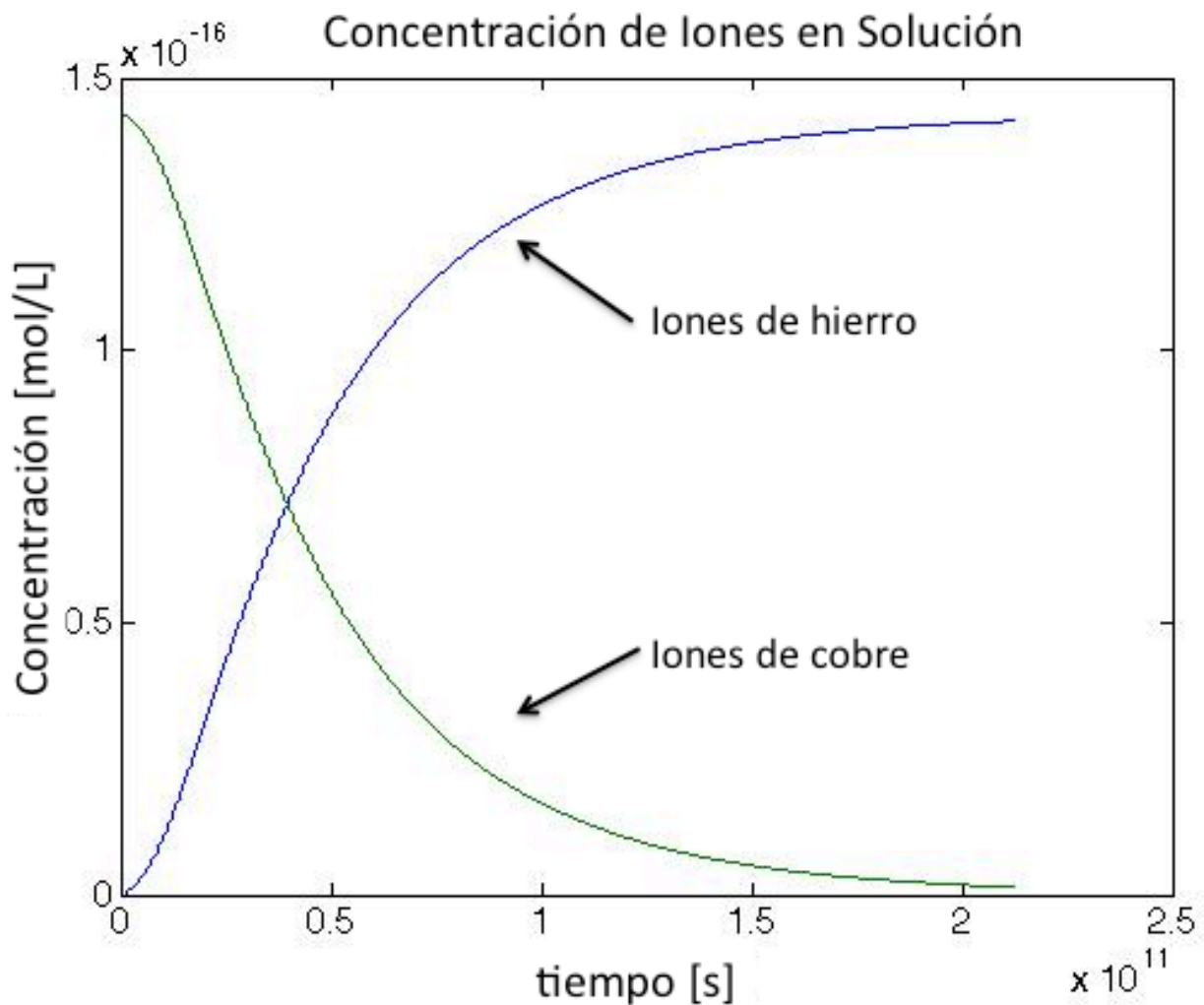


FIGURA 16. Concentración de iones en solución. Cristalización tipo cúbica simple.

Este nuevo aspecto de la ley cinética ocurre debido a que la cinética de la reacción depende del cobre en solución pero también del área expuesta de sólido, y dado que se está trabajando a nivel atómico y áreas pequeñas, la variación de área es

suficiente como para poder afectar la cinética. Sin embargo, la variación de área es más notoria en el caso de una cristalización tipo cúbica simple, lo que se puede desprender al comparar las áreas totales en el tiempo para cada cristalización (Figura 11 y Figura 12). En el caso de una cristalización simple, el aumento del área se mantiene en el tiempo; lo suficiente como para ser notorio sin necesidad de un acercamiento. En el caso de la segunda cristalización, el aumento y descenso del área es inmediato. Además se tiene que para una cristalización cúbica centrada en el cuerpo, las variaciones del área total podrían considerarse insignificante de un ataque a otro, pudiendo considerarse constante.

