

Influencia del óxido de grafeno reducido en las propiedades mecánicas del cemento en pozos geotérmicos bajo análisis de dinámica molecular a condiciones HPHT

Jeimy Alejandra Peña Mateus

Trabajo de Grado para Optar al Título de M.Sc. en Ingeniería de Hidrocarburos

Director

Emiliano Ariza León

Doctor en Ingeniería Química

Codirector

Andrés Camilo López Meza

M.Sc. en Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería de Petróleos

Maestría en Ingeniería de Hidrocarburos

Bucaramanga

2024

Dedicatoria

A la memoria de mi abuelita Odilia, con quien compartí el sueño de alcanzar esta meta. Tu amor y apoyo siguen guiando cada uno de mis pasos.

Agradecimientos

Agradezco profundamente a la Universidad Industrial de Santander por brindarme la oportunidad de desarrollar mi formación académica y por ser el escenario donde pude llevar a cabo este proyecto que representa el fruto de años de esfuerzo y dedicación.

Mi gratitud al Grupo de Investigación en Estabilidad de Pozo por acogerme y permitirme ser parte de un equipo comprometido con la excelencia. Un agradecimiento especial a la profesora Zuly, cuya guía y apoyo no solo me han hecho crecer académicamente, sino que también han dado un rumbo claro a mi carrera. Su impacto en mi vida ha sido trascendental.

Agradezco al Grupo de Investigación de Cómputo Avanzado y a Gran Escala y al Centro de Supercomputación y Cálculo Científico de la Universidad Industrial de Santander por proporcionar las herramientas esenciales para llevar a cabo los cálculos de dinámica molecular que hicieron posible esta tesis.

Quiero expresar mi agradecimiento a mi director de tesis, Emiliano Ariza León, por su invaluable apoyo y orientación. En los momentos en que todo parecía oscuro, usted fue la luz que me mostró el camino a seguir, y por ello le estaré eternamente agradecida.

Extiendo mi más sincero agradecimiento a mi codirector, Andrés Camilo López, por su paciencia, dedicación y constante guía. Su enseñanza no solo enriqueció mi trabajo, sino también mi desarrollo personal y académico.

Agradezco profundamente a Daniel Moreno, por estar a mi lado en cada momento. Tu apoyo y compañía me dieron la fuerza necesaria para seguir adelante, incluso cuando sentía que navegaba sola en medio del océano.

A mi querida familia, gracias por su apoyo incondicional, por creer en mí y por ser la base sólida sobre la cual he construido cada uno de mis logros. Sin ustedes, nada de esto habría sido posible.

A mis amigos, por su incondicional apoyo y compañía en cada etapa de este viaje. Un agradecimiento especial a Juan José Rondón, mi compañero en esta aventura, por ser esa persona con quien siempre encuentro el apoyo mutuo que nos impulsa a seguir adelante.

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción	19
2. Objetivos	21
2.1 Objetivo General	21
2.2 Objetivos Específicos.....	21
3. Marco de referencia	22
3.1 Antecedentes investigativos.....	22
3.2 Marco teórico – conceptual.....	23
3.2.1 Pozos geotérmicos	23
3.2.1.1 Integridad de pozos geotérmicos	23
3.2.1.2 Cementación de pozos geotérmicos.....	25
3.2.2 Cemento Portland.....	26
3.2.3 Óxido de grafeno reducido (OGr).....	32
3.2.4 Dinámica molecular (DM).....	34
3.2.4.1 Campo de fuerza ClayFF	37
3.2.4.2 Campo de fuerza CSHFF	39
3.2.4.3 Campo de fuerza OPLS-AA	40
4. Metodología	42
4.1 Fases metodológicas	43
4.1.1 Fase 1	43
4.1.1.1 Construcción del gel C-S-H.....	43
4.1.1.2 Construcción de láminas OGr.....	45

4.1.2 Fase 2	47
4.1.2.1 Simulación a condiciones normales.....	47
4.1.2.2 Propiedades mecánicas	48
4.1.2.2.1 Propiedades elásticas	49
4.1.2.2.2 Resistencia tensil.....	49
4.1.2.2.3 Porosidad.....	49
4.1.2.2.4 Validación	50
4.1.2.3 Condiciones HPHT para modelos de gel C-S-H.....	51
4.1.3 Fase 3.	52
4.1.3.1 Evaluación de la influencia de láminas OGr.....	52
5. Resultados	54
5.1 Estabilidad estructural y termodinámica.....	55
5.2 Propiedades mecánicas	62
5.2.1 Propiedades elásticas	63
5.2.1.1 Módulo de Young	63
5.2.1.2 Relación de Poisson	67
5.2.1.3 Módulo de Cizalla.....	70
5.2.1.4 Módulo Volumétrico.....	74
5.2.2 Resistencia tensil.....	77
5.2.3 Porosidad.....	88
5.2.3.1 Área superficial.....	92
5.2.3.2 Área superficial específica.....	95
5.3 Inclusión de láminas de Óxido de Grafeno Reducido (OGr).....	98

5.3.1 Propiedades elásticas	99
5.3.1.1 Módulo de Young	99
5.3.1.2 Relación de Poisson	101
5.3.1.3 Módulo de Cizalla.....	104
5.3.1.4 Módulo Volumétrico.....	106
5.3.2 Resistencia tensil.....	108
5.3.3 Porosidad.....	114
5.3.3.1 Área superficial.....	119
5.3.3.2 Área superficial específica.....	121
6. Conclusiones	124
7. Recomendaciones	127
Referencias Bibliográficas	128
Apéndices.....	135

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. <i>Comparación de propiedades entre el Gp, OG y OGr</i>	32
Tabla 2. <i>Grados de oxidación remanente del OGr bajo diferentes métodos de reducción</i>	34
Tabla 3. <i>Parámetros enlazantes y no enlazantes para el campo de fuerza ClayFF</i>	39
Tabla 4. <i>Parámetros no enlazantes para el campo de fuerza CSHFF</i>	40
Tabla 5. <i>Resumen de los parámetros y especificaciones empleados en la simulación utilizando LAMMPS</i>	48
Tabla 6. <i>Abreviatura de los modelos simulados</i>	54
Tabla 7. <i>Densidad de cada uno de los modelos con diferentes relaciones C/S y W/S, construidos bajo los campos de fuerza ClayFF y CSHFF a condiciones normales y condiciones HPHT</i>	60
Tabla 8. <i>Valores de densidad promedio de los diferentes modelos simulados con relaciones W/S variables y comparación porcentual de condiciones normales y geotérmicas.</i>	62
Tabla 9. <i>Valores promedio del Módulo de Young y porcentaje de variación entre los modelos simulados con campo de fuerza CSHFF</i>	66
Tabla 10. <i>Valores promedio del Módulo de Young y porcentaje de variación entre los modelos simulados con campo de fuerza ClayFF</i>	66
Tabla 11. <i>Valores promedio de la Relación de Poisson y porcentaje de variación entre los modelos simulados con campo de fuerza CSHFF</i>	69
Tabla 12. <i>Valores promedio de la Relación de Poisson y porcentaje de variación entre los modelos simulados con campo de fuerza ClayFF</i>	70
Tabla 13. <i>Valores promedio del Módulo de Cizalla y porcentaje de variación entre los modelos simulados con campo de fuerza CSHFF</i>	73

Tabla 14. Valores promedio del Módulo de Cizalla y porcentaje de variación entre los modelos simulados con campo de fuerza ClayFF.....	73
Tabla 15. Valores promedio del Módulo Volumétrico y porcentaje de variación entre los modelos simulados con campo de fuerza CSHFF.....	77
Tabla 16. Valores promedio del Módulo Volumétrico y porcentaje de variación entre los modelos simulados con campo de fuerza ClayFF.....	77
Tabla 17. Valores de Resistencia tensil en GPa en x, y y z con campo de fuerza CSHFF	78
Tabla 18. Valores de resistencia tensil en GPa en x, y y z con campo de fuerza ClayFF	80
Tabla 19. Valores promedio de resistencia tensil en GPa en x, y y z con campo de fuerza CSHFF	85
Tabla 20. Valores promedio de Resistencia tensil en GPa en x, y y z con campo de fuerza ClayFF	85
Tabla 21. Valores promedio de los porcentajes de porosidad y porcentaje de variación entre los modelos simulados con campo de fuerza CSHFF	91
Tabla 22. Valores promedio de los porcentajes de porosidad y porcentaje de variación entre los modelos simulados con campo de fuerza ClayFF	91
Tabla 23. Valores promedio del área superficial en nm ² y porcentaje de variación entre los modelos simulados con campo de fuerza CSHFF	95
Tabla 24. Valores promedio del área superficial en nm ² y porcentaje de variación entre los modelos simulados con campo de fuerza ClayFF	95
Tabla 25. Valores promedio del área superficial específica en nm ² /nm ³ y porcentaje de variación entre los modelos simulados con campo de fuerza CSHFF	98

Tabla 26. Valores promedio del área superficial específica en nm^2/nm^3 y porcentaje de variación entre los modelos simulados con campo de fuerza ClayFF	98
Tabla 27. Comparación de los Módulos de Young para los modelos de gel C-S-H con y sin OGr	101
Tabla 28. Comparación de las Relaciones de Poisson para los modelos de gel C-S-H con y sin OGr	103
Tabla 29. Comparación de los Módulos de Cizalla para los modelos de gel C-S-H con y sin OGr	105
Tabla 30. Comparación de los Módulos Volumétricos para los modelos de gel C-S-H con y sin OGr	107
Tabla 31. Comparación de la resistencia tensil para los modelos de gel C-S-H con y sin OGr	112
Tabla 32. Comparación de la porosidad para los modelos de gel C-S-H con y sin OGr	118
Tabla 33. Comparación del área superficial en nm^2 para los modelos de gel C-S-H con y sin OGr	121
Tabla 34. Comparación del área superficial específica en nm^2/nm^3 para los modelos de gel C-S-H con y sin OGr	123

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1. <i>Vías potenciales de flujo de fluidos en el sistema de barrera estructural mecánica revestimiento-cemento-formación (a) espacios vacíos entre la interfaz cemento – formación, (b) espacios vacíos entre la interfaz revestimiento – cemento, (c) permeabilidad del cemento, (d) fallas en el cemento</i>	24
Figura 2. <i>Representación esquemática de una partícula de cemento (a) y el efecto de hidratación después de b. 10 min, c. 10 h, d. 18 h, e. 1-3 días, f. 2 semanas</i>	27
Figura 3. <i>Representación esquemática poliédrica de minerales análogos al gel C-S-H, (a) Tobermorita y (b) Jennita</i>	29
Figura 4. <i>Condiciones de formación de varios silicatos de calcio teniendo en cuenta la temperatura</i>	30
Figura 5. <i>Representación esquemática de los principales métodos de oxidación del grafito a OG y los principales métodos de reducción del OG a OGr</i>	33
Figura 6. <i>Diagrama de flujo del algoritmo DM</i>	36
Figura 7. <i>Etapas de construcción de los c) modelos de gel C-S-H a partir de la b) modificación de la a) Tobermorita de 14 Å</i>	45
Figura 8. <i>Diferentes láminas de OGr construidas con relaciones C/O de a)10.0, b)10.5, c)11.0 y d)11.5</i>	46
Figura 9. <i>Histograma de frecuencia de las diferentes relaciones C/S de las que se compone el gel C-S-H en pastas de cemento Portland con tiempos de envejecimiento de 1 día a 3.5 años, que son reportadas experimentalmente</i>	50

Figura 10. <i>Gráfico de dispersión de la tasa de calentamiento vs. Módulo de Cizalla del gel C-S-H con una relación C/S de 1.1 y una relación W/S de 1.3.....</i>	52
Figura 11. <i>Representación molecular del gel C-S-H después de la simulación de dinámica molecular bajo condiciones HPHT.....</i>	56
Figura 12. <i>RDF entre átomos de oxígeno de grupos de sílice y átomos de calcio en la estructura de las láminas complejas del modelo TPCLAYFF con una relación C/S de 1.1 y una relación W/S de 1.3. a) Ca-Obos, b) Ca-Ca, c) Si-Obos</i>	57
Figura 13. <i>Evolución temporal de los perfiles de energía total del sistema del modelo TPCLAYFF con una relación C/S de 1.1</i>	58
Figura 14. <i>Evolución temporal de los perfiles de a) densidad, b) presión, c) volumen y d) temperatura del modelo TPCLAYFF con una relación C/S de 1.1</i>	59
Figura 15. <i>Densidad promedio de los diferentes modelos de gel C-S-H teniendo en cuenta la relación W/S.....</i>	62
Figura 16. <i>Mapa de calor y KDE de los Módulos de Young para los modelos CSHFF y CLAYFF</i>	64
Figura 17. <i>Mapa de calor y KDE de los Módulos de Young para los modelos PTCSHFF y PTCLAYFF.</i>	65
Figura 18. <i>Mapa de calor y KDE de los Módulos de Young para los modelos TPCSHFF y TPCLAYFF</i>	65
Figura 19. <i>Mapa de calor y KDE de la Relación de Poisson para los modelos CSHFF y CLAYFF</i>	68
Figura 20. <i>Mapa de calor y KDE de la Relación de Poisson para los modelos PTCSHFF y PTCLAYFF</i>	68

Figura 21. Mapa de calor y KDE de la Relación de Poisson para los modelos TPCSHFF y TPCLAYFF.	69
Figura 22. Mapa de calor y KDE del Módulo de Cizalla para los modelos CSHFF y CLAYFF. 71	
Figura 23. Mapa de calor y KDE del Módulo de Cizalla para los modelos PTCSHFF y PTCLAYFF	72
Figura 24. Mapa de calor y KDE del Módulo de Cizalla para los modelos TPCSHFF y TPCLAYFF	72
Figura 25. Mapa de calor y KDE del Módulo Volumétrico para los modelos CSHFF y CLAYFF.	75
Figura 26. Mapa de calor y KDE del Módulo Volumétrico para los modelos PTCSHFF y PTCLAYFF	75
Figura 27. Mapa de calor y KDE del Módulo Volumétrico para los modelos TPCSHFF y TPCLAYFF	76
Figura 28. Curvas esfuerzo-deformación de modelos con relación C/S de 1.7 y W/S de 2.1 en x, y y z con el campo de fuerza CSHFF	83
Figura 29. Curvas esfuerzo-deformación de modelos con relación C/S de 1.7 y W/S de 2.1 en x, y y z con el campo de fuerza ClayFF	84
Figura 30. Comparación de curvas esfuerzo-deformación en x de los diferentes modelos simulados con diferentes relaciones W/S bajo campo de fuerza ClayFF	86
Figura 31. Comparación de curvas esfuerzo-deformación en y de los diferentes modelos simulados con diferentes relaciones W/S bajo campo de fuerza ClayFF	87
Figura 32. Comparación de curvas esfuerzo-deformación en z de los diferentes modelos simulados con diferentes relaciones W/S bajo campo de fuerza ClayFF	87

Figura 33. Porosidad de modelos a) CSHFF, b) PTC SHFF, c) TPC SHFF, d) CLAYFF, e) PTCLAYFF, f) TPCLAYFF con relación C/S de 1.7 y W/S de 2.1	88
Figura 34. Mapa de calor y KDE de los porcentajes de porosidad para los modelos CSHFF y CLAYFF.	89
Figura 35. Mapa de calor y KDE de los porcentajes de porosidad para los modelos PTC SHFF y PTCLAYFF.	90
Figura 36. Mapa de calor y KDE de los porcentajes de porosidad para los modelos TPC SHFF y TPCLAYFF.	90
Figura 37. Mapa de calor y KDE del área superficial para los modelos CSHFF y CLAYFF.	93
Figura 38. Mapa de calor y KDE del área superficial para los modelos PTC SHFF y PTCLAYFF.	93
Figura 39. Mapa de calor y KDE del área superficial para los modelos TPC SHFF y TPCLAYFF.	94
Figura 40. Mapa de calor y KDE del área superficial específica para los modelos CSHFF y CLAYFF.	96
Figura 41. Mapa de calor y KDE del área superficial específica para los modelos PTC SHFF y PTCLAYFF.	97
Figura 42. Mapa de calor y KDE del área superficial específica para los modelos TPC SHFF y TPCLAYFF.	97
Figura 43. Mapa de calor y KDE del Módulo de Young para los modelos CLAYOGr, PTOGr y TPOGr.....	100
Figura 44. Mapa de calor y KDE de la Relación de Poisson para los modelos CLAYOGr, PTOGr y TPOGr.....	102

Figura 45. Mapa de calor y KDE del Módulo de Cizalla para los modelos CLAYOGr, PTOGr y TPOGr.....	104
Figura 46. Mapa de calor y KDE del Módulo Volumétrico para los modelos CLAYOGr, PTOGr y TPOGr.....	107
Figura 47. Comparación de curvas esfuerzo-deformación en x de los diferentes modelos simulados con OGr	110
Figura 48. Comparación de curvas esfuerzo-deformación en y de los diferentes modelos simulados con OGr	111
Figura 49. Comparación de curvas esfuerzo-deformación en z de los diferentes modelos simulados con OGr	112
Figura 50. Porosidad de modelos con OGr con relación W/S de 2.1 y relaciones C/O de a) 10.0, b)10.5, c)11.0, d) 11.5 a condiciones normales, e) 10.0, f)10.5, g)11.0, h) 11.5 a condiciones de media entalpías y i) 10.0, j)10.5, k)11.0, l) 11.5 a condiciones de alta entalpía.....	115
Figura 51. Posicionamiento de las láminas de OGr con relación C/O=10.0 en los modelos de gel C-S-H con relación W/S de 2.1, a condiciones normales (a y b) y a condiciones geotérmicas de media (c) y alta entalpía (d).....	116
Figura 52. Mapa de calor y KDE del porcentaje de porosidad para los modelos CLAYOGr, PTOGr y TPOGr.....	117
Figura 53. Mapa de calor y KDE del área superficial para los modelos CLAYOGr, PTOGr y TPOGr.....	120
Figura 54. Mapa de calor y KDE del área superficial específica para los modelos CLAYOGr, PTOGr y TPOGr.....	122

Lista de Apéndices

	pág.
Apéndice A. <i>Script de simulación en LAMMPS para someter los modelos de gel C-S-H a condiciones geotérmicas de alta entalpía.</i>	135

Resumen

Título: Influencia del óxido de grafeno reducido en las propiedades mecánicas del cemento en pozos geotérmicos bajo análisis de dinámica molecular a condiciones HPHT.*

Autor: Jeimy Alejandra Peña Mateus, Andrés Camilo López Meza, Emiliano Ariza León.**

Palabras Clave: Pozo geotérmico, cemento, gel C-S-H, HPHT, propiedades mecánicas, DM.