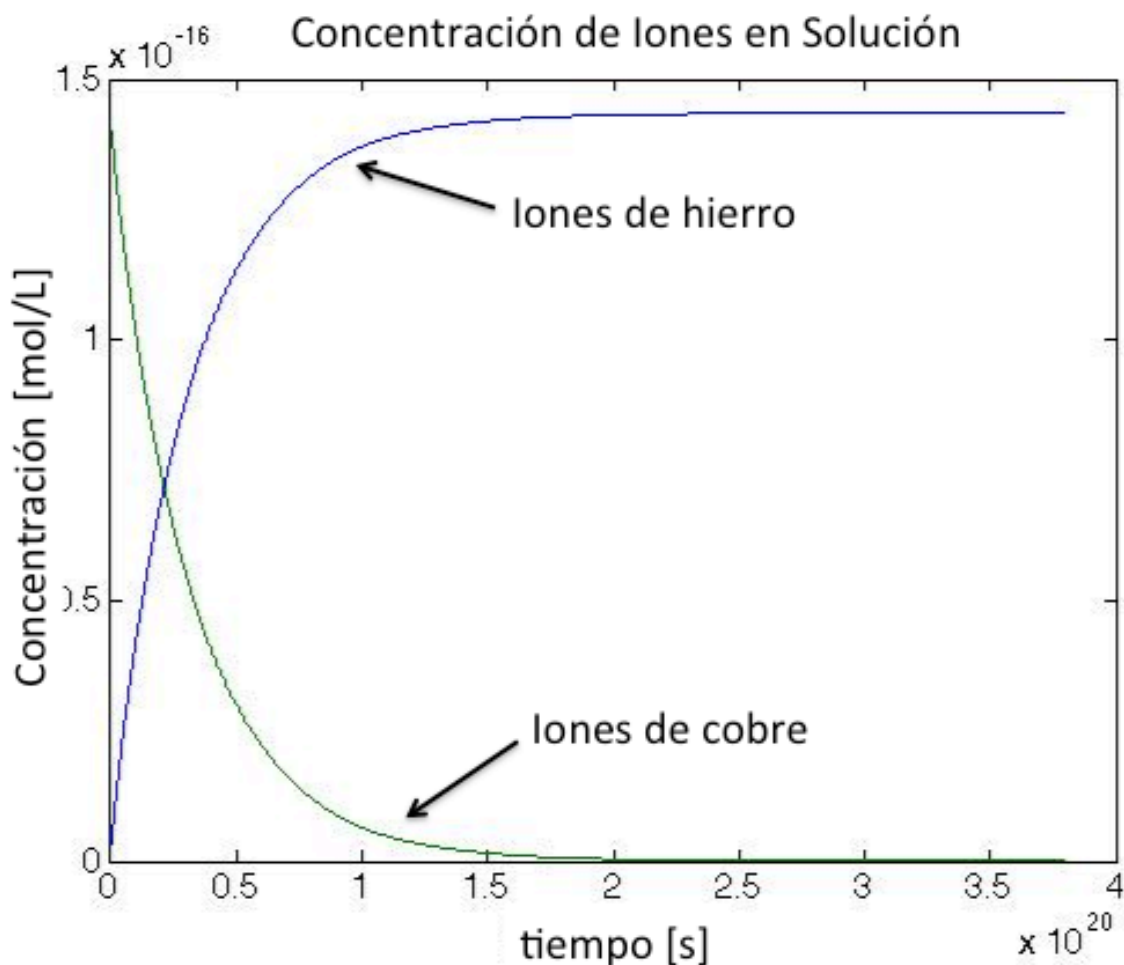


FIGURA 17. Concentración de iones en solución. Cristalización tipo cúbica centrada en el cuerpo.

A nivel macro lo que suele pasar es que la variación de área es imperceptible, hasta el punto de ser despreciable, por lo que se asume como constante y este término se absorbe en la constante cinética. Sin embargo, el método propuesto de contar átomos uno a uno permite descubrir estas dependencias y encontrar comportamientos dinámicos más realistas que un primer orden.

5. Conclusión

Se propuso un modelo icónico basándose en la teoría de colisiones, teoría de óxido-reducción y equilibrio electroquímico. El modelo supone un área expuesta de un volumen de hierro sólido sumergido en una solución corrosiva. Los iones dentro de la solución reaccionan con la superficie expuesta del sólido de manera que se reducen a un estado metálico, mientras que los átomos del sólido se oxidan y aparecen en solución. Se consideró que la difusión no es limitante, (es instantánea; no existe capa límite ni tampoco gradiente de concentración). La cinética del proceso se consideró de primer orden en cobre, pero además dependiente tanto del área expuesta del sólido como de la concentración en solución de los iones corrosivos; como el área expuesta es pequeña, sus cambios son perceptibles desde el punto de vista cinético. La elección del sitio de la colisión no sigue ninguna ley estadística; pues se utilizó un generador de números aleatorios equi-probables.

Este modelo permite incorporar con facilidad otros conceptos importantes que no se alcanzaron a incorporar, pero que podrían ser incluidos en trabajos posteriores; en particular se sabe que el pH es una variable importante cuando se trata con reacciones redox y que la difusión de iones (tanto corrosivos como aquellos provenientes del sólido) podría afectar directamente la cinética del proceso, cuando la cinética de reacción química y electroquímica exceden la velocidad de difusión; tal podría ser el caso de algunas aplicaciones de cementación pero no sería el caso en fenómenos de corrosión industrial común. En este trabajo se pudo observar, por medio de simulación, efectos que a nivel macroscópico pasan inadvertidos.