Descripción: La cementación de pozos desempeña un papel crítico en la estabilidad y la integridad mecánica de los mismos, asegurando un aislamiento zonal efectivo para prevenir el flujo cruzado no deseado de fluidos y prolongar la vida útil del pozo. Sin embargo, en entornos geotérmicos de alta presión y temperatura (HPHT), el cemento experimenta una degradación de sus propiedades mecánicas, principalmente debido a cambios en la fase hidratada de silicato de calcio (gel C-S-H). Para comprender la relación entre la estructura atómica y las propiedades macroscópicas del material bajo condiciones HPHT, se utilizaron modelos de gel C-S-H construidos a partir de Tobermorita de 14 Å, adaptados para simular la heterogeneidad del cemento. Mediante la dinámica molecular (DM), se sometieron estos modelos a condiciones normales y HPHT, utilizando diferentes campos de fuerza. Los resultados revelaron estabilidad energética y conservación de la estructura molecular del gel C-S-H a lo largo del tiempo, con densidades promedio ajustadas empíricamente en concordancia con datos experimentales. Se observó un aumento en las propiedades elásticas del gel C-S-H bajo condiciones HPHT, indicando una mayor rigidez del material, aunque con una tendencia a la fragilidad en ciertas direcciones, especialmente en el eje z. Por otro lado, la incorporación de láminas de óxido de grafeno reducido (OGr) en el gel C-S-H demostró mejoras en las propiedades mecánicas, convirtiéndolo en un material dúctil ante esfuerzos de compresión y más rígido ante esfuerzos de tensión y cizalla. Estos hallazgos sugieren que los modelos desarrollados podrían ser representativos del comportamiento mecánico del cemento en entornos geotérmicos, lo que tiene implicaciones significativas para el diseño y la mejora de los cementos utilizados en este tipo de aplicaciones.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Director: PhD. Emiliano Ariza León. Codirector: MSc. Andrés Camilo López Meza.

Abstract

Title: Influence of reduced graphene oxide on the mechanical properties of cement in geothermal wells under molecular dynamics analysis at HPHT conditions.*

Author(s): Jeimy Alejandra Peña Mateus, Andrés Camilo López Meza, Emiliano Ariza León**.

Key Words: Geothermal well, cement, C-S-H gel, HPHT, mechanical properties, MD.

Description: The cementing of wells plays a critical role in their stability and mechanical integrity, ensuring effective zonal isolation to prevent undesired cross-flow of fluids and prolong the well's lifespan. However, in high-pressure and high-temperature (HPHT) geothermal environments, the cement experiences degradation of its mechanical properties, mainly due to changes in the hydrated calcium silicate phase (C-S-H gel). To understand the relationship between the atomic structure and the macroscopic properties of the material under HPHT conditions, C-S-H gel models built from 14 Å Tobermorite were used, adapted to simulate the heterogeneity of the cement. Using molecular dynamics (MD), these models were subjected to normal and HPHT conditions, using different force fields. The results revealed energy stability and conservation of the C-S-H gel molecular structure over time, with empirically adjusted average densities in agreement with experimental data. An increase in the elastic properties of the C-S-H gel under HPHT conditions was observed, indicating greater material stiffness, though with a tendency towards brittleness in certain directions, especially along the z-axis. On the other hand, the incorporation of reduced graphene oxide (rGO) sheets into the C-S-H gel demonstrated improvements in mechanical properties, making it a ductile material under compressive stress and stiffer under tensile and shear stress. These findings suggest that the developed models could be representative of the mechanical behavior of cement in geothermal environments, which has significant implications for the design and improvement of cements used in such applications.

* Master's Thesis

** Faculty of Physical-Chemical Engineering. School of Petroleum Engineering. Supervisor: PhD Emiliano Ariza León. Co-Supervisor: MSc Andrés Camilo López Meza.

Introducción

La energía geotérmica, como fuente de energía limpia y renovable, se presenta como una alternativa prometedora en la diversificación de la matriz energética mundial. A diferencia de otras fuentes de energía renovable, la geotérmica no está sujeta a las fluctuaciones climáticas, lo que la convierte en una opción confiable y constante para la generación de electricidad. Este enfoque hacia la utilización de energías renovables no convencionales se ha visto impulsado por las nuevas políticas ambientales, que han incentivado el desarrollo de proyectos sostenibles y respetuosos con el medio ambiente.

En este contexto, los pozos geotérmicos desempeñan un papel fundamental al proporcionar el acceso a los recursos energéticos del subsuelo. Sin embargo, al igual que los pozos de hidrocarburos, enfrentan desafíos significativos debido a las condiciones hostiles en las que operan, caracterizadas por condiciones HPHT. Estas condiciones extremas pueden provocar desgaste, fallas en equipos y pérdida de integridad del cemento utilizado para la cementación de los pozos.

A lo largo de las últimas décadas, el cemento Portland ha sido el material predominante para la cementación de pozos geotérmicos debido a su disponibilidad y bajo costo. Sin embargo, este material presenta limitaciones inherentes, como su baja resistencia a la tensión y flexión en comparación con su resistencia a la compresión. Además, las condiciones HPHT pueden provocar un retroceso en la resistencia del cemento, lo que resulta en fallas y la creación de canales preferenciales para el flujo de fluidos.

Ante este escenario, surge la necesidad de explorar nuevas estrategias para mejorar las propiedades mecánicas y la durabilidad del cemento utilizado en pozos geotérmicos. En este

contexto, la investigación se enfoca en la incorporación del OGr como aditivo para el cemento. Se postula que el OGr, debido a sus características únicas, es capaz de resistir ambientes geotérmicos gracias a que este nanomaterial posee características del grafeno prístino (Gp) y el óxido de grafeno (OG) mejorando la dispersión de las partículas y proporcionando mayor resistencia y durabilidad al cemento por su tamaño nanométrico, forma particular y alta relación área/volumen. Esta hipótesis se plantea ante la pregunta de investigación que guía este estudio: ¿Cómo influye la incorporación del OGr en las propiedades mecánicas del cemento a condiciones HPHT?

La investigación se justifica en la necesidad de formular cementos capaces de resistir las condiciones extremas HPHT en pozos geotérmicos, con el fin de avanzar en el conocimiento científico y tecnológico del campo de la energía geotérmica, además de mejorar la eficiencia y sostenibilidad de la industria de la cementación de pozos. Para abordar esta investigación, se realiza un estudio exhaustivo que implica la construcción de modelos computacionales del componente principal del cemento Portland (gel C-S-H) y láminas de OGr, así como la determinación de propiedades mecánicas del gel C-S-H bajo condiciones HPHT, junto con la evaluación del impacto de la inclusión de láminas de OGr en dichas propiedades mecánicas y la porosidad del sistema teniendo en cuenta la mecánica de materiales porosos.

Aunque estudios previos han explorado el uso del OGr como aditivo para mejorar propiedades mecánicas en compuestos a base de cemento, la investigación teórica utilizando DM en este contexto es escasa. Por lo tanto, este estudio busca abordar esta brecha en el conocimiento y proporcionar información esencial para el diseño y desarrollo de cementos optimizados para aplicaciones geotérmicas.

2. Objetivos

2.1 Objetivo General

Evaluar la influencia del OGr en las propiedades mecánicas del cemento en pozos geotérmicos a condiciones HPHT mediante simulación con DM.

2.2 Objetivos Específicos

Construir modelos computacionales de gel C-S-H con diferentes relaciones C/S y W/S y láminas de OGr con distintas relaciones C/O.

Determinar propiedades mecánicas del gel C-S-H a condiciones HPHT implementando los campos de fuerzas ClayFF y CSHFF.

Evaluar el efecto de la inclusión de las láminas de OGr en el gel C-S-H a condiciones HPHT sobre las propiedades mecánicas y porosidad del sistema.

3. Marco de referencia

3.1 Antecedentes investigativos

Se destacan diversos estudios en la literatura que demuestran el exitoso uso del OGr como nanomaterial de refuerzo en materiales a base de cemento para mejorar sus características a escala de laboratorio, sin embargo, en la evaluación teórica mediante DM, la investigación sobre el efecto del OGr como aditivo para mejorar propiedades mecánicas en compuestos a base de cemento es limitada, con relativamente pocos estudios al respecto.

El primer estudio encontrado que incorpora OGr en el cemento, fue realizado por Murugan et al. en 2016, donde se investigó la influencia del OGr en propiedades de la pasta de cemento Portland a escala de laboratorio, revelando que, en comparación con óxido de aluminio y silicio coloidal, una menor cantidad de OGr contribuye a mayores resistencias de compresión y flexión, y reduce la porosidad. En un estudio posterior, Gholampour et al. (2017) evaluaron los grupos funcionales oxigenados del OGr, encontrando que un menor nivel de oxígeno en las láminas impacta significativamente en la mejora de las propiedades mecánicas del cemento. Valizadeh Kiamahalleh et al. (2020) estudiaron el efecto del tamaño del OGr, descubriendo que un aumento en el tiempo de sonificación resulta en láminas más pequeñas y resistentes. Otros estudios, como los de Madbouly et al. (2020), Prabavathy et al. (2020) y Zhai et al. (2021) encontraron que la adición de OGr mejora la resistencia a la compresión del cemento, reduce el tamaño de poros y mejora su microestructura. Por otro lado, Jing et al. (2020) investigaron la generación de grietas debido a la temperatura, concluyendo que la adición de OGr da lugar a una mejor uniformidad del flujo térmico y controla la contracción característica del envejecimiento del cemento.

Por otro lado, se pueden encontrar diversos estudios de laboratorio sobre la inclusión de láminas de grafeno en las formulaciones de cemento para mejorar la distribución de calor en pozos

HPHT o geotérmicos (S. Wang et al., 2022), mejorar sus propiedades y reducir riesgos de fallas mecánicas (Jupudi et al., 2023) mostrando un comportamiento tipo dúctil en comparación con la naturaleza típicamente frágil de las pastas de cemento Portland (Massion et al., 2022) y un aumento en su tenacidad (Pyatina et al., 2020).

3.2 Marco teórico – conceptual

3.2.1 Pozos geotérmicos

Un pozo geotérmico al igual que un pozo de hidrocarburos, tiene como función principal, servir de canal para conectar la superficie con los yacimientos energéticos. Según Lohne et al. (2016), las características clave de los pozos geotérmicos son: costos elevados con tiempos de retorno a la inversión prolongados, ambientes hostiles con formaciones duras, abrasivas y muy fracturadas que se encuentran a altas presiones y temperaturas con presencia de fluidos corrosivos, lo que conlleva a alto desgaste y falla en los equipos además de bajos índices de penetración, estos pozos entonces, requieren de diseños rigurosos que soporten condiciones hostiles, ciclos térmicos y altos caudales de producción a través del revestimiento.

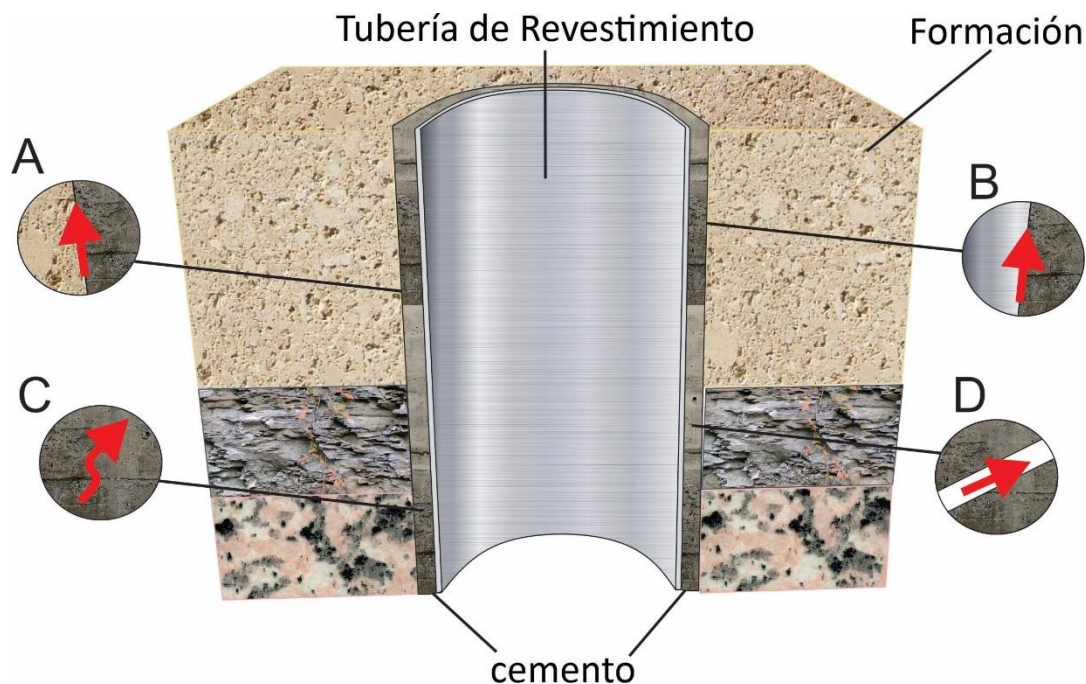
Todo lo anterior, representa desafíos a la hora de perforar, completar y producir pozos geotérmicos, además, son algunas de las principales razones por las que puede verse afectada la integridad de un pozo geotérmico en comparación con otros de hidrocarburos.

3.2.1.1 Integridad de pozos geotérmicos

Se han encontrado en la literatura dos de las definiciones más comúnmente utilizadas y aceptadas, según la norma NORSOK D 010 es la “Aplicación de soluciones técnicas, operativas y organizativas para reducir el riesgo de liberación incontrolada de fluidos de formación a lo largo del ciclo de vida de un pozo”. Y según la norma ISO TS 16530-2 es la “Contención y prevención del escape de fluidos (es decir, líquidos o gases) a formaciones subterráneas o superficie” (Lohne

et al, 2016). En la figura 1, se muestran posibles escenarios en los que la integridad del pozo puede verse comprometida, sumándole la degradación de la tubería de revestimiento.

Figura 1. Vías potenciales de flujo de fluidos en el sistema de barrera estructural mecánica revestimiento-cemento-formación (a) espacios vacíos entre la interfaz cemento – formación, (b) espacios vacíos entre la interfaz revestimiento – cemento, (c) permeabilidad del cemento, (d) fallas en el cemento



Para lograr mantener la integridad del pozo, existen diferentes elementos de barrera estructural dependiendo de la fase de su ciclo de vida. Por ejemplo, para la fase de construcción del pozo el principal elemento de barrera estructural es el lodo de perforación, el cual, mantiene las paredes del pozo y evita influjos durante la perforación. Para las fases, operacional, de intervención y de abandono, los principales elementos de barrera estructural son el revestimiento

y el cemento. En el caso de pozos geotérmicos, dichos elementos son sometidos a condiciones extremas y plantean grandes retos para mantener su integridad (Phi et al., 2019).

En lo que a cementación se refiere, asegurar una buena cementación va a permitir proporcionar un aislamiento zonal y garantizar un mayor tiempo de vida útil del pozo. Esta presenta grandes retos para proteger el revestimiento producto del ataque químico o incluso del colapso generado por la presencia de agua libre en el cemento atrapada entre el espacio anular del revestimiento y la formación la cual se expande a medida que aumenta la temperatura a lo largo de la producción geotérmica (Hoang et al., 2022; Rachimillah et al., 2021), también se presentan grandes dificultades por la migración de gas ya sea antes del fraguado por una presión hidrostática menor a la presión de la formación o después del fraguado principalmente por la contracción característica del cemento y fallas inducidas por esfuerzos mecánicos y térmicos a través del revestimiento y de la formación.

Para evaluar si el cemento puede resistir los esfuerzos a los que estará sometido durante su vida útil en un pozo, es esencial conocer varias características, como la capacidad para soportar esfuerzos, la rigidez (Módulo de Young), cómo cambia de forma bajo carga (Relación de Poisson), su cohesión, el ángulo de fricción interno y sus propiedades térmicas (Arias, 2013).

3.2.1.2 Cementación de pozos geotérmicos: Como es bien sabido, los sistemas geotérmicos están relacionados con temperaturas relativamente altas, por lo que es necesario considerar el diseño de cementos térmicos. Según Nelson y Guillot (2006), durante los últimos 50 años, el cemento más utilizado para completar pozos térmicos ha sido el cemento Portland lo cual en la actualidad sigue sin cambiar por ser de fácil y económica producción (Curso | Cement Chemistry and Sustainable Cementitious Materials | edX, s. f.). Sin embargo, este requiere de una serie de aditivos que mejoren su eficiencia por su deficiente desempeño bajo condiciones severas,

tales como: aditivos de pérdida de fluidos, dispersantes, retardadores para lograr el tiempo de colocación adecuado, entre otros que mejoren sus propiedades mecánicas y durabilidad. Cabe destacar que existen otro tipo de cementos térmicos, como aquellos con alto contenido de sílice, y alto contenido de alúmina, además del cemento con alto contenido de fosfato para hacer frente a los ambientes ácidos.

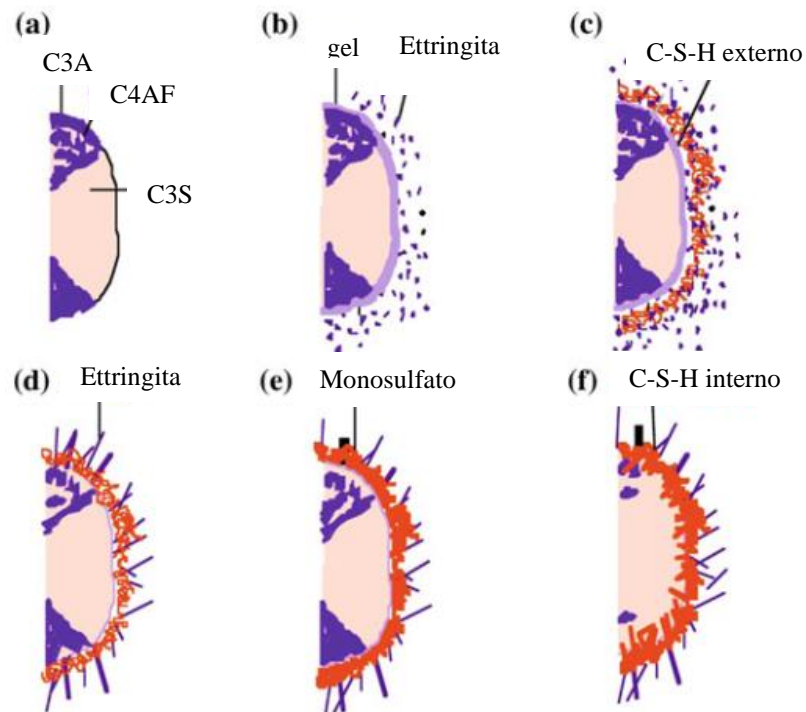
Considerando las elevadas temperaturas características de los sistemas geotérmicos, es importante tener en cuenta que los pozos geotérmicos no se completan hasta el yacimiento. En cambio, el revestimiento de producción se coloca en formaciones suprayacentes para evitar alcanzar las temperaturas máximas. Además, se suma la disminución de la temperatura en estas formaciones debido a los fluidos de perforación que circulan antes de la cementación del pozo, según lo señalado por Nelson y Guillot (2006). A pesar de este enfoque, es esencial llevar a cabo cementaciones completas desde el fondo del pozo hasta la superficie para prevenir el efecto a largo plazo del aumento de la presión anular, conocido en la industria petrolera como "sustained casing pressure" (SCP) (Phi et al., 2019). En este contexto, la utilización de cementos livianos en comparación con el cemento convencional se vuelve crucial, ya que ayudan a prevenir problemas de fracturamiento en las formaciones o alrededor de la zapata, donde la cementación inversa puede ofrecer una solución viable (Hoang et al., 2022).

3.2.2 Cemento Portland

La pasta de cemento Portland está formada por una serie de productos de hidratación generados a partir de la mezcla de polvo de cemento y agua, como se puede ver en la Figura 2, las partículas de cemento se hidratan superficialmente generando cristales en forma de aguja (Ettringita) y silicato de calcio hidratado complejo (gel C-S-H), principalmente. Entre los componentes principales del polvo de cemento se encuentran el silicato tricálcico (C_3S), fase que

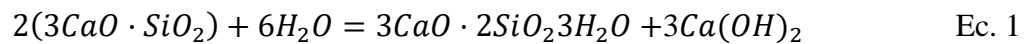
aporta al cemento la resistencia en las primeras edades, el silicato dicálcico (C_2S) que aporta la resistencia a largo plazo pues reacciona más lentamente, estas dos fases se encuentran en mayor proporción con aproximadamente 80% en peso del cemento (Hou, 2020), el aluminato tricálcico (C_3A) que al ser hidratado forma un producto expansivo que fragua casi instantáneamente conocido como Ettringita y genera cristales en forma de aguja y el ferrito aluminato tetracálcico (C_4AF) que forma Ettringita y aporta la tonalidad verde-grisácea característica del cemento (Materiales de construcción, 2017).

Figura 2. Representación esquemática de una partícula de cemento (a) y el efecto de hidratación después de (b) 10 min, (c) 10 h, (d) 18 h, (e) 1-3 días, (f) 2 semanas



Fuente: Molecular simulation on cement-based materials: from theory to application (Hou, 2020).

La reacción de hidratación de las fases silicato generan hidróxido de calcio ($Ca(OH)_2$) y silicato de calcio hidratado ($C - S - H$) como se muestra en la Ec.1 y 2, esta última ocupa entre un 50-70% de la estructura del cemento y es la responsable de aportar la resistencia y durabilidad (Hou, 2020). Sin embargo, esta puede variar dependiendo de las relaciones calcio-silicio (C/S) y el contenido de agua provocando diferentes tipos de morfología.

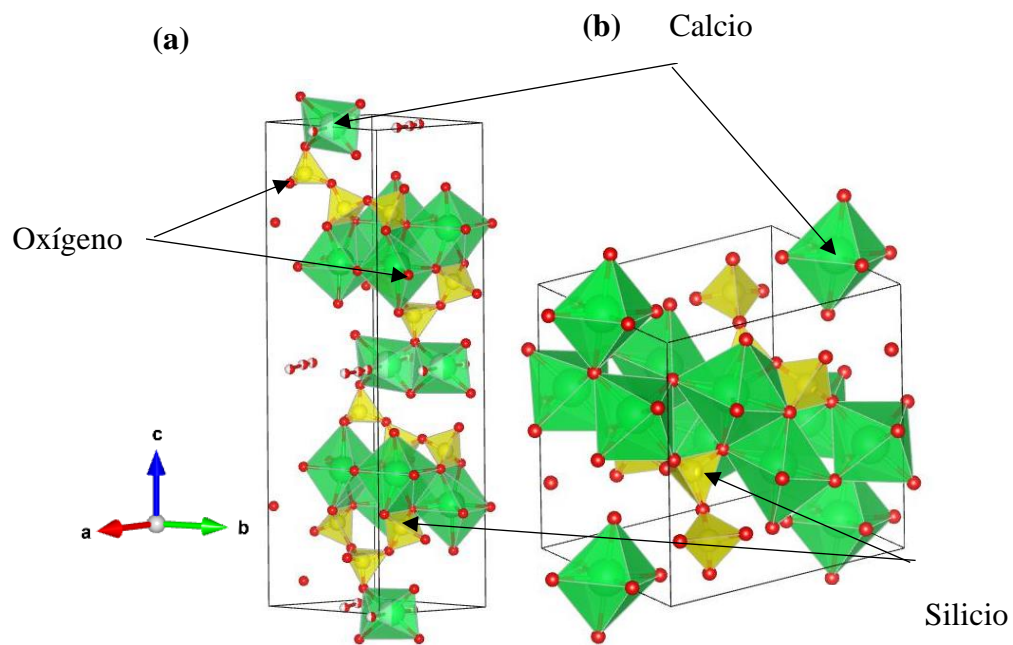


El gel C-S-H ha sido caracterizado mediante diferentes técnicas como la Microscopia de Fuerza Atómica (MFA), la Resonancia Magnética Nuclear (RMN), Dispersión de Rayos X en Ángulo Pequeño (SAXS), Microscopia Electrónica de Transmisión (MET), Difracción de Rayos X (DRX), nanoindentación, entre otras. De manera resumida, los resultados de las diferentes pruebas muestran que el gel C-S-H es una estructura amorfa de composición variada que contiene poros capilares y poros de gel y densidades que dependen del grado de hidratación y del contenido de agua, todo lo anterior es consecuencia en gran medida de las condiciones de hidratación como la temperatura, humedad y carga, además de los ambientes a los que se encuentra sometido.

Por la complejidad estructural del gel C-S-H, es muy común utilizar minerales análogos que existen en la naturaleza para la construcción de modelos atómicos que lo representen, como por ejemplo la Tobermorita y la Jennita ya que diferentes investigaciones basadas en imágenes MET y DRX demuestran que son los minerales cristalinos más similares estructuralmente al gel C-S-H. Estos minerales están formados principalmente por cadenas tetraédricas de óxido de silicio

y calcio octaédrico como se puede observar en la Figura 3, mejor conocidas como cadenas Dreierketten. Sin embargo, la gran diferencia entre las estructuras radica en la polimerización de los silicatos de cadenas lineales en el gel C-S-H con longitudes medias dependientes de la relación C/S (Hou, 2020).

Figura 3. Representación esquemática poliédrica de minerales análogos al gel C-S-H, (a) Tobermorita y (b) Jennita

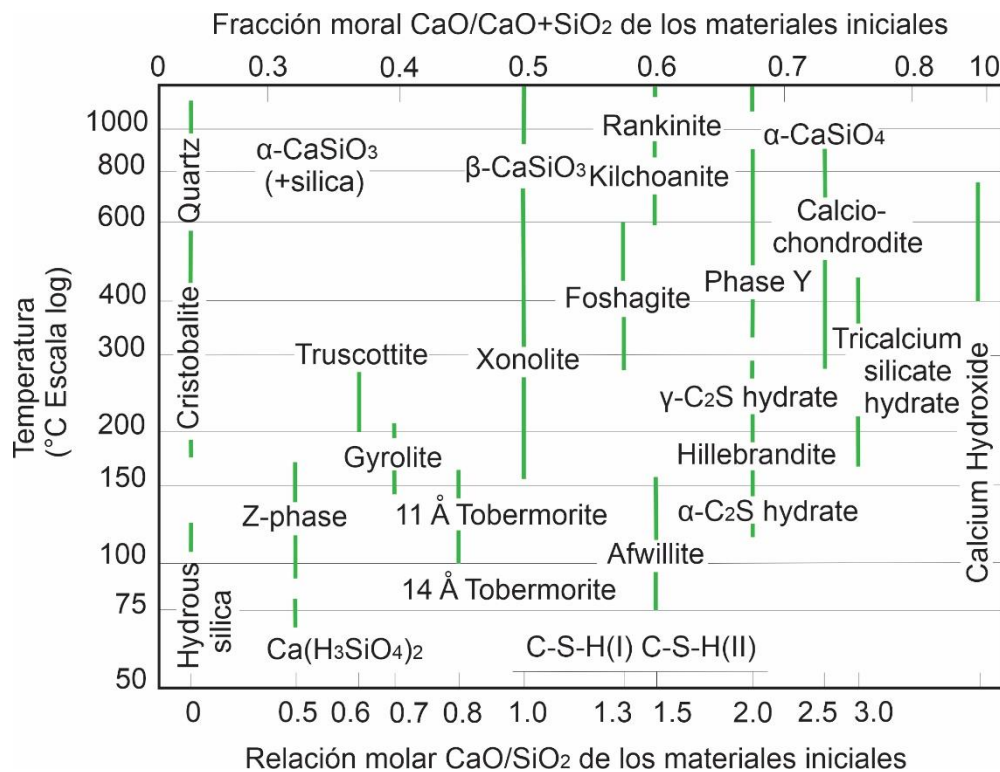


Fuente: Crystallography Open Database (Crystallography Open Database: Search, s. f.).

3.2.2.1 Efecto de la temperatura en el cemento: A temperaturas mayores a 110°C, el gel C-S-H está sujeto a metamorfismo, que generalmente resulta en una disminución de la resistencia y una mayor permeabilidad del cemento fraguado. En la literatura petrolera, Swayze (1954) describió este fenómeno como "retroceso de la resistencia" (Nelson y Guillot, 2006). La Figura 4, representa las condiciones de formación de diferentes compuestos de silicato cálcico teniendo en

cuenta la temperatura y relación C/S, una vez la temperatura supera los 110°C el gel C-S-H se convierte en otras fases altamente cristalinas y densas, produciendo así el deterioro de la integridad del cemento, producto de una contracción en la matriz y un aumento de la permeabilidad, sin embargo, dicho retroceso de la resistencia puede evitarse reduciendo la relación C/S.

Figura 4. Condiciones de formación de varios silicatos de calcio teniendo en cuenta la temperatura



Fuente: Well Cementing (Nelson & Guillot, 2006).

Por otro lado, las altas temperaturas afectan las características reológicas de la lechada de cemento y reducen su tiempo de espesamiento, lo que conduce a un fraguado acelerado. Además, la viscosidad de fluencia y la viscosidad plástica suelen disminuir con el aumento de la temperatura. En cuanto al efecto de la presión, si esta no es tenida en cuenta con cuidado, es posible

el colapso del pozo porque los materiales del revestimiento y el cemento no son capaces de soportar la presión de la formación (Wilcox et al., 2016).

3.2.2.2 Propiedades del cemento: El principal desafío asociado al cemento radica en que es un material frágil, por lo que, al ser sometido a los esfuerzos en el pozo como cambios en la temperatura y presión del pozo, esfuerzos tectónicos, hundimiento y fluencia de la formación, se generan rutas para la migración indeseada de fluidos y la pérdida de integridad mecánica del pozo. Además, las diversas condiciones a las que se debe adaptar el cemento al estar expuesto a una amplia gama de naturalezas geológicas, como, grandes profundidades, formaciones débiles y porosas, fluidos corrosivos, fluidos geopresurizados, entre otros, implica para su diseño la modificación del comportamiento de sus propiedades a través de la agregación de diferentes aditivos (Nelson & Guillot, 2006), materiales cementosos suplementarios, fibras, nanopartículas (Chuah et al., 2014), y otros materiales que permiten el desarrollo de diferentes cementos especiales.

En los últimos años, la nanotecnología ha cobrado un papel importante en la modificación de las propiedades del cemento, en lo que a propiedades mecánicas y durabilidad del cemento se refiere, las nanopartículas muestran el mejor rendimiento en términos de resistencia, coeficiente de absorción capilar, densidad y tamaño de poro (Chintalapudi & Pannem, 2020; Dahlan, 2021). Además, los progresos en nanotecnología computacional ofrecen la posibilidad de obtener información a escala atómica sobre el cemento y el papel crucial de las nanopartículas en su rendimiento y durabilidad, según lo destacado por Sanchez y Sobolev (2010). Esta valiosa información resulta fundamental para anticipar la vida útil del cemento y abrir nuevas perspectivas que permitan su mejora continua.

3.2.3 Óxido de grafeno reducido (OGr)

El OGr es un material que puede ser producido a gran escala a un costo relativamente bajo como método de preparación de láminas de Gp, estas láminas (2D) básicamente están compuestas de anillos hexagonales de carbono con hibridación sp^2 y en menor proporción sp^3 que le otorgan propiedades mecánicas, térmicas, ópticas y eléctricas excepcionales (Tkachev et al., 2012), como se puede observar en la Tabla 1, donde se compara las propiedades de Gp, el OG y el OGr. En consecuencia, estos nanocompuestos han revolucionado la ciencia de los materiales por potenciar o mejorar su comportamiento.

Tabla 1. Comparación de propiedades entre el Gp, OG y OGr

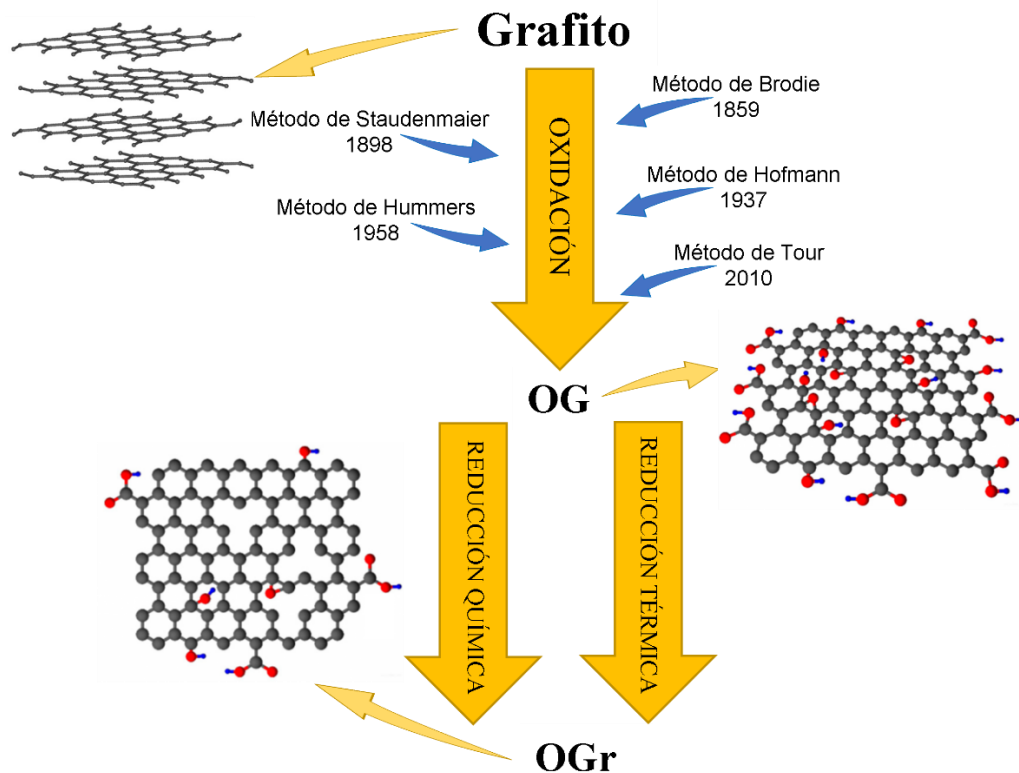
Propiedades	Grafeno	Óxido de Grafeno	Óxido de Grafeno Reducido
Área superficial (m ² /g)	2630	736-2418	700
Transparencia óptica (%)	37.7	70	80
Movilidad electrónica (cm ² /Vs)	200000	200	320
Conductividad térmica (W/mK)	5000	72-670	2275
Módulo de Young (GPa)	1000	32	250±150
Resistencia tensil	130 GPa	120-263 MPa	360 MPa

Fuente: Graphene Properties, Synthesis and Applications: A Review (Urade et al., 2023)

La Figura 5, ilustra claramente que la producción de OGr involucra una serie de procesos fisicoquímicos y térmicos. Estos procesos comienzan con la oxidación del grafito, una etapa que ha evolucionado a lo largo del tiempo mediante diversos métodos químicos propuestos desde 1859. La oxidación del grafito da lugar a óxido de grafito, que, al ser exfoliado, genera láminas de carbono con variados grupos funcionales oxigenados, como carboxilo, hidroxilo y epoxi, presentes en sus bordes y superficies. Estas láminas, conocidas como láminas de OG, representan otro

material de gran relevancia científica y han demostrado múltiples aplicaciones significativas. En etapas posteriores, a través de un proceso de reducción, generalmente bajo métodos químicos y/o térmicos, se eliminan numerosos grupos oxigenados. La calidad del OGr depende en gran medida de la rigurosidad de estos métodos de reducción. En resumen, el OGr exhibe propiedades muy cercanas a las del Gp y comparte características fundamentales con el OG, como su notable grado de dispersión, lo que lo posiciona como un nanomaterial prometedor con aplicaciones destacadas en diversas disciplinas científicas e ingenieriles.