El principal hallazgo fue el comportamiento de alto orden que se puede observar en las simulaciones de concentración de iones versus tiempo. Este comportamiento se explica por la dependencia que existe entre la cinética de reacción y el área de sólido expuesto, en reacciones heterogéneas como la aquí estudiada. Por lo general la dinámica de la variación de área es despreciable y la cinética se rige únicamente por la concentración de iones corrosivos. Aunque este efecto fue mucho más notorio para el caso de una cristalización tipo cúbica simple, variando la temperatura de simulación y otras condiciones iniciales, se pudo apreciar también para el caso de una cristalización tipo cúbica centrada en el cuerpo.

Se concluye que la modelación del proceso a base de un conteo de átomos es capaz de arrojar resultados, por medio de la simulación computacional, que describen fenómenos que podrían ser difíciles de observar a gran escala. Este tipo de modelamiento icónico a nivel atómico puede ayudar a una mejor visualización de fenómenos que por lo general se consideran despreciables a nivel macroscópicos pero que se producen directamente a partir de las teorías químicas vigentes.

Actualmente existe una limitación en cuanto a capacidad computacional para simular modelos como este utilizando valores que representen las condiciones impuestas en los laboratorios. Sin embargo se espera que, cuando esta limitación ya no exista, este método de modelamiento será útil para obtener simulaciones que describan de manera exacta y precisa la realidad, de manera de ahorrar tanto tiempo como dinero en la obtención de predicciones científicas cada vez más rigurosas.

5. Bibliografía

BRAVO, Pablo. "Anticorrosivos: Protección ante el uso de agua de mar". Minería Chilena 354:168-171, 2010.

CELIS, Roberto. "III Congreso de protección contra la corrosión, CORROMIN 2011: La importancia de prevenir antes que reparar". Minería Chilena 368:152-159, 2011.

CELIS, Roberto. "VII congreso FLUIMIN 2011: Un llamado al desarrollo sustentable". Minería Chilena 365:128-137, 2011.

CHANDIA, F., HERNANDEZ, S. "Corrosión del Hierro en distintos tipos de Aguas: Una propuesta experimental". Ciencia Ahora 24:52-58, 2009.

CASTELLAN, G.W. "Fisicoquímica", 2ª Edición, México, Addison-Wesley Iberoamericana, 1998, p.182.

CEP. "Supercomputer Sets New Record in Molecular Simulation". Chemical Engineering Progress (CEP) 107:12, 2011.

DAVIS, J.R. "Corrosion: Understanding the Basics", Estados Unidos, ASM International, 2000. p563

EL-BATOUTI, M. "Removal of copper metal by cementation using a rotating iron cylinder". Journal of Colloid and Interface Science 283: 123-129, 2005.

FRANCIA, S.R., YÁCONO, J.C. "Materiales: La corrosión, su tradición y alcances". Revista del Instituto de Investigación de la Facultad de Geología, Minas, Metalurgia y Ciencias Geográficas 6(11):71-77, 2003.

GLOTZER, S.C., NGUYEN, T.D. "Reconfigurable assemblies of shape-changing nanorods" ACS Nano 4(5): 2585-2594, 2010.

Hierro (Fe) Propiedades químicas y efectos sobre la salud y el medio ambiente [en línea] <<http://www.lenntech.es/periodica/elementos/fe.htm>> [consulta: 12 Julio 2012]

KARAVASTEVA, M. "Kinetics and deposit morphology of copper cementation onto zinc, iron and aluminum", Hydrometallurgy 76:149-152, 2005.

KOCH, G.H., BRONGERS, M.P.H., THOMPSON, N.G., VIRMANI, Y.P., PAYER, J.H. "Corrosion and Preventive Strategies in the United States" Report FHWA-RD-01-156, NACE International (2001) Estados Unidos.

LAMYA, R.M., LORENZE, L. "A study of factors influencing the kinetics of copper cementation during atmospheric leaching of converter matte", The South African Institute of Mining and Metallurgy, 105: 21-28, 2005.

LA SEGUNDA. SONAMI estima que la inversión minera en Chile llegara a US\$ 100.000 millones al 2020 [en línea]<<http://www.lasegunda.com/Noticias/Economia/2012/04/>

736348/Sonami-estima-que-la-inversion-minera-en-Chile-llegara-a-US-100000-al-2020>
[consulta: 16 Junio 2012]

NACE. "Corrosion basics: an introduction", Estados Unidos, National Association of Corrosion Engineers, 1984.

National Surface Treatment (NST) Center, "What is Corrosion" [en línea]
<<http://www.nstcenter.biz/writeup.aspx?title=What%20is%20Corrosion&page=TechResourcesACorrosionPrimer.html>> [consulta: 16 Junio, 2012]

OLIVERA, A., NAPPA, B.A.A., ASENJO, A.J. "Mutagenesis Objective Search and Selection Tool (MOSST): an algorithm to predict structure-function related mutations in proteins". BMC Bioinformatics, vol 12 (1), 2011.