Figura 5. Representación esquemática de los principales métodos de oxidación del grafito a OG y los principales métodos de reducción del OG a OGr



Fuente: Modificado de Chemical reduction of Graphene oxide using green reductants (De Silva et al., 2017).

Entre los principales métodos de reducción del OG se encuentran: la reducción térmica por calentamiento, microondas y fotoreducción, la reducción química con agentes químicos y fotocatalisis y la reducción por múltiples pasos. En la Tabla 2, se encuentran algunos de los métodos empleados para la reducción del OG y las relaciones carbono-oxígeno (C/O) características del OGr producido por cada uno de estos métodos.

Tabla 2. Grados de oxidación remanente del OGr bajo diferentes métodos de reducción

Método de reducción		Relación C/O
Hidrato de hidracina		10.3
Vapor de hidracina		08.8
Borohidruro de sodio		08.6
Recocido térmico a 900°C y ultra alto vacío		14.1
Tratamiento multipaso		
(I)	Borohidruro de sodio	4.78
(II)	Ácido sulfúrico	8.57
Vitamina C		12.5
Ácidos hidrohálicos		14.9
Ácido cafeico y té verde		07.5

Fuente: Modificado de The reduction of Graphene Oxide (Pei & Cheng, 2012)

3.2.4 Dinámica molecular (DM)

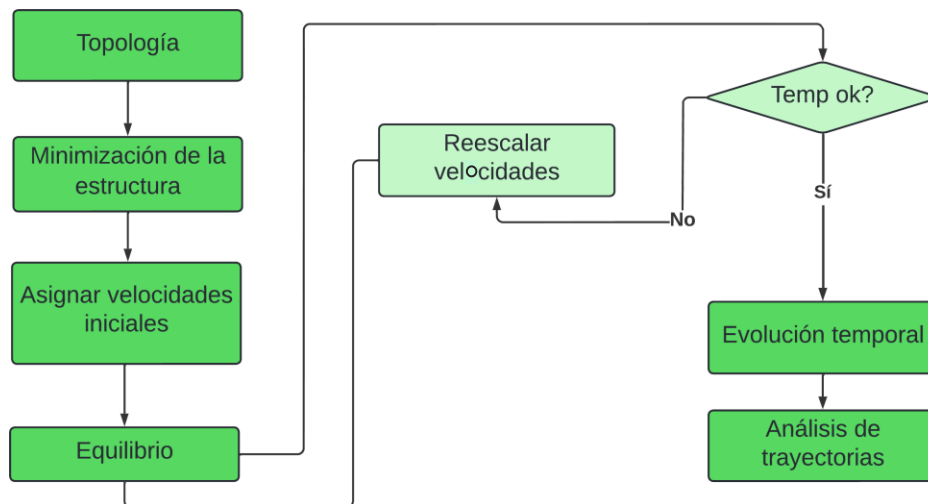
Es una técnica de simulación numérica computacional a escala atómica y molecular que ha encontrado aplicación en diversos campos, incluida la ciencia de materiales, desde la pionera publicación de Alder y Wainright en 1957 sobre simulación de DM (Fang & Zhu, 2014). En la DM, los núcleos atómicos se consideran partículas clásicas, cuya interacción puede estudiarse mediante la aplicación de métodos de integración basados en la forma diferencial de la segunda ley de Newton (Ec. 3) (Fang & Zhu, 2014). Este enfoque permite obtener sucesivas etapas

detalladas de las trayectorias, posiciones y velocidades de un sistema molecular específico, facilitando así el cálculo de diversas propiedades para el estudio de un material.

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \vec{F} \equiv - \frac{\partial U}{\partial \vec{r}_i} \quad i = 1, 2, \dots, N \quad \text{Ec. 3}$$

donde N es el número de partículas.

Para obtener estas trayectorias, es esencial seguir una serie de pasos o un algoritmo básico, como se ilustra en la Figura 6. En una fase preliminar, se configura el sistema inicial ($t=0$) utilizando datos provenientes de fuentes experimentales y/o teóricas para definir la estructura inicial y la posición de cada átomo. Posteriormente, se lleva a cabo una minimización del sistema, buscando alcanzar el estado de menor energía antes de iniciar la simulación de DM para prevenir daños estructurales en los sistemas construidos. Luego, se asignan velocidades iniciales a cada átomo del sistema a baja temperatura, y se integra la segunda ecuación de Newton para permitir la evolución del sistema en el tiempo durante el calentamiento. Dependiendo de las condiciones termodinámicas del estudio, se ajustan las velocidades para alcanzar temperaturas superiores a las iniciales hasta lograr la temperatura deseada. Sin embargo, es crucial lograr la estabilización o equilibrio del sistema mediante ensambles termodinámicos y, finalmente, llevar a cabo la fase de "producción" o evolución temporal deseada (Hou, 2020). Este proceso culmina en la obtención de las trayectorias necesarias para determinar las propiedades de los materiales.

Figura 6. Diagrama de flujo del algoritmo DM

Esta técnica se basa en la aproximación de Born-Oppenheimer, que trata al átomo como exclusivamente el núcleo debido a su mayor masa en comparación con los electrones. Esto permite que los electrones se adapten fácilmente a las posiciones de los núcleos y la energía de las moléculas pueda analizarse considerando este movimiento nuclear. La función que describe estas interacciones se conoce comúnmente como "campo de fuerzas". Este campo de fuerzas está compuesto por una función de energía potencial y parámetros empíricos que describen las interacciones atómicas, incluyendo la repulsión atómica de corto alcance, las fuerzas de Van der Waals, y las interacciones de atracción y repulsión de Coulomb (Hou, 2020).

A lo largo del tiempo se han desarrollado diferentes potenciales empíricos o campos de fuerza que permiten reproducir mejor las propiedades reales de los materiales (Fang & Zhu, 2014). Actualmente, la comunidad de investigadores utiliza campos de fuerza de segunda y tercera generación, los cuales tienen en cuenta para su parametrización la mecánica cuántica y una mayor precisión de las polarizabilidades electrónicas, respectivamente. Lo anterior tiene como fin último

garantizar que los cálculos de DM produzcan geometrías moleculares y energías de interacción adecuadas (Schlick, 2010).

La energía del sistema se divide en diferentes componentes de energía parciales como se observa en la Ec. 4, correspondientes a términos enlazantes ($E_{enlace}, E_{angulo}, E_{torsional}$) y no enlazantes (E_{vdw}, E_{elec}) característicos de los diferentes campos de fuerzas para sistemas moleculares.

$$E_{total} = E_{enlace} + E_{angulo} + E_{torsional} + E_{vdw} + E_{elec} \quad \text{Ec. 4}$$

A continuación, se describen brevemente los campos de fuerza que fueron utilizados para calcular las interacciones enlazantes y/o no enlazantes a través de datos de energía y distancia según el ambiente químico de los átomos utilizados en los modelos de gel C-S-H (Tablas 2 y 3) y OGr para la simulación de DM.

3.2.4.1 Campo de fuerza ClayFF: es un campo de fuerza no enlazante adecuado para la simulación molecular de compuestos cristalinos hidratados y sus interfases con fases líquidas (Cygan et al., 2004), basado en interacciones metal-oxígeno mediante enlace iónico-covalente y representación del agua mediante el modelo de agua de Carga PuntualSimple (SPC) (Hou, 2020).

Los enlaces covalentes O-H se representan mediante lo que se conoce como potencial armónico (Ec 5), donde K_b representa la constante de estiramiento:

$$U_{ij}^{HB} = \frac{1}{2} K_b (r - r_0)^2 \quad \text{Ec. 5}$$

Los enlaces a tres cuerpos que representan la energía del ángulo de la molécula de agua H-O-H se definen por la Ec. 6, donde θ_0 es el ángulo óptimo entre los 3 átomos y K_a representa la constante de fuerza de flexión:

$$U_{ij}^{HA} = \frac{1}{2} K_a (\theta - \theta_0)^2 \quad \text{Ec. 6}$$

La energía potencial del sistema se calcula mediante la suma de interacciones electrostáticas de Coulomb y un término de Lennard-Jones para las interacciones de corto alcance de Van der Waals:

$$U = \sum_{ij} \left\{ \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r} + 4D_{ij} \left[\left(\frac{R_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} + \left(\frac{R_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \right\} \quad \text{Ec. 7}$$

Donde r_{ij} es la distancia entre los átomos i y j , q_i y q_j son cargas parciales centradas en estos átomos, R y D son parámetros del potencial de interacción de Lennard-Jones, y ϵ_0 es la permitividad dieléctrica del vacío. La combinación de los parámetros de Lennard-Jones de la interacción de diferentes iones puede obtenerse mediante las reglas de combinación aritméticas mostradas en las Ec. 8 y 9 (Hou, 2020):

$$R = \frac{R_{ii} + R_{jj}}{2} \quad \text{Ec. 8}$$

$$D_{ij} = \sqrt{D_{ii} D_{jj}} \quad \text{Ec. 9}$$

En la Tabla 3, se muestran los parámetros no enlazantes y cargas de los átomos para modelos atómicos de silicatos cálcicos hidratados, además, parámetros enlazantes correspondientes a las moléculas de agua.

Tabla 3. Parámetros enlazantes y no enlazantes para el campo de fuerza ClayFF

Parámetros no enlazantes				
Especie		Carga (e)	Do (kcal/mol)	Ro (Å)
Hidrogeno de agua (h*)		0.4100	0.0000	0.0000
Hidrogeno de hidroxilo (ho)		0.4250	0.0000	0.0000
Oxígeno de agua (o*)		-0.8200	0.1554	3.5532
Oxígeno de hidroxilo (oh)		-0.9500	0.1554	3.5532
Oxígeno puente (ob)		-1.0500	0.1554	3.5532
Oxígeno puente con sustitución octaédrica (obos)		-1.1808	0.1554	3.5532
Silicio (Si)		2.1000	1.8405e-6	3.7064
Calcio octaédrico (cao)		1.3600	5.0298e-6	6.2484
Ion de calcio (Ca)		2.0000	0.0470	3.2237
Parámetros enlazantes de estiramiento				
Especies i		Especies j	Kb (kcal/mol Å ²)	r ₀ (Å)
o*		h*	554.1349	1.0000
oh		Ho	554.1349	1.0000
Parámetros enlazantes de flexión				
Especies i	Especies j	Especies k	Ka (kcal/mol rad ²)	θ ₀ (deg)
h*	o*	h*	45.7696	109.47

Fuente: Molecular Models of Hydroxide, Oxyhydroxide, and Clay Phases and the development of a General Force Field (Cygan et al., 2004).

3.2.4.2 Campo de fuerza CSHFF: Campo de fuerza reparametrizado para calibrar datos estructurales y de elasticidad que son subestimados mediante el campo de fuerza ClayFF mostrando buenos resultados en la descripción de la estructura, energía y propiedades mecánicas de diferentes fases de silicato cálcico (Shahsavari et al., 2010).

A pesar de que las funciones potenciales de CSHFF y ClayFF son similares, las interacciones de Coulomb de largo alcance y las interacciones de Lennard-Jones de corto alcance han sido modificadas (Hou, 2020). En la tabla 4, se muestran los parámetros de las diferentes interacciones no enlazantes del campo de fuerza CSHFF.

Tabla 4. *Parámetros no enlazantes para el campo de fuerza CSHFF*

Especies i	Especies j	D_{ij} (kcal/mol)	R_{ij} (Å)
cao	ob	8.7013e-4	4.8980
cao	oh	7.0454e-4	6.1250
Ca	ob	1.4601e-3	4.8980
Ca	oh	1.0401e-3	4.9866
Si	ob	5.6110e-4	3.6716
Si	oh	5.9477e-4	3.6627
ob	ob	1.2435	3.0687
oh	oh	6.1898e-2	3.8652
ob	oh	4.5547e-2	4.0654
Si	o*	5.3019e-4	3.6298
cao	o*	8.7682e-4	4.8980
Ca	o*	6.0353e-4	5.0168
ob	o*	5.2535e-3	4.7557
oh	o*	8.7059e-1	3.2513

Fuente: Empirical force fields for complex hydrated calcio-silicate layered materials (Shahsavari et al., 2010).

3.2.4.3 Campo de fuerza OPLS-AA: Campo de fuerza desarrollado para sistemas orgánicos y biomoleculares. Al igual que la mayoría de campos de fuerza para sistemas de macromoléculas, el campo de fuerza OPLS-AA (*Optimized Potentials for Liquid Simulations – All Atom*) incluye el estiramiento armónico de los enlaces (Ec. 10) y la flexión de los ángulos (Ec. 11), la serie de Fourier para la energía torsional (Ec. 12) y los términos de Coulomb más Lennard-

Jones para las interacciones intermoleculares e intramoleculares no enlazadas (Ec.13) con reglas de combinación aritmética (Ec. 8 y 9) (Jorgensen et al., 1996).

$$E_b = \sum_{enlaces} K_b (r - r_{eq})^2 \quad \text{Ec. 10}$$

$$E_a = \sum_{angulos} K_a (\theta - \theta_{eq})^2 \quad \text{Ec. 11}$$

$$E_t = \sum_i \frac{V_1^i}{2} [1 + \cos(\varphi_i + f_i1)] + \frac{V_2^i}{2} [1 - \cos(2\varphi_i + f_i2)] + \frac{V_3^i}{2} [1 + \cos(3\varphi_i + f_i3)] \quad \text{Ec. 12}$$

donde φ_i es el ángulo diedro, V_1, V_2 y V_3 son los coeficientes de Fourier y $f1, f2$ y $f3$ son ángulos de fase.

$$E_{ij} = \sum_i \sum_j [q_i q_j e^2 / r_{ij} + 4D_{ij} (R_{ij}^{12} / r_{ij}^{12} - R_{ij}^6 / r_{ij}^6)] f_{ij} \quad \text{Ec. 13}$$

3.2.4.4 Propiedades elásticas: El comportamiento elástico de un compuesto cristalino puede ser determinado a través de DM mediante el cálculo de las constantes elásticas (C_{ij}), definidas mediante la segunda derivada de la densidad de energía (Ec. 14) con respecto a las componentes de deformación en el tensor de esfuerzos (Verlet, 1967) mostrado en la Ec. 15

$$C_{ij} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j} \right) \quad \text{Ec. 14}$$

$$C_{ij} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{bmatrix} \quad \text{Ec. 15}$$

Posteriormente, se determina la matriz de cumplimiento elástico (S) por medio del cálculo de la matriz inversa de C_{ij} para finalmente calcular los módulos elásticos como el Módulo de Young (E), Módulo Volumétrico (K), Módulo de Cizalla (G) y Relación de Poisson (ν) a través del Módulo Hill que no es más que el promedio de las expresiones Voight-Reuss (Hou, 2020 quien cita a Hill, 1952) como se puede ver en las Ec. 16, 17, 18, 19, 20 y 21.

$$K_{Voight} = \frac{1}{9}(C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})) \quad \text{Ec. 16}$$

$$K_{Reuss} = (S_{11} + S_{22} + S_{33} + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23}))^{-1} \quad \text{Ec. 17}$$

$$G_{Voight} = \frac{1}{15}(C_{11} + C_{22} + C_{33} + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66}) - C_{12} - C_{13} - C_{23}) \quad \text{Ec. 18}$$

$$G_{Reuss} = \frac{15}{4(S_{11}+S_{22}+S_{33}-S_{12}-S_{13}-S_{23})+3(S_{44}+S_{55}+S_{66})} \quad \text{Ec. 19}$$

$$\nu = \frac{3K-2G}{6K+2G} \quad \text{Ec. 20}$$

$$E = 2G(1 + \nu) \quad \text{Ec. 21}$$

4. Metodología

La metodología de investigación sigue una estructura por fases, cada una alineada con los objetivos específicos. Estas fases están diseñadas para garantizar el cumplimiento de cada objetivo, y se describen detalladamente a continuación.

4.1 Fases metodológicas

4.1.1 Fase 1

4.1.1.1 Construcción del gel C-S-H

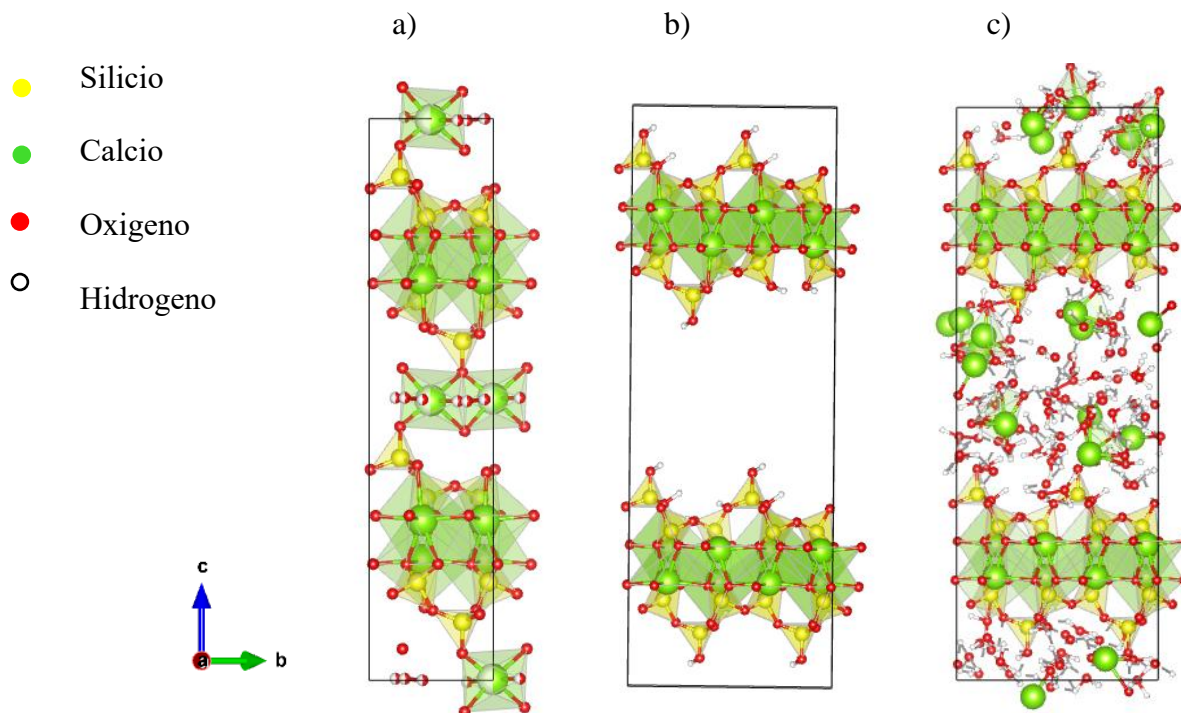
Debido a que el gel C-S-H presenta una nanoestructura cristalina amorfa y variable es necesario utilizar para su construcción una estructura cristalina análoga. Según diferentes estudios experimentales realizados con MET y DRX, una de las estructuras cristalinas que más se asemejan al gel C-S-H y mediante la cual se construyeron los modelos es la Tobermorita de 14 Å de Bonaccorsi (Bonaccorsi et al., 2005), esta tiene una estructura tipo sándwich conformada por dos láminas de cadenas tetraédricas de óxido de silicio y calcio octaédrico y una interlámina de iones de hidróxido de calcio y moléculas de agua. Sin embargo, se realizaron una serie de modificaciones a la Tobermorita para que se asemeje lo más posible al gel C-S-H, como la polimerización de las cadenas de silicio. Adicionalmente, se consideraron las metodologías propuestas por Kovačević et al., (2016) y Richardson, (2008), en las que se incluye en los intersticios de la estructura iones hidróxido de calcio hasta obtener relaciones C/S variables de 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8, 1.9 y 2.0 y moléculas de agua hasta obtener relaciones variables de agua-silicio (W/S) de 1.3, 1.5, 1.7, 1.9 y 2.1, alcanzando la neutralidad de los 100 diferentes modelos teniendo en cuenta los parámetros de los campos de fuerza elegidos: ClayFF, el cual es ideal para la simulación de compuestos cristalinos hidratados y sus interfases con fases líquidas y el CSHFF para la calibración de datos estructurales y de elasticidad (Hou, 2020).

La metodología empleada para la construcción de los modelos del gel C-S-H se basó en el procedimiento previamente desarrollado por López Meza, 2022. Siguiendo sus pasos, se logró implementar de manera efectiva el proceso necesario para la construcción de los modelos (Figura 7), como se muestra a continuación:

- 1. Preparación de la Tobermorita de 14 Å:**
 - Eliminación de moléculas de agua de la interlámina.
 - Creación de una supercelda 2:2:1.
- 2. Modificación estructural:**
 - Extracción aleatoria de cuatro átomos de silicio coordinados con la interlámina.
 - Equilibrio del sistema mediante la adición de átomos de hidrógeno a los oxígenos desapareados, formando grupos de hidroxilos.
- 3. Reorientación y desplazamiento:**
 - Reorientación en el plano (001) para alinear las cadenas de óxido de silicio.
 - Desplazamiento de una lámina compleja en dirección z, creando un espacio vacío interlaminar.
- 4. Identificación de átomos en el gel C-S-H y renombrado de tipos de átomos**
 - Silicio tetraédrico (ST), Calcio octaédrico (CAO), Oxígeno puente (OB), Oxígeno puente con sustitución octaédrica (OBOS), Oxígeno hidroxilo (oh), Oxígeno de agua (ow), Ion calcio (Caw), Hidrógeno de hidroxilo (HO), Hidrogeno de agua (hw)
 - Desarrollo de un script en Python para ajustar los nombres según los campos de fuerza ClayFF y CSHFF.
- 5. Introducción de iones y moléculas según las relaciones C/S y W/S para cada modelo**
 - Uso de sesgo configuracional Monte Carlo para incorporar iones hidróxido de calcio y moléculas de agua teniendo en cuenta las variaciones de la cantidad de iones de hidróxido de calcio por la diferencia de cargas de los campos de fuerza utilizados.
- 6. Generación del archivo de salida para LAMMPS:**

- Utilización de la herramienta TopoTools en el programa Visual Molecular Dynamics (VMD) para crear un archivo .dat con parámetros de ClayFF y CSHFF.

Figura 7. Etapas de construcción de los c) modelos de gel C-S-H a partir de la b) modificación de la a) Tobermorita de 14 Å

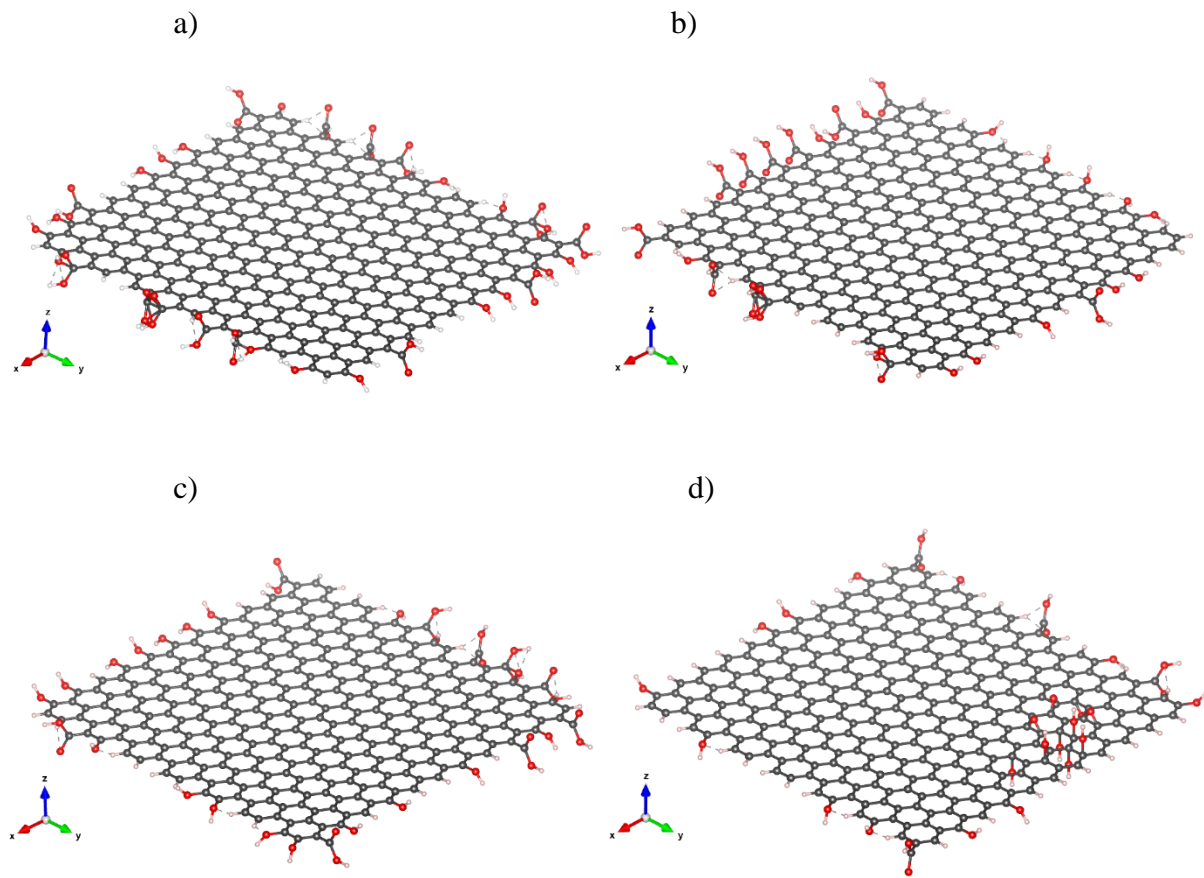


4.1.1.2 Construcción de láminas OGr

Se construyeron láminas de OGr con relaciones C/O de 10.0, 10.5, 11.0 y 11.5 (Figura 8) correspondientes a relaciones promedio después de la reducción del OG por métodos químicos y/o térmicos (Pei & Cheng, 2012; Stobinski et al., 2014; Tkachev et al., 2012) y tamaños de hoja de $3 \times 3 \text{ nm}^2$ a través del algoritmo de Make Graphitics (Sinclair & Coveney, 2019), el cual mediante inteligencia artificial genera estructuras de OG basadas en pruebas teóricas y experimentales sin usar aleatoriedad para obtener modelos con diferentes grados de oxidación y así agregar a sus

bordes y superficies grupos funcionales carboxilo, hidroxilo y epoxi considerando el campo de fuerzas OPLS-AA. Lo anterior, teniendo en cuenta que el OGr no pierde por completo los grupos funcionales oxigenados por lo que pueden obtenerse modelos de OGr a partir de OG con altas relaciones C/O.

Figura 8. Diferentes láminas de OGr construidas con relaciones C/O de a)10.0, b)10.5, c)11.0 y d)11.5



4.1.2 Fase 2

4.1.2.1 Simulación a condiciones normales

Una vez definida la estructura, y antes de realizar las simulaciones de DM a condiciones HPHT se realizaron las simulaciones correspondientes para optimizar las estructuras a través del recocido simulado y se permitió la producción de los sistemas con el fin de determinar las propiedades mecánicas de los modelos a condiciones normales (300 K y 1 atm), con la intención de validar los modelos con datos de la literatura. Además, se utilizaron para establecer un punto de comparación al contrastar los resultados de las propiedades mecánicas obtenidas bajo condiciones geotérmicas.

Con el fin de llevar a cabo este procedimiento, se empleó el archivo .dat generado por VMD para LAMMPS, como se mencionó anteriormente. Se realizaron modificaciones en el script, como se muestra en la Tabla 5, se establecen variables de configuración general, configuración de la simulación, incluyendo el estilo de átomos, la dimensión y límites de la caja y pasos de tiempo, configuración de los potenciales y los estilos de interacción entre átomos, entre otras especificaciones y parámetros necesarios para la simulación con LAMMPS. Además, se incorpora la técnica de minimización a cero Kelvin mediante el método de gradiente conjugado (Knyazev & Lashuk, 2008) como pretratamiento antes de iniciar la dinámica. Esto se llevó a cabo con el objetivo de permitir que la estructura se reorganizara, transitando desde 300 K hasta 1000 K de manera escalonada, con intervalos de tiempo de 0.5 fs durante 7 ps, hasta lograr la estabilización. Posteriormente, se realizó un enfriamiento gradual desde 1000 K hasta 300 K, considerando un periodo de tiempo extendido (28 ps) (López et al. 2021). Esta prolongación permite que las moléculas alcancen una posición estable, asegurando un ordenamiento molecular más eficiente y la formación del espacio poroso, característico del material.

Tabla 5. *Resumen de los parámetros y especificaciones empleados en la simulación utilizando LAMMPS*

Parámetros	
Estructura	
units	real
atom_style	full
dimension	3
boundary	p p p
timestep	fs
Potenciales	
pair_style	lj/cut/coul/long
special_bonds	lj/coul
pair_modify	mix arithmetic
bond_style	harmonic
angle_style	harmonic
kpace_style	pppm 1e-4
neighbor	3.0 bin

Durante este proceso de equilibrio, se implementó un ensamblaje termodinámico NVT por 0.5 ns, seguido por un ensamblaje NPT por 3 ns. Finalmente, se llevaron a cabo cálculos de propiedades mecánicas para cada uno de los modelos de gel C-S-H, considerando las diferentes relaciones C/S y W/S.

4.1.2.2 Propiedades mecánicas

La evaluación de las propiedades mecánicas es fundamental para comprender el comportamiento estructural del gel C-S-H. En este contexto, se abordaron dos aspectos clave: las propiedades elásticas y la resistencia tensil. Además, se aborda la porosidad de los sistemas pues esta afecta su deformación, resistencia y durabilidad teniendo en cuenta la mecánica de materiales porosos.

4.1.2.2.1 Propiedades elásticas

Para obtener las propiedades elásticas de los modelos mediante LAMMPS, se aplican deformaciones axiales positivas y negativas a la caja de simulación triclínica. Esto permite obtener las componentes de deformación principales del tensor de esfuerzos P_{xx}, P_{yy}, P_{zz} en las direcciones x, y, z respectivamente, así como las componentes de corte del tensor de esfuerzos P_{xy}, P_{yz}, P_{xz} y, posteriormente, se emplea el enfoque de combinación de Voigt-Reuss-Hill para calcular propiedades elásticas clave, como el Módulo de Young (E), Módulo Volumétrico (K), Módulo de Cizalla (G) y la Relación de Poisson (ν).

4.1.2.2.2 Resistencia tensil

Por otra parte, las estructuras se someten a carga uniaxial de tracción en las direcciones x, y, z de forma independiente, mediante elongación gradual a una tasa de deformación constante (erate 0.002). El objetivo es recopilar datos esfuerzo-deformación para evaluar la resistencia a la tracción del gel C-S-H.

4.1.2.2.3 Porosidad

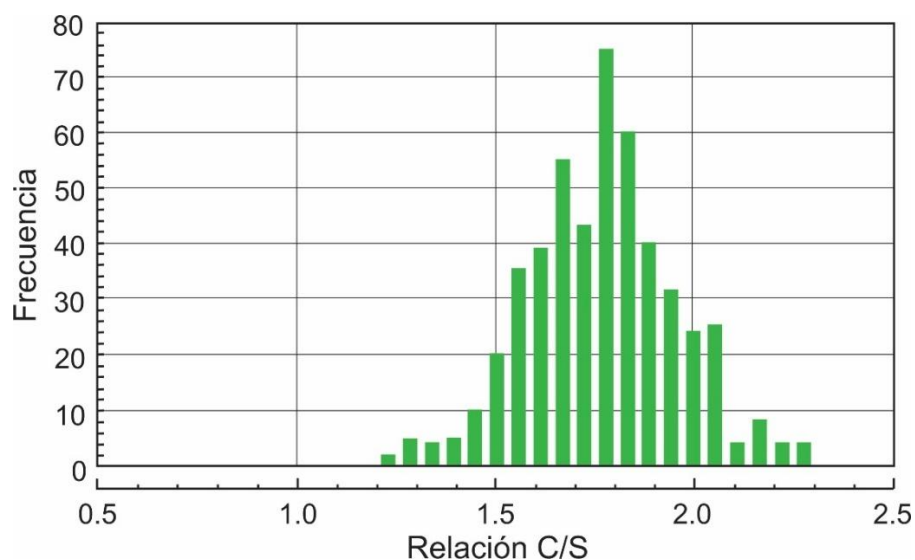
La porosidad, que representa la fracción del volumen total ocupada por espacios vacíos o poros, es un elemento crucial en la comprensión de las propiedades físicas y químicas de materiales a nivel molecular. Para el cálculo de la porosidad de los diferentes modelos de gel C-S-H, se utilizó la herramienta Alpha Shapes de Ovito, donde α se seleccionó teniendo en cuenta el análisis de coordinación de la estructura. Según Edelsbrunner & Mücke (1994), una "alpha shape" proporciona una familia paramétrica de formas poliédricas derivadas de la triangulación de Delaunay de un conjunto de puntos tridimensionales, donde el parámetro alpha regula la complejidad y el nivel de detalle de estas formas, desde envolventes convexas hasta formas más detalladas con cavidades y estructuras no convexas.