Sherwin-Williams Chile. "Aplicación de pinturas industriales en minería: El combate contra la corrosión". Minería Chilena 370:325-327, (2012)

UHLIG, H. H. "Corrosion and corrosion control; an introduction to corrosion science and engineering", 3ª Edición, Estados Unidos, John Wiley, 1985.

6. Anexo

A continuación se presenta el código construido para la simulación. El programa utilizado fue Matlab R2012a Student Version.

6.1 Código considerando una matriz CCS

```
clear all;
clc;
close all;

%% MATRIZ DE CONTROL
% ni, nj, nk son las dimensiones (en número de átomos) de la matriz a ser atacada
ni = 40;
nj = 40;
nk = 30;

A=zeros([ni nj nk]);

for i = 1:ni
    for j=1:nj
        for k= 1:nk
            if (k ~= nk)
                A(i,j,k) = 2;
            else
                A(i,j,k) = 1;
            end
        end
    end
end

%% DATOS RELACIONADOS CON LA CINÉTICA DE REACCIÓN

NA = 6.02*10^23;%número Avogadro
V = 0.0005; % litros solución
Fe2 = 0;
Cu2o =0.9*ni*nj*nk;
Cu2 = Cu2o; %para el conteo en el while
Fe2Conci=Fe2/(NA*V);
Cu2Conci=Cu2/(NA*V);

%radio átomo
r = 0.125; %nano

%constante cinética obtenida del estudio de KARAVASTEVA
```

```

K1 = 0.00307;%1/s
%Gramos utilizados de hierro en el estudio
gr = 0.56;
%Diámetro partículas (promedio) nm
D = 125*10^3;
%Densidad hierro g/nm3
Rho = 7.86 * 10^-21;
%volumen utilizado
volumentotal = gr/Rho;
%volumen partículas
volumenparticula= (4/3)*pi*(D/2)^3;
%área partículas
areaparticula=4*pi*(D/2)^2;
%número de partículas
numeroparticulas = volumentotal/volumenparticula;
%área total
areatotal = numeroparticulas*areaparticula;

```

```

K = K1/areatotal;

```

```

%% DATOS PARA LA ECUACIÓN DE NERNST

```

```

EFe0=-0.440; % Volts
ECu0=0.337; % Volts
R = 8.314; % joule/K*mol;
T = 298.15; % K;
F = 96500; % coulombs/mol;
n = 2; %numero de electrones transferidos

```

```

Cte = ((R*T)/F);

```

```

%% CONSTRUCCIÓN MATRIZ AUXILIAR

```

```

Coef = zeros([4 (ni*nj*nk)]);
columna = 0;

```

```

for i=1:ni
    for j=1:nj
        for k= 1:nk
            if (A(i,j,k)==1)
                Z = [i;j;k];
                columna = columna +1;
                Coef(1,columna)= i;
                Coef(2,columna)= j;
                Coef(3,columna)= k;
                Coef(4,columna)= 1; %% 1 indica que no ha sido atacado. Una vez atacado
                se convierte en 0
            end
        end
    end
end

```

```
end
end
end
end
```

```
LastColumn = columna;
```

```
%% ATAQUE MATRIZ DE CONTROL
```

```
%Creación de variables para guardar los datos.
```

```
cu = 0; %contador de ataques efectivos
sitios = zeros([1 Cu2]);
areatot = zeros([1 Cu2]);
Fe2Conc = zeros([1 Cu2]);
Cu2Conc = zeros([1 Cu2]);
t = zeros ([1 Cu2]);
EFe = zeros([1 Cu2]);
ECu = zeros([1 Cu2]);
```

```
while(Cu2 ~= 0)
```

```
    %Elección de una columna de la matriz auxiliar.
    COL = 1 + floor>LastColumn*rand);
```

```
if (Coef(4,COL)==1)
```

```
    i = Coef(1,COL);
    j = Coef(2,COL);
    k = Coef(3,COL);
    Coef(4,COL)=0;
    A(i,j,k)=0;
```

```
    cu = cu+1;
    Cu2=Cu2-1;
```

```
%% PRIMERA CONDICION DE DETENCION
```

```
if(Cu2==0)
    break;
end
```

```
%% LIBERACIÓN DE ÁTOMOS
```

```

if(k-1~=0 && A(i,j,k-1)==2)%atrás
    A(i,j,k-1) = 1;
    Coef(1,LastColumn+1)= i;
    Coef(2,LastColumn+1)= j;
    Coef(3,LastColumn+1)= k-1;
    Coef(4,LastColumn+1)= 1;
    LastColumn=LastColumn+1;
end

```

```

if(j-1~=0 && A(i,j-1,k)==2)%abajo
    A(i,j-1,k) = 1;
    Coef(1,LastColumn+1)= i;
    Coef(2,LastColumn+1)= j-1;
    Coef(3,LastColumn+1)= k;
    Coef(4,LastColumn+1)= 1;
    LastColumn=LastColumn+1;
end

```

```

if(j+1~=nj+1 && A(i,j+1,k)==2)%arriba
    A(i,j+1,k) = 1;
    Coef(1,LastColumn+1)= i;
    Coef(2,LastColumn+1)= j+1;
    Coef(3,LastColumn+1)= k;
    Coef(4,LastColumn+1)= 1;
    LastColumn=LastColumn+1;
end

```

```

if(i-1~=0 && A(i-1,j,k)==2)%izquierda
    A(i-1,j,k) = 1;
    Coef(1,LastColumn+1)= i-1;
    Coef(2,LastColumn+1)= j;
    Coef(3,LastColumn+1)= k;
    Coef(4,LastColumn+1)= 1;
    LastColumn=LastColumn+1;
end

```

```

if(i+1~=ni+1 && A(i+1,j,k)==2)%derecha
    A(i+1,j,k) = 1;
    Coef(1,LastColumn+1)= i+1;
    Coef(2,LastColumn+1)= j;
    Coef(3,LastColumn+1)= k;
    Coef(4,LastColumn+1)= 1;
    LastColumn=LastColumn+1;
end

```



```
%% SITIOS ACTIVOS
```

```
sa=0;
```

```
for i=1:ni  
  for j=1:nj  
    for k=1:nk  
      if (A(i,j,k)==1)  
        sa=sa+1;  
      end  
    end  
  end  
end
```

```
sitios(cu)= sa;
```

```
%% ÁREA MATRIZ
```

```
area=0;
```

```
for i=1:ni  
  for j=1:nj  
    for k=1:nk  
      if(A(i,j,k)==1)  
        if(k+1~=nk+1 && A(i,j,k+1)==0)  
          area = area+1;  
        end  
        %%%%%%%%%%%%%%%  
        if(j+1~=nj+1 && A(i,j+1,k)==0)  
          area = area +1;  
        end  
        %%%%%%%%%%%%%%%  
        if(j-1~=0 && A(i,j-1,k)==0)  
          area = area +1;  
        end  
        %%%%%%%%%%%%%%%  
        if(i+1~=ni+1 && A(i+1,j,k)==0)  
          area = area +1;  
        end  
        %%%%%%%%%%%%%%%  
        if(i-1~=0 && A(i-1,j,k)==0)  
          area = area +1;  
        end  
        %%%%%%%%%%%%%%%  
        if (k==nk)  
          area = area +1;
```

```

        end
    end
end
end
end

areatot(cu)= area*(r*r);

%% CONCENTRACIONES
Fe2Conc(cu)= ((Fe2+cu)/NA)/V;
Cu2Conc(cu)= ((Cu2o-cu)/NA)/V;

%% FRECUENCIA DE ATAQUE
if(cu-1)==0
    t(cu) =(V/(K*areatot(cu)))*log(Cu2Conci/Cu2Conc(cu));
else
t(cu) = ((V/(K*areatot(cu)))*log(Cu2Conc(cu-1)/Cu2Conc(cu)))+t(cu-1);
end

%% NERNST
EFe(cu) = EFe0+(Cte/n)*log(Fe2Conc(cu));
ECu(cu) = ECu0+(Cte/n)*log(Cu2Conc(cu));

%% SEGUNDA CONDICION DE DETENCION
REFe = round(100*EFe(cu));
RECu = round(100*ECu(cu));
if(REFe == RECu)
    E = (ECu+EFe)/2;
    break;
end

end
end

%% CONDICIONES INICIALES
%incluyo los datos al tiempo t = 0
t1=t;
t = [0,t];
areatot = [ni*nj*r*r,areatot];
sitios = [ni*nj,sitios];
Fe2Conc = [Fe2Conci,Fe2Conc];
Cu2Conc = [Cu2Conci,Cu2Conc];

%% GRAFICOS

%1
figure

```

```
axes('FontSize',15);  
plot(t(1:cu),areatot(1:cu));  
xlabel('tiempo [s]','FontSize',20);  
ylabel('Area [nm^2]','FontSize',20);  
title('Area Superficial Total','FontSize',20);
```

```
%2
```

```
figure;  
axes('FontSize',15);  
plot(t(1:cu),sitios(1:cu));  
xlabel('tiempo[s]','FontSize',20);  
ylabel('Numero de atomos','FontSize',20);  
title('Atomos Superficiales','FontSize',20);
```

```
%3
```

```
figure;  
axes('FontSize',15);  
plot(t(1:cu),Fe2Conc(1:cu),t(1:cu),Cu2Conc(1:cu));  
xlabel('tiempo [s]','FontSize',20);  
ylabel('Concentracion[mol/L]','FontSize',20);  
title('Concentracion de Iones','FontSize',20);
```