El uso de alpha shape de Ovito ofrece una metodología eficaz para visualizar y cuantificar la porosidad en las estructuras moleculares, facilitando el análisis cuantitativo para la caracterización del gel C-S-H simulado.

4.1.2.2.4 Validación

Con el objetivo de validar los datos obtenidos, se aplicó una corrección empírica basada en el histograma de frecuencias realizado por Richardson en 1999 (Figura 9), a partir de cerca de 500 muestras diferentes de cemento. Este histograma ilustra la variación de la relación C/S del gel C-S-H en pastas de cemento con diferentes períodos de envejecimiento, representando cada variante con su correspondiente frecuencia en el histograma. Este enfoque se empleó para calcular las diversas propiedades promedio objetivo, estableciendo así una comparación significativa en función de la relación C/S del gel C-S-H con los modelos construidos.

Figura 9. Histograma de frecuencia de las diferentes relaciones C/S de las que se compone el gel C-S-H en pastas de cemento Portland con tiempos de envejecimiento de 1 día a 3.5 años, que son reportadas experimentalmente



Fuente: Molecular Simulation on Cement-Based Materials. From theory to application (Hou, 2020 como se citó en Richardson, 1999).

4.1.2.3 Condiciones HPHT para modelos de gel C-S-H

Se sometieron cada uno de los modelos de gel C-S-H construidos a condiciones termodinámicas representativas de sistemas geotérmicos de media y alta entalpía mediante simulaciones con LAMMPS como se muestra mediante el script del Apéndice A. Estas simulaciones se llevaron a cabo utilizando los campos de fuerza seleccionados (ClayFF y CSHFF), totalizando así 200 ejecuciones.

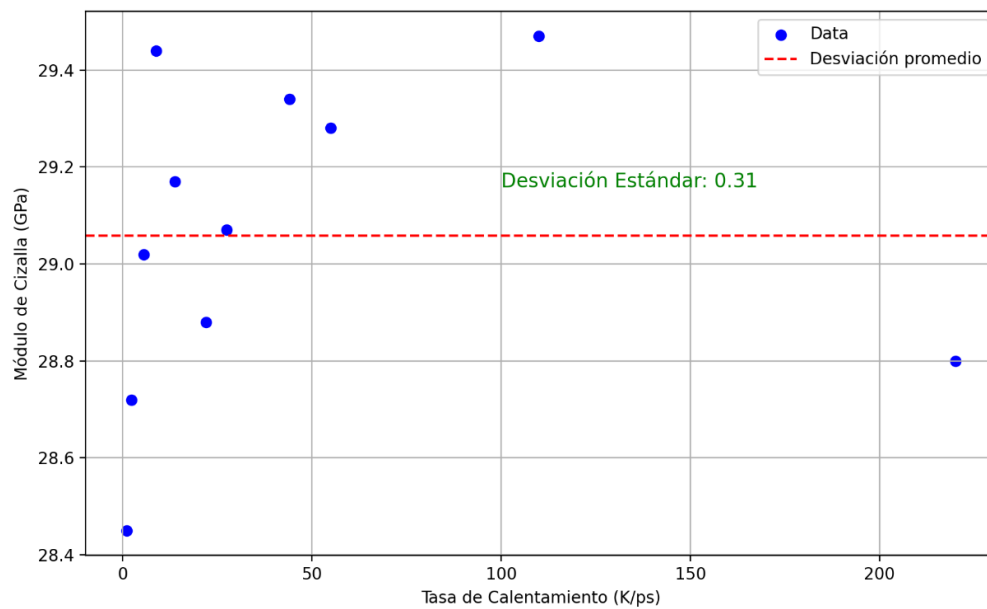
Para lograr llevar los modelos construidos a un estado termodinámico HPHT es necesario tomar las estructuras obtenidas después del recocido molecular de la Fase 1 a 300 K e incrementar su temperatura gradualmente hasta la temperatura objetivo característica de sistemas geotérmicos de media y alta entalpía, correspondientes a 120 °C (395 K) y 250 °C (520 K) (Inversi et al., 2013, Gutiérrez-Negrín, s. f.), posteriormente se estabiliza la presión hasta 340 atm y 150 atm (Inversi et al., 2013, Cárdenas & Rodríguez, 2011) respectivamente, por medio de ensamble NPT y se determinan las propiedades mecánicas en la etapa de producción para cada uno de los modelos C-S-H con diferentes relaciones C/S y W/S.

4.1.2.3.1 Tasa de calentamiento

La tasa de calentamiento que determina las propiedades mecánicas del cemento geotérmico puede variar según el tipo de cemento, el grosor y las propiedades térmicas. Por lo tanto, en la presente investigación, la tasa de calentamiento óptima para calcular las propiedades mecánicas del gel C-S-H se determina mediante diversas pruebas de simulación de MD. Como se muestra en la Figura 10, se probaron once tasas de calentamiento diferentes, y los resultados se evaluaron considerando el grado de variabilidad de las propiedades elásticas, como el Módulo de Cizalla, el Módulo de Young, el Módulo Volumétrico y la Relación de Poisson, encontrando desviaciones estándar de 0.31, 0.93, 0.69 y 0.003, respectivamente. Basándose en el análisis, se concluye que la

tasa de calentamiento no afecta significativamente las propiedades elásticas del material. Por lo tanto, se decide trabajar con una tasa cercana a la media, de 20 K/ps, eficiente en tiempo de simulación y conveniente para realizar pruebas sin preocuparse por un sesgo significativo en los resultados.

Figura 10. Gráfico de dispersión de la tasa de calentamiento vs. Módulo de Cizalla del gel C-S-H con una relación C/S de 1.1 y una relación W/S de 1.3



4.1.3 Fase 3.

4.1.3.1 Evaluación de la influencia de láminas OGr

Con el objetivo de analizar cómo las láminas de OGr afectan las propiedades mecánicas del gel C-S-H, se generaron modelos utilizando relaciones C/S de 1.7 y relaciones W/S de 1.3, 1.7 y 2.1. Además, se incorporaron láminas gráficas con relaciones C/O de 10.0, 10.5, 11.0 y 11.5 en dichos modelos.

Para lo anterior, se toma la estructura resultada de la fase 1, sobre la construcción molecular del gel C-S-H después de la reorientación y desplazamiento y se crea una super celda de dimensiones 4:4:1. Posteriormente se incluye la lámina de OGr y se aplica el mismo procedimiento para la inclusión de los iones hidróxido de calcio y moléculas de agua teniendo en cuenta las variaciones de la cantidad de iones de hidróxido de calcio por la diferencia de cargas de los campos de fuerza utilizados, hasta finalmente obtener el archivo de entrada en LAMMPS utilizando la regla aritmética de combinación para los campos de fuerza implementados en los modelos y se realizan pruebas de estabilidad. Posteriormente, se repite el mismo procedimiento teniendo en cuenta para la simulación de los modelos del gel C-S-H durante la Fase 2.

Este proceso incluye la minimización del sistema, seguida por la asignación de velocidades iniciales y la integración de las ecuaciones de la segunda ley de Newton mediante el algoritmo de Verlet, con el objetivo de iniciar la simulación con DM (Hou, 2020). Además, se lleva a cabo el mismo procedimiento para llevar los modelos a estados termodinámicos HPHT característicos de sistemas geotérmicos. Posteriormente, se avanza a la etapa de producción de la dinámica, donde se buscan determinar las constantes elásticas y el comportamiento mecánico mediante pruebas de esfuerzo-deformación. El objetivo principal es evaluar la influencia de las láminas de OGr en las propiedades del cemento. Este análisis se realiza mediante comparaciones entre las propiedades mecánicas y la porosidad obtenidas de los modelos de gel C-S-H, considerando la presencia y ausencia de láminas de OGr, bajo condiciones HPHT.

5. Resultados

Los resultados se muestran de la siguiente manera. Inicialmente, se muestra la estabilidad de los modelos bajo condiciones HPHT para validar las estructuras construidas. Este proceso implica un análisis de coordinación a través de la función de distribución radial (RDF), la evaluación de la estabilidad energética y la medición de propiedades intensivas como la densidad. Posteriormente, se llevó a cabo la evaluación de propiedades elásticas, resistencia tensil, porosidad, así como área superficial y área superficial específica del espacio poroso para evaluar el tamaño de los poros. Esta evaluación incluyó la comparación entre modelos con y sin láminas de OGr, tanto en condiciones termodinámicas normales como en condiciones HPHT.

Por otro lado, teniendo en cuenta la variedad de modelos construidos se utiliza una nomenclatura especial para hablar sobre cada uno de ellos, como se muestra en la tabla 6.

Tabla 6. *Abreviatura de los modelos simulados*

Abreviatura	
CLAYFF	Modelos de gel C-S-H simulados con campo de fuerza ClayFF a condiciones normales.
CSHFF	Modelos de gel C-S-H simulados con campo de fuerza CSHFF a condiciones normales.
TPCLAYFF	Modelos de gel C-S-H simulados con campo de fuerza ClayFF a condiciones de alta entalpía.
TPCSHFF	Modelos de gel C-S-H simulados con campo de fuerza CSHFF a condiciones de alta entalpía.
PTCLAYFF	Modelos de gel C-S-H simulados con campo de fuerza ClayFF a condiciones de media entalpía.
PTCSHFF	Modelos de gel C-S-H simulados con campo de fuerza CSHFF a condiciones de media entalpía.
CLAYOGr	Modelos de gel C-S-H con OGr simulados con campo de fuerza ClayFF a condiciones normales.

TPOGr	Modelos de gel C-S-H con OGr simulados con campo de fuerza ClayFF a condiciones de alta entalpía.
PTOGr	Modelos de gel C-S-H con OGr simulados con campo de fuerza ClayFF a condiciones de media entalpía.

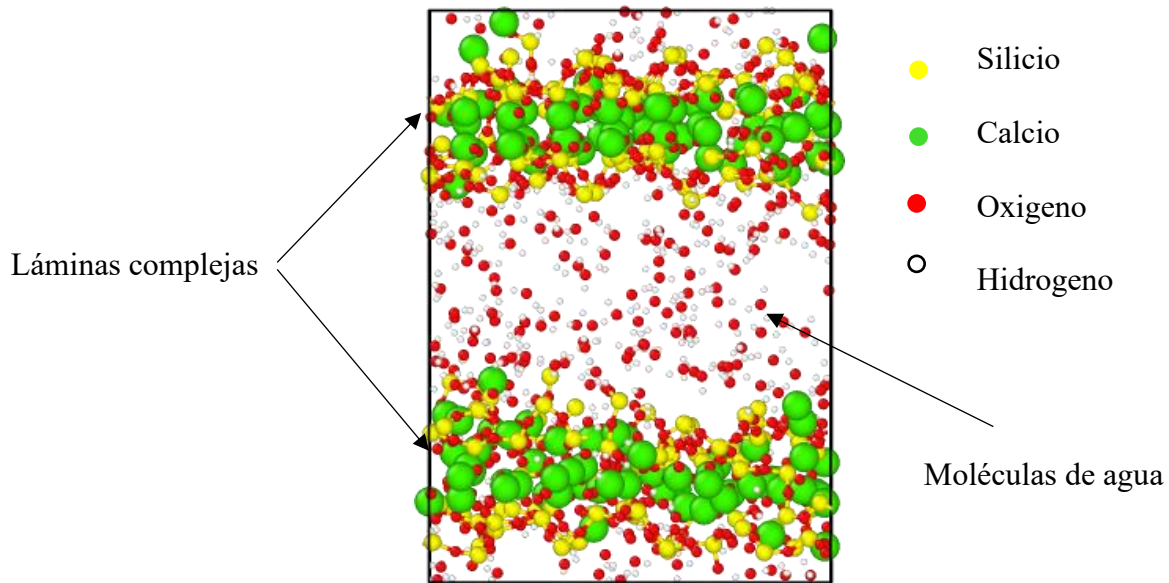
5.1 Estabilidad estructural y termodinámica

Se evaluó la estabilidad estructural de los modelos mediante análisis de coordinación a través de RDF, asegurando la coherencia en las distancias interatómicas después de la simulación a condiciones HPHT. Además, se examinó la estabilidad energética y la densidad del sistema para confirmar la robustez y consistencia de las estructuras generadas.

En la Figura 11, se muestra la representación molecular del gel C-S-H luego de someterlo a condiciones HPHT mediante simulación de DM. En este contexto, se observa que la estructura inicial de las láminas complejas se mantiene durante la simulación, indicando la estabilidad de los modelos bajo dichas condiciones.

Para validar lo mencionado, se realizó un análisis de distribución radial entre los átomos de oxígeno de los grupos de sílice y los átomos de calcio presentes en las láminas complejas. Este análisis se basó en las coordenadas atómicas obtenidas durante la simulación con DM, calculando las distancias entre los átomos. Durante este análisis, se tuvo en cuenta el aumento de temperatura del sistema.

Figura 11. Representación molecular del gel C-S-H después de la simulación de dinámica molecular bajo condiciones HPHT

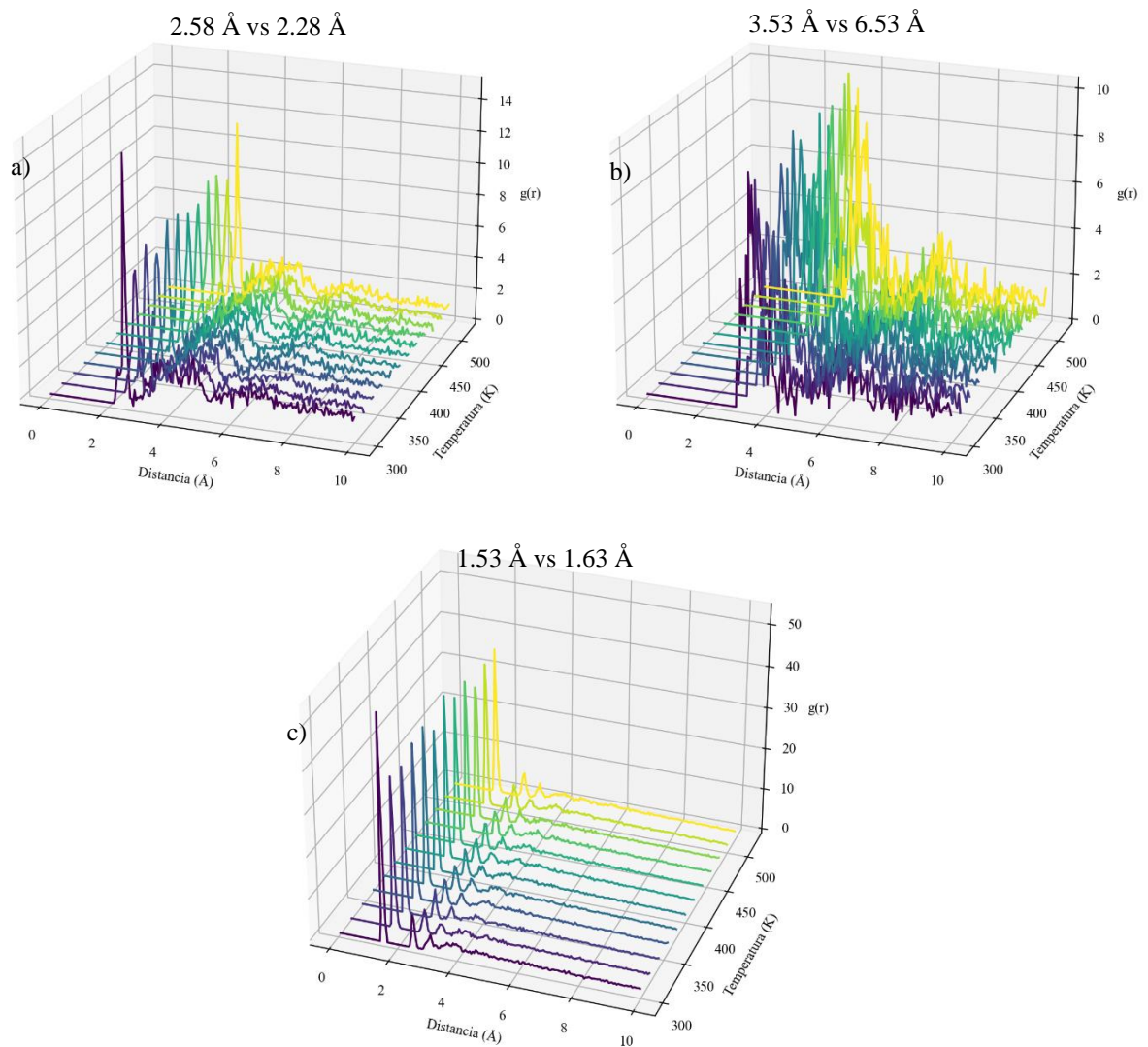


Las curvas resultantes (Figura 12) indican que la estructura simulada es notablemente estable y no se ve afectada de manera significativa por las variaciones de temperatura. Al comparar los resultados de las RDF con datos experimentales de la literatura, se llega a la conclusión de que los modelos simulados son una buena representación de la estructura de los sistemas construidos.