6.2 Código considerando una matriz CCC

```
clear all;
clc;
close all;

%% MATRIZ DE CONTROL
% ni, nj, nk son las dimensiones (en número de átomos) de la matriz a ser atacada

ni =40;
nj =40;
nk =30;

A = CCC(ni,nj,nk); (VER ANEXO 6.3)

% % DATOS RELACIONADOS CON LA CINÉTICA DE REACCIÓN

NA = 6.02*10^23;%número Avogadro
V = 0.0005; % litros solución
Fe2 = 0; %?tomos en solución inicialmente
Cu2 = 0.9*ni*nj*nk; %?tomos en solución inicialmente
Fe2Conci=Fe2/(NA*V);
Cu2Conci=Cu2/(NA*V);

%radio átomo
r = 0.125; %nano

%constante cinética KARAVASTEVA
K1 = 0.00307;% 1/s
%Gramos utilizados de hierro
gr = 0.56;
%Diámetro partículas (promedio) nm
D = 125*10^-3;
%Densidad hierro g/nm3
Rho = 7.86 * 10^-21;
%volumen utilizado
volumentotal = gr/Rho;
%volumen partículas
volumenparticula= (4/3)*pi*(D/2)^3;
%area particulas
areaparticula=4*pi*(D/2)^2;
%número de partículas
numeroparticulas = volumentotal/volumenparticula;
%área total
areatotal = numeroparticulas*areaparticula;

K = K1/areatotal;
```

```
%% DATOS PARA LA ECUACIÓN DE NERNST
```

```
EFe0=-0.440; % Volts
```

```
ECu0=0.337; % Volts
```

```
R = 8.314; % joule/K*mol;
```

```
T = 298.15; % K;
```

```
F = 96500; % coulombs/mol;
```

```
n = 2; %electrones siendo transferidos
```

```
Cte = ((R*T)/F);
```

```
%% CONSTRUCCIÓN MATRIZ AUXILIAR
```

```
Coef = zeros([4 (ni*nj*nk)]);
```

```
columna = 0;
```

```
for i=3:2*ni+3
```

```
    for j=3:2*nj+3
```

```
        for k= 1:nk
```

```
            if (A(i,j,k)==1)
```

```
                Z = [i;j;k];
```

```
                columna = columna +1;
```

```
                Coef(1,columna)= i;
```

```
                Coef(2,columna)= j;
```

```
                Coef(3,columna)= k;
```

```
                Coef(4,columna)= 1; %% 1 indica que no ha sido atacado. Una vez atacado
```

```
se convierte en 0
```

```
            end
```

```
        end
```

```
    end
```

```
end
```

```
LastColumn = columna;
```

```
%% ATAQUE MATRIZ DE CONTROL
```

```
cu = 0; %contador de ataques efectivos
```

```
sitios = zeros([1 Cu2]);
```

```
areatot = zeros([1 Cu2]);
```

```
Fe2Conc = zeros([1 Cu2]);
```

```
Cu2Conc = zeros([1 Cu2]);
```

```
t = zeros ([1 Cu2]);
```

```
EFe = zeros([1 Cu2]);
```

```
ECu = zeros([1 Cu2]);
```

```
while(Cu2 > 0)
```

```
% se elige una columna de la matriz Coef.  
%Se ocupa floor para redondear hacia abajo. Se suma 1 para no obtener  
%0. Se multiplica por a-1 para obtener a al sumar 1. Si usamos ceil el  
%1 tendria menos probabilidades de salir, solo saldr?a si se tiene  
%justo el 0. con 0.1 tendríamos 2.
```

```
%procede a atacar
```

```
COL = 1 + floor(size(Coef,2)*rand);  
%Size == [m,n]...m filas, n columnas. Size(Matriz,1)= filas.  
%Size(Matriz,2) columnas.
```

```
if (Coef(4,COL)==1 && Coef(3,COL)>2)
```

```
    i = Coef(1,COL);  
    j = Coef(2,COL);  
    k = Coef(3,COL);  
    A(i,j,k)=0;  
    Coef(4,COL)=0;  
    cu = cu+1;  
    Cu2=Cu2-1;
```

```
%% PRIMERA CONDICIÓN DE DETENCIÓN
```

```
if(Cu2==0)
```

```
    break;
```

```
end
```

```
%% LIBERACIÓN ATOMOS
```

```
%adelante
```

```
if(A(i-1,j-1,k-1)==2 && A(i-2,j-2,k)==0 && A(i-2,j,k)==0 && A(i,j-2,k)==0)
```

```
    A(i-1,j-1,k-1) = 1;
```

```
    Coef(1,LastColumn + 1) = i-1;
```

```
    Coef(2,LastColumn + 1) = j-1;
```

```
    Coef(3,LastColumn + 1) = k-1;
```

```
    Coef(4,LastColumn + 1) = 1;
```

```
    LastColumn = LastColumn + 1;
```

end

```
if(A(i-1,j+1,k-1)==2 && A(i-2,j,k)==0 && A(i-2,j+2,k)==0 && A(i,j+2,k)==0)
    A(i-1,j+1,k-1) = 1;
    Coef(1,LastColumn + 1) = i-1;
    Coef(2,LastColumn + 1) = j+1;
    Coef(3,LastColumn + 1) = k-1;
    Coef(4,LastColumn + 1) = 1;
    LastColumn = LastColumn + 1;
```

end

```
if(A(i+1,j-1,k-1)==2 && A(i,j-2,k)==0 && A(i+2,j-2,k)==0 && A(i+2,j,k)==0)
    A(i+1,j-1,k-1) = 1;
    Coef(1,LastColumn + 1) = i+1;
    Coef(2,LastColumn + 1) = j-1;
    Coef(3,LastColumn + 1) = k-1;
    Coef(4,LastColumn + 1) = 1;
    LastColumn = LastColumn + 1;
```

end

```
if(A(i+1,j+1,k-1)==2 && A(i,j+2,k)==0 && A(i+2,j,k)==0 && A(i+2,j+2,k)==0)
    A(i+1,j+1,k-1) = 1;
    Coef(1,LastColumn + 1) = i+1;
    Coef(2,LastColumn + 1) = j+1;
    Coef(3,LastColumn + 1) = k-1;
    Coef(4,LastColumn + 1) = 1;
    LastColumn = LastColumn + 1;
```

end

%al lado

```
if(A(i-2,j,k)==0 && A(i-2,j,k-2)==0 && A(i,j,k-2)==0)
    if(A(i-1,j-1,k-1)==2)
        A(i-1,j-1,k-1) = 1;
        Coef(1,LastColumn + 1) = i-1;
        Coef(2,LastColumn + 1) = j-1;
        Coef(3,LastColumn + 1) = k-1;
        Coef(4,LastColumn + 1) = 1;
        LastColumn = LastColumn + 1;
```

end

```
if(A(i-1,j+1,k-1)==2)
    A(i-1,j+1,k-1) = 1;
    Coef(1,LastColumn + 1) = i-1;
    Coef(2,LastColumn + 1) = j+1;
    Coef(3,LastColumn + 1) = k-1;
    Coef(4,LastColumn + 1) = 1;
```

```

        LastColumn = LastColumn + 1;
    end
end

if(A(i+2,j,k)==0 && A(i+2,j,k-2)==0 && A(i,j,k-2)==0)
    if(A(i+1,j-1,k-1)==2)
        A(i+1,j-1,k-1) = 1;
        Coef(1,LastColumn + 1) = i+1;
        Coef(2,LastColumn + 1) = j-1;
        Coef(3,LastColumn + 1) = k-1;
        Coef(4,LastColumn + 1) = 1;
        LastColumn = LastColumn + 1;
    end
    if(A(i+1,j+1,k-1)==2)
        A(i+1,j+1,k-1) = 1;
        Coef(1,LastColumn + 1) = i+1;
        Coef(2,LastColumn + 1) = j+1;
        Coef(3,LastColumn + 1) = k-1;
        Coef(4,LastColumn + 1) = 1;
        LastColumn = LastColumn + 1;
    end
end
end

```

%abajo/arriba

```

if(A(i,j+2,k)==0 && A(i,j+2,k-2)==0 && A(i,j,k-2)==0)
    if(A(i-1,j+1,k-1)==2)
        A(i-1,j+1,k-1) = 1;
        Coef(1,LastColumn + 1) = i-1;
        Coef(2,LastColumn + 1) = j+1;
        Coef(3,LastColumn + 1) = k-1;
        Coef(4,LastColumn + 1) = 1;
        LastColumn = LastColumn + 1;
    end

    if(2*ni-2>=i && A(i+1,j+1,k-1)==2)
        A(i+1,j+1,k-1) = 1;
        Coef(1,LastColumn + 1) = i+1;
        Coef(2,LastColumn + 1) = j+1;
        Coef(3,LastColumn + 1) = k-1;
        Coef(4,LastColumn + 1) = 1;
        LastColumn = LastColumn + 1;
    end
end
end

```



```

if(A(i,j-2,k)==0 && A(i,j-2,k-2)==0 && A(i,j,k-2)==0)
    if(A(i+1,j-1,k-1)==2)
        A(i+1,j-1,k-1) = 1;
        Coef(1,LastColumn + 1) = i+1;
        Coef(2,LastColumn + 1) = j-1;
        Coef(3,LastColumn + 1) = k-1;
        Coef(4,LastColumn + 1) = 1;
        LastColumn = LastColumn + 1;
    end
    if(i>2 && A(i-1,j-1,k-1)==2)
        A(i-1,j-1,k-1) = 1;
        Coef(1,LastColumn + 1) = i-1;
        Coef(2,LastColumn + 1) = j-1;
        Coef(3,LastColumn + 1) = k-1;
        Coef(4,LastColumn + 1) = 1;
        LastColumn = LastColumn + 1;
    end
end
end

```

```

%% SITIOS ACTIVOS
%obtengo los sitios activos

```

```

sa=0;

```

```

for i=1:2*ni
    for j=1:2*nj
        for k=1:nk
            if (A(i,j,k)==1)
                sa=sa+1;
            end
        end
    end
end
end

```

```

sitios(cu)= sa;

```

```

%% ÁREA MATRIZ
%obtener el área superficial de la matriz

```

```

area=0;