Según los datos obtenidos del RDF Ca-O en las láminas complejas del modelo atómico del gel C-S-H sometido a altas temperaturas a través de simulación con DM, hay una máxima probabilidad de encontrar átomos de O a una distancia aproximada de 2.58 Å de los átomos de Ca, siendo la distancia real de mayor probabilidad de aproximadamente 2.28 Å en la estructura de la Tobermorita de 14 Å de Bonaccorsi, 2005. En el caso del RDF Ca-Ca una máxima probabilidad de encontrar átomos de Ca a una distancia aproximada de 3.53 Å de otros átomos de Ca, siendo la distancia real de mayor probabilidad de aproximadamente 6.53 Å, esta discrepancia puede ser producto de las vacantes en las cadenas de silicato polimerizadas que pueden ser ocupadas por

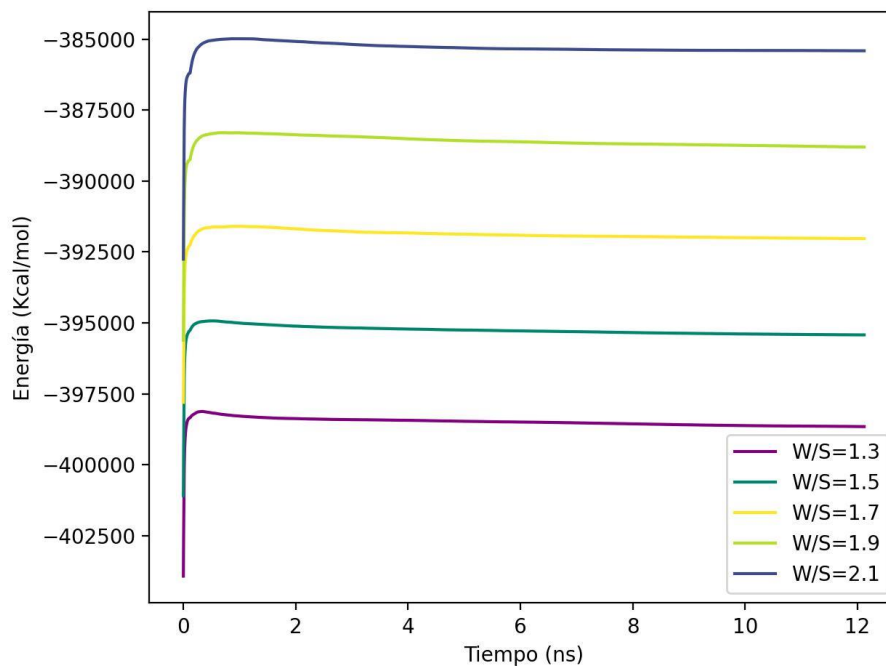
iones de calcio. Finalmente, en el caso del RDF Si-O se encontró una máxima probabilidad de encontrar átomos de O a una distancia aproximada de 1.53 Å de los átomos de Si, siendo la distancia real de mayor probabilidad de aproximadamente 1.63 Å.

Figura 12. RDF entre átomos de oxígeno de grupos de sílice y átomos de calcio en la estructura de las láminas complejas del modelo TPCLAYFF con una relación C/S de 1.1 y una relación W/S de 1.3. a) Ca-Obos, b) Ca-Ca, c) Si-Obos



Por medio de la Figura 13, se representan las variaciones en la energía total del sistema a lo largo del tiempo de simulación. La estabilidad energética de las estructuras en los últimos nanosegundos (*ns*) es clara. Además, se evidencia que la energía tiende a aumentar a medida que aumenta la relación W/S o cuando el sistema es más grande.

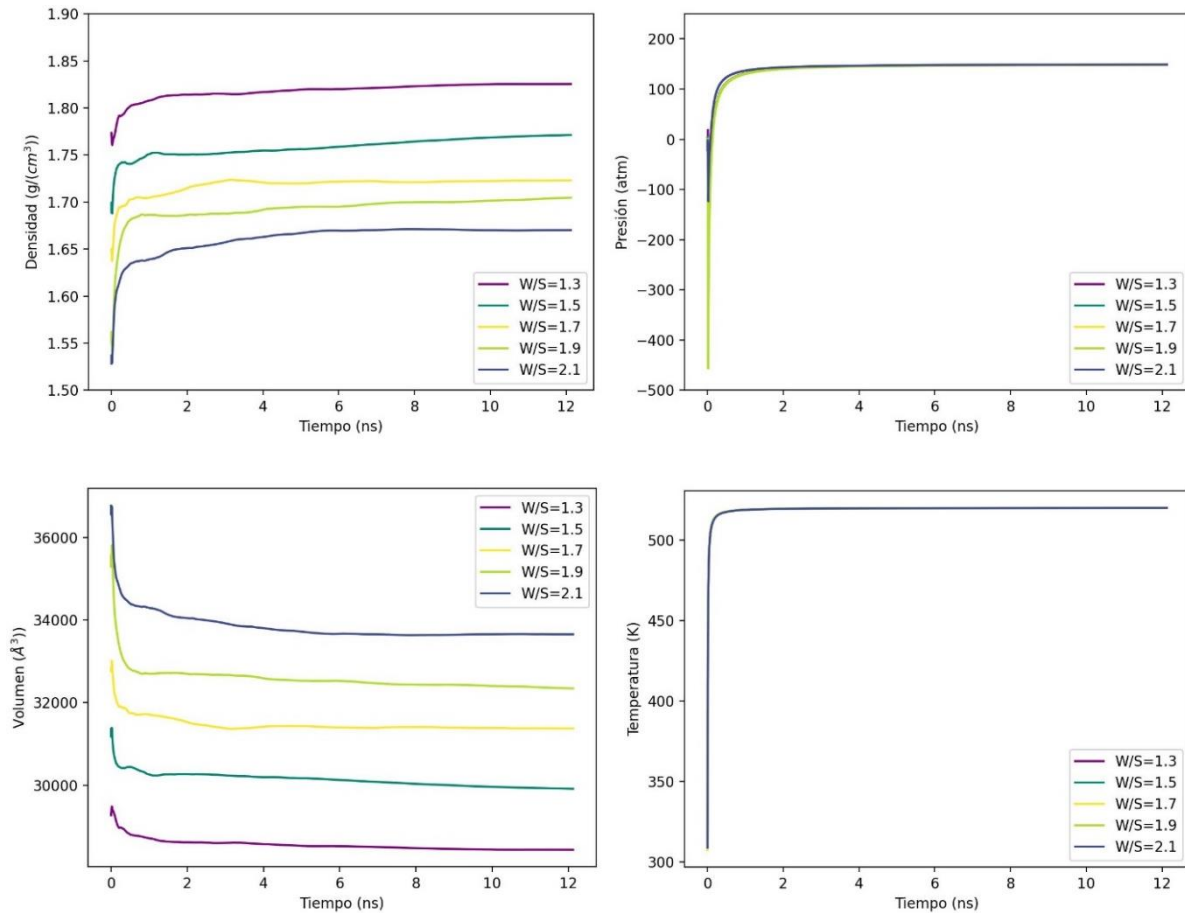
Figura 13. Evolución temporal de los perfiles de energía total del sistema del modelo TPCLAYFF con una relación C/S de 1.1



De manera análoga, se evidencia una estabilización en los últimos *ns* en los cambios de densidad, presión, volumen y temperatura de las estructuras simuladas, tal como se muestra en la Figura 14. La densidad y el volumen exhiben variaciones que dependen de la cantidad de moléculas de agua presentes en el sistema (relación W/S), mientras que la presión y la temperatura se mantienen constantes en los valores predefinidos en este caso para el modelo TPCLAYFF, es decir, 140 atm y 520 K, respectivamente. También se aprecia que los sistemas con mayores

densidades están asociados a una menor cantidad de moléculas de agua en el sistema y a volúmenes más reducidos.

Figura 14. Evolución temporal de los perfiles de a) densidad, b) presión, c) volumen y d) temperatura del modelo TPCLAYFF con una relación C/S de 1.1



Con el propósito de calcular un valor promedio de densidad para cada relación W/S, se llevó a cabo un ajuste empírico utilizando los pesos obtenidos del histograma de frecuencia de Richardson, presentado previamente. Este ajuste se realizó para cada uno de los valores de las relaciones C/S, los cuales fueron obtenidos después de las simulaciones y se detallan en la Tabla

7. El objetivo de este proceso fue establecer una correlación entre cada uno de los modelos C/S y un valor representativo en términos de densidad.

Tabla 7. Densidad de cada uno de los modelos con diferentes relaciones C/S y W/S, construidos bajo los campos de fuerza ClayFF y CSHFF a condiciones normales y condiciones HPHT

		Relación W/S										
		1.3	1.5	1.7	1.9	2.1	1.3	1.5	1.7	1.9	2.1	
Relación C/S		CSHFF					CLAYFF					
	1.1	1.97	2.10	2.08	2.09	2.06	1.84	1.76	1.73	1.62	1.64	
	1.2	2.14	2.10	2.09	2.04	2.01	1.72	1.79	1.64	1.61	1.61	
	1.3	2.12	2.09	2.08	2.03	2.01	1.65	1.61	1.59	1.49	1.47	
	1.4	1.94	1.95	1.94	1.95	1.94	1.66	1.54	1.48	1.46	1.44	
	1.5	2.13	2.09	2.05	2.02	1.97	1.59	1.56	1.52	1.63	1.45	
	1.6	2.03	2.02	2.01	1.98	1.97	1.62	1.55	1.57	1.53	1.44	
	1.7	2.01	2.04	2.00	1.94	1.95	1.62	1.56	1.55	1.54	1.51	
	1.8	2.01	1.97	1.96	1.97	1.95	1.57	1.53	1.48	1.48	1.48	
	1.9	1.92	1.80	1.87	1.86	1.92	1.71	1.58	1.50	1.52	1.45	
	2.0	1.96	1.98	1.98	1.94	1.94	1.55	1.55	1.48	1.42	1.47	
			TPCSHFF					TPCLAYFF				
	1.1	1.99	2.11	2.11	2.09	2.08	1.82	1.77	1.72	1.70	1.67	
	1.2	2.17	2.17	2.10	2.05	2.03	1.79	1.73	1.71	1.70	1.67	
	1.3	2.15	2.11	2.10	2.05	2.02	1.78	1.73	1.17	1.96	1.66	
	1.4	2.09	2.05	2.07	2.03	2.00	1.78	1.75	1.72	1.68	1.66	
	1.5	2.16	2.12	2.07	2.05	2.02	1.77	1.74	1.71	1.68	1.66	
	1.6	2.10	2.08	2.06	2.03	2.01	1.76	1.74	1.69	1.69	1.65	
	1.7	2.10	2.08	2.07	2.02	2.01	1.75	1.72	1.70	1.67	1.65	
	1.8	2.09	2.06	2.05	2.01	2.00	1.75	1.71	1.69	1.67	1.65	
1.9	1.96	1.85	1.93	1.91	1.97	1.74	1.71	1.69	1.67	1.65		
2.0	2.05	2.05	2.04	2.02	1.99	1.72	1.70	1.67	1.65	1.64		
		PTCSHFF					PTCLAYFF					
1.1	2.02	2.14	2.14	2.12	2.12	1.88	1.83	1.83	1.83	1.79		
1.2	2.20	2.16	2.14	2.09	2.06	1.90	1.86	1.83	1.82	1.79		
1.3	2.17	2.15	2.12	2.09	2.05	1.90	1.86	1.85	1.82	1.81		
1.4	2.05	2.04	2.07	2.07	2.03	1.90	1.87	1.85	1.82	1.82		
1.5	2.19	2.15	2.09	2.10	2.05	1.90	1.87	1.85	1.83	1.81		
1.6	2.12	2.09	2.08	2.05	2.04	1.88	1.88	1.84	1.83	1.81		
1.7	2.12	2.11	2.09	2.05	2.03	1.90	1.87	1.84	1.83	1.81		

1.8	2.09	2.08	2.06	2.05	2.04	1.89	1.86	1.84	1.82	1.81
1.9	1.99	1.89	1.98	1.96	2.02	1.89	1.87	1.85	1.82	1.81
2.0	2.06	2.06	2.05	2.03	2.01	1.88	1.86	1.84	1.82	1.80

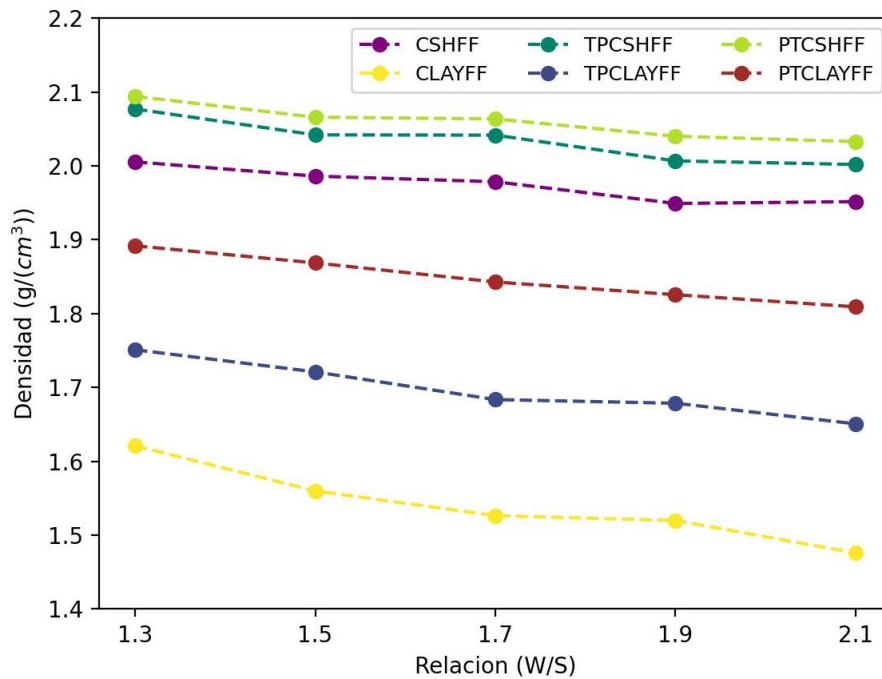
La Tabla 8 y Figura 15 revelan una tendencia a la disminución de la densidad promedio de los modelos a medida que la relación W/S aumenta. Esta disminución podría atribuirse a una mayor porosidad del sistema debido a un incremento en la cantidad de agua. Además, se observa que los resultados obtenidos mediante el uso del campo de fuerza CSHFF son superiores en comparación con los obtenidos mediante el campo de fuerza ClayFF. Según Hou (2020), la densidad total del gel C-S-H varía entre 1.6 y 2.1 gr/cm^3 , teniendo en cuenta su contenido de agua. Esto sugiere que ambos campos de fuerza proporcionan una representación precisa de la densidad del gel. Los resultados de densidad para los modelos CSHFF, TPCSHFF y PTCSHFF con diferentes relaciones W/S varían entre 1.83-1.91, 2.00-2.07 y 1.93-2.02, respectivamente. Por otro lado, los resultados de densidad de los modelos CLAYFF, TPCLAYFF y PTCLAYFF con diferentes relaciones W/S varían entre 1.47-1.61, 1.65-1.75 y 1.8-1.98, respectivamente.

Se resalta el aumento en la densidad de los modelos sometidos a condiciones geotérmicas durante las simulaciones, siendo los modelos PT los que alcanzan mayores densidades producto de las altas presiones a las cuales se somete. Los incrementos máximos de densidad con los modelos CSHFF son 3.5% y 5.2% con respecto a los modelos TPCSHFF y PTCSHFF, respectivamente, mientras los incrementos máximos de densidad con los modelos CLAYFF son 12.2% y 23.1% con respecto a los modelos TPCLAYFF y PTCLAYFF.

Tabla 8. Valores de densidad promedio de los diferentes modelos simulados con relaciones W/S variables y comparación porcentual de condiciones normales y geotérmicas.

Relación W/S	Modelos					
	CSHFF	CLAYFF	TPCSHFF	TPCLAYFF	PTCSHFF	PTCLAYFF
1.3	2.00	1.62	2.07(3.5)	1.75(8.0)	2.09(4.5)	1.89(16.7)
1.5	1.98	1.55	2.04(3.0)	1.72(11.0)	2.07(4.5)	1.86(20.0)
1.7	1.97	1.52	2.04(3.5)	1.68(10.5)	2.06(4.5)	1.84(21.1)
1.9	1.94	1.51	2.00(3.1)	1.67(10.6)	2.04(5.2)	1.83(21.2)
2.1	1.95	1.47	2.00(2.6)	1.65(12.2)	2.03(5.2)	1.81(23.1)

Figura 15. Densidad promedio de los diferentes modelos de gel C-S-H teniendo en cuenta la relación W/S



5.2 Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas del gel C-S-H son de particular interés para validar los modelos teóricos bajo condiciones normales simuladas mediante DM. Estas propiedades, como el módulo

de elasticidad o módulo de Young y la resistencia a la tensión, proporcionan información crucial sobre la capacidad del gel para resistir deformaciones y esfuerzos externos.

5.2.1 Propiedades elásticas

Las propiedades elásticas del cemento juegan un papel significativo en mantener la integridad del pozo. A continuación, se presentan los resultados de estas propiedades: módulo de Young (E), relación de Poisson (ν), módulo de Cizalla (G) y módulo Volumétrico (K), obtenidos de cada uno de los modelos, a través de mapas de calor, con el fin de tener una representación visual rápida y efectiva de la dispersión de los datos, así como gráficos de densidad de probabilidad (KDE) con el fin de observar la probabilidad de que la variable este dentro de un rango o intervalo de valores.

5.2.1.1 Módulo de Young

En la mayoría de las situaciones, especialmente cuando el revestimiento se expande debido al aumento de la presión o la temperatura, los cementos con módulos de Young bajos son la mejor solución para estar adecuadamente confinados por la roca y desempeñar su papel en la prevención de la formación de microanillos (Nelson & Guillot, 2006).

En las Figuras 16, 17 y 18 se muestran los diferentes módulos de Young obtenidos para los modelos simulados a condiciones normales, condiciones de media entalpía y condiciones de alta entalpía, respectivamente. Adicionalmente, cada una de las figuras muestra los resultados obtenidos utilizando los campos de fuerza CSHFF y ClayFF. Por otro lado, a través de las tablas 9 y 10 se puede ver los valores de módulo de Young promedio determinados bajo los diferentes campos de fuerza implementados, así como el porcentaje de variación entre el módulo obtenido a condiciones normales y cada una de las condiciones geotérmicas evaluadas.

Los datos obtenidos revelan una tendencia a la disminución del módulo de Young promedio de los modelos a medida que la relación W/S aumenta y como el módulo disminuye con el aumento de la relación C/S. Además, se observa que los resultados obtenidos mediante el uso del campo de fuerza CSHFF sobreestiman la constante elástica, mientras que los valores obtenidos mediante las simulaciones realizadas con el campo de fuerza ClayFF a condiciones normales concuerdan bien con pruebas experimentales y computacionales 59 – 68 GPa (Constantinides & Ulm, 2007; Hou et al., 2014; Hu et al., 2016; Pellenq et al., 2009)

Figura 16. Mapa de calor y KDE de los Módulos de Young para los modelos CSHFF y CLAYFF

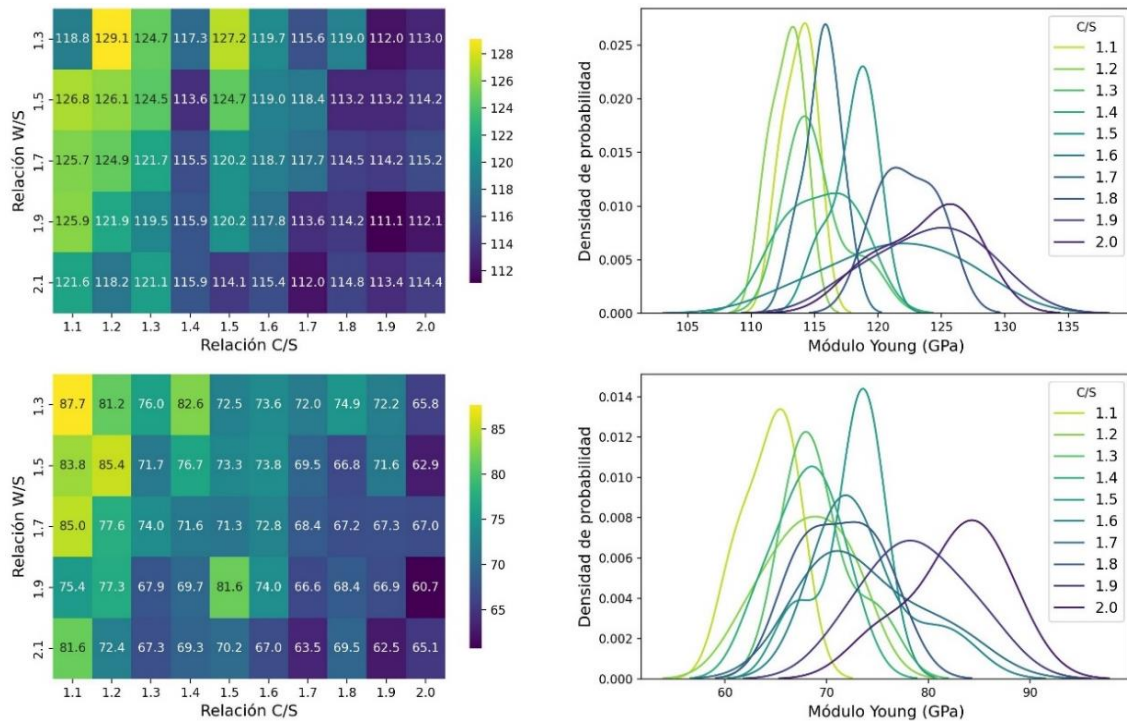


Figura 17. Mapa de calor y KDE de los Módulos de Young para los modelos PTCSHFF y PTCLAYFF.

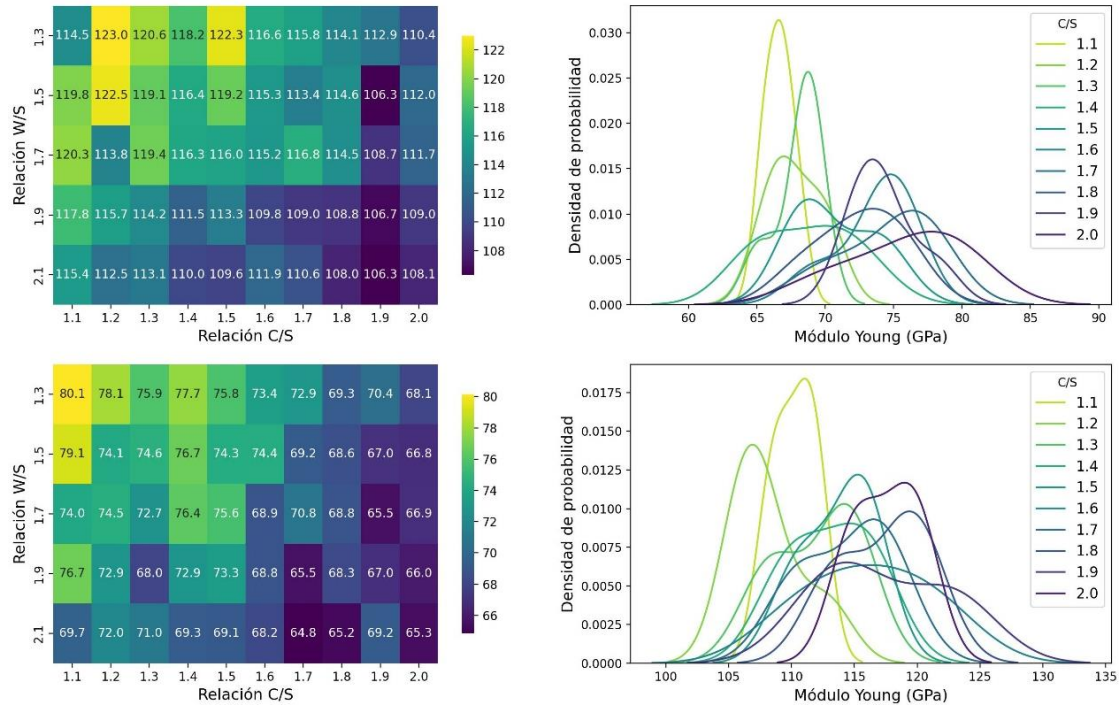
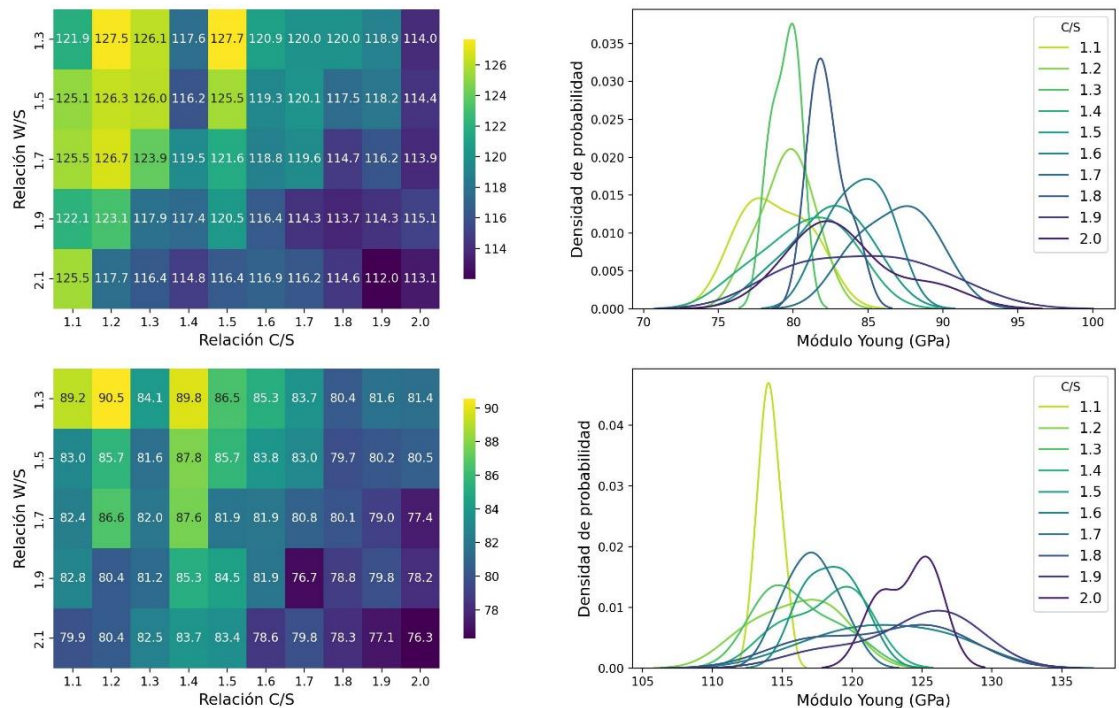


Figura 18. Mapa de calor y KDE de los Módulos de Young para los modelos TPCSHFF y TPCLAYFF.



Los resultados de módulo de Young en *GPa* para los modelos CSHFF, TPCSHFF y PTCSHFF con diferentes relaciones W/S varían entre 117.3-114.0, 120.2-115.2 y 115.4-113.4, respectivamente. Por otro lado, los resultados en *GPa* de los modelos CLAYFF, TPCLAYFF y PTCLAYFF con diferentes relaciones W/S varían entre 72.7-66.0, 83.3-79.0 y 72.0-66.8, respectivamente. Esto muestra cómo aumenta el módulo de Young del gel C-S-H sometido a altas presiones y cómo disminuye ligeramente al incrementar la temperatura, considerando presiones relativamente altas.

El incremento máximo del módulo con los modelos CSHFF es de 2.4% con respecto a los modelos PTCSHFF y una reducción máxima del módulo de 4.6% con respecto a los modelos TPCSHFF, mientras el incremento máximo del módulo con los modelos CLAYFF es de 19.8% con respecto a los modelos PTCLAYFF y una reducción máxima del módulo de 1.8% con respecto a los modelos TPCLAYFF.

Tabla 9. Valores promedio del Módulo de Young y porcentaje de variación entre los modelos simulados con campo de fuerza CSHFF.

W/S	CSHFF	PTCSHFF	TPCSHFF	% de Variación PT	% de Variación TP
1.3	117.3	120.2	115.4	2.4	1.6
1.5	117.1	119.3	113.4	1.9	3.1
1.7	116.9	118.0	114.4	0.9	2.1
1.9	114.7	115.4	109.4	0.6	4.6
2.1	114.0	115.2	109.5	1.1	3.9

Nota: en amarillo se resaltan los incrementos de la propiedad

Tabla 10. Valores promedio del Módulo de Young y porcentaje de variación entre los modelos simulados con campo de fuerza ClayFF

W/S	CLAYFF	PTCLAYFF	TPCLAYFF	% de Variación PT	% de Variación TP
1.3	72.7	83.3	72.0	14.6	0.9

1.5	70.2	82.2	70.1	17.2	0.0
1.7	69.2	80.6	69.6	16.4	0.5
1.9	69.0	79.5	67.7	15.2	1.8
2.1	66.0	79.0	66.8	19.8	1.3

Nota: en amarillo se resaltan los incrementos de la propiedad

5.2.1.2 Relación de Poisson

Cuando se aplica un esfuerzo en una dirección sobre un material, este se contraerá en esa dirección, pero se expandirá en direcciones laterales. Este efecto se mide con una constante llamada coeficiente o relación de Poisson, que compara la cantidad de deformación lateral con la deformación axial. Una relación de Poisson de 0.5 significa que el material es incompresible (como el caucho, por ejemplo). Los cementos convencionales tienen una relación de Poisson de aproximadamente 0.15 (Nelson & Guillot, 2006).

En las Figuras 19, 20 y 21 se muestran las diferentes relaciones de Poisson obtenidas para los modelos simulados a condiciones normales, condiciones de media entalpía y condiciones de alta entalpía, respectivamente. Adicionalmente, cada una de las figuras muestra los resultados obtenidos bajo los campos de fuerza CSHFF y ClayFF. Por otro lado, a través de las tablas 11 y 12 se puede ver los valores de relación de Poisson promedio determinadas bajo los diferentes campos de fuerza implementados, así como el porcentaje de variación entre la relación obtenida a condiciones normales y cada una de las condiciones geotérmicas evaluadas.

Los datos obtenidos revelan una tendencia al aumento de la relación de Poisson promedio de los modelos a medida que la relación W/S aumenta y una disminución de la relación con el incremento de la relación C/S. Según (Aili et al., 2016; Fu, Kamali-Bernard, et al., 2018; Yin et al., 2023), la relación de Poisson del gel C-S-H varía entre 0.15 y 0.3.

Figura 19. Mapa de calor y KDE de la Relación de Poisson para los modelos CSHFF y CLAYFF

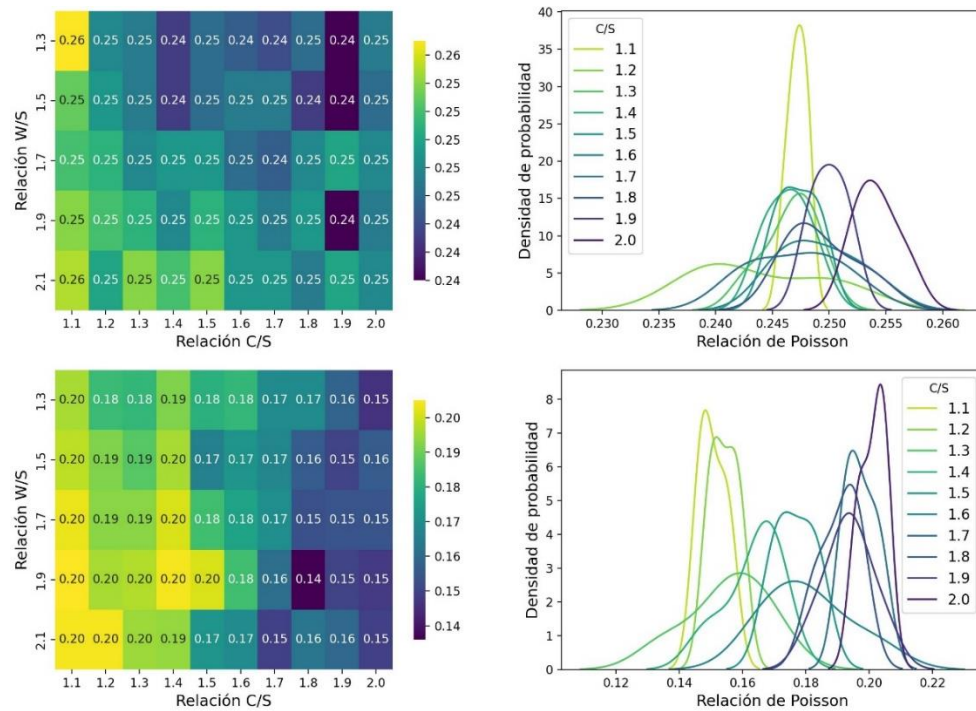


Figura 20. Mapa de calor y KDE de la Relación de Poisson para los modelos PTCSHFF y PTCLAYFF

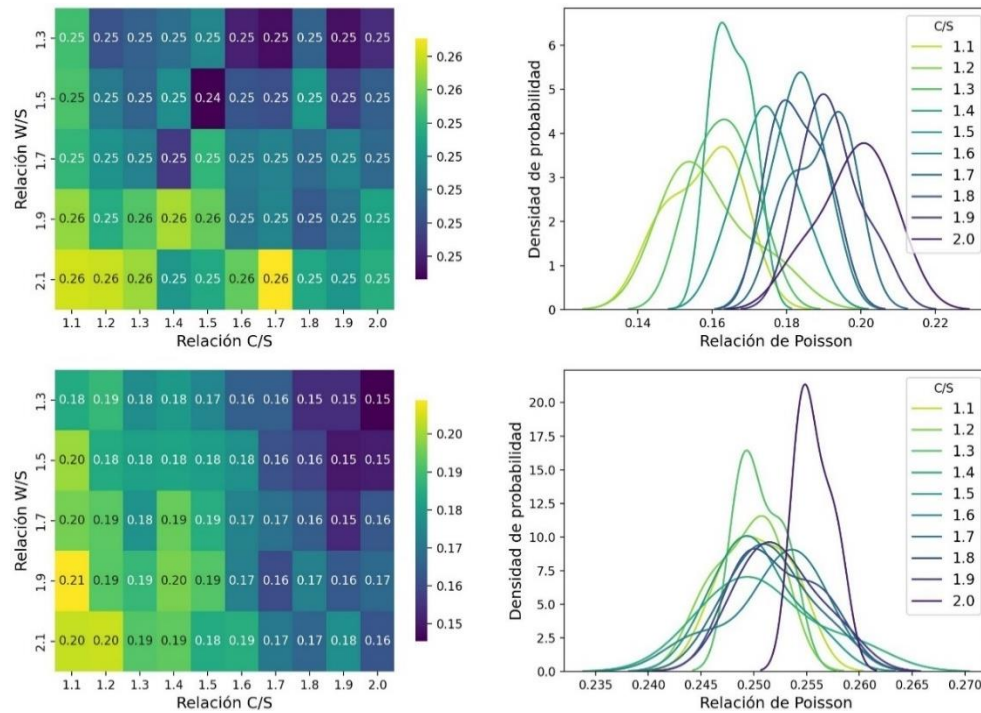