```

```

for i=1:2*ni
    for j=1:2*nj
        for k=1:nk

```

```

if(A(i,j,k)==1)
    %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% atrás
    if(k-2>0 && A(i,j,k-2)==0)
        area = area+1;
    end
    %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% derecha
    if(j+2<=2*nj && A(i,j+2,k)==0)
        area = area +1;
    end
    %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% izquierda
    if(j-2>0 && A(i,j-2,k)==0)
        area = area +1;
    end
    %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% abajo
    if(i+2<=2*ni && A(i+2,j,k)==0)
        area = area +1;
    end
    %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% arriba
    if(i-2>0 && A(i-2,j,k)==0)
        area = area +1;
    end
    %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% primer plano
    if (k==nk)
        area = area +1;
    end
end
end
end
end
end

areatot(cu)= area*(r*r);

%% CONCENTRACIONES
Fe2Conc(cu)= ((Fe2+cu)/NA)/V;
Cu2Conc(cu)= (Cu2/NA)/V;

%% FRECUENCIA
if(cu-1)==0
    t(cu) =(V/(K*areatot(cu)))*log(Cu2Conci/Cu2Conc(cu));
else
    t(cu) = ((V/(K*areatot(cu)))*log(Cu2Conc(cu-1)/Cu2Conc(cu)))+t(cu-1);
end

%% Hierro Metalico
%porcentaje de hierro disuelto
Pctj(cu) = (100*cu)/(ni*nj*nk);

```

```

%% NERNST
EFe(cu) = EFe0+(Cte/n)*log(Fe2Conc(cu));
ECu(cu) = ECu0+(Cte/n)*log(Cu2Conc(cu));

%% SEGUNDA CONDICION DE DETENCION
REFe = round(100*EFe(cu));
RECu = round(100*ECu(cu));
if(REFe == RECu)
    E = (ECu(cu)+EFe(cu))/2;
    hoal = 2;
    break;
end

end

end

%% CONDICIONES INICIALES
%incluyo los datos al tiempo t = 0
t1=t;
t = [0,t];
areatot = [ni*nj*r*r,areatot];
sitios = [ni*nj,sitios];
Fe2Conc = [Fe2Conci,Fe2Conc];
Cu2Conc = [Cu2Conci,Cu2Conc];
EFe= [EFe0+(Cte/n)*log(Fe2Conci),EFe];
ECu= [ECu0+(Cte/n)*log(Cu2Conci),ECu];
Pctj = [0,Pctj];

%% GRAFICOS
max = round(0.85*size(t,2));
mid = round(0.50*size(t,2));
min = round(0.15*size(t,2));

%1
figure;
axes('FontSize',15);
plot(t(1:cu),areatot(1:cu));
xlabel('tiempo [s]','FontSize',20);
ylabel('Area [nm^2]','FontSize',20);
title('Area Superficial Total','FontSize',20);

figure;

```

```
axes('FontSize',15);  
plot(t(1:min),areatot(1:min));  
xlabel('tiempo [s]','FontSize',20);  
ylabel('Area [A^2]','FontSize',20);  
title('Area Superficial Total','FontSize',20);
```

%2

```
figure;  
axes('FontSize',15);  
plot(t(1:cu),sitios(1:cu));  
xlabel('tiempo[s]','FontSize',20);  
ylabel('Numero de atomos','FontSize',20);  
title('Atomos Superficiales','FontSize',20);
```

%3

```
figure;  
axes('FontSize',15);  
plot(t(1:cu),Fe2Conc(1:cu),t(1:cu),Cu2Conc(1:cu));  
xlabel('tiempo [s]','FontSize',20);  
ylabel('Concentracion[mol/L]','FontSize',20);  
title('Concentracion de Iones','FontSize',20);
```

6.3 Construcción matriz CCC

6.3.1 Función Esquinas.m

```
function [Mat] = esquinas(ni,nj,k)
%ni = números de átomos en el eje i
%nj = números de átomos en el eje j
% k = valor q representa el ?tomo

Mat=zeros([2*ni+4 2*nj+4]);

ai = 1; %contador átomos i

i = 3; % para iniciar el while con las filas. El for será con las columnas

while(ai<=ni)

    j=3;
    for(aj=1:nj)
        Mat(i,j)=k;
        Mat(i,j+1)=0;
        Mat(i+1,j)=0;
        aj = aj+1;
        j=j+2;
    end
    i=i+2;
    ai = ai+1;
end
```

6.3.2 Función Cuerpo.m

```
function [Mat] = cuerpo(ni,nj,k);
%ni = números de átomos en el eje i
%nj = números de átomos en el eje j
% k = valor q representa el ?tomo

Mat=zeros([2*ni+4 2*nj+4]);

ai = 1; %contador átomos i

i = 3; % para iniciar el while con las filas. El for será con las columnas

while(ai<=ni)
```

```

j=3;

for(aj=1:nj)
    Mat(i,j)=0;
    Mat(i+1,j+1)=k;
    Mat(i+1,j)=0;
    aj = aj+1;
    j=j+2;
end
i=i+2;
ai = ai+1;
end

```

6.3.3 Función CCC.m

```

function[Mat]= CCC(ni,nj,nk)

a=nk-1;
k=0;

    Mat(:,:,nk)= esquinas(ni,nj,1);

while(a-1>0)

    Mat(:,:,a)= cuerpo(ni,nj,2);
    Mat(:,:,a-1)=esquinas(ni,nj,2);

    a=a-2;
end

```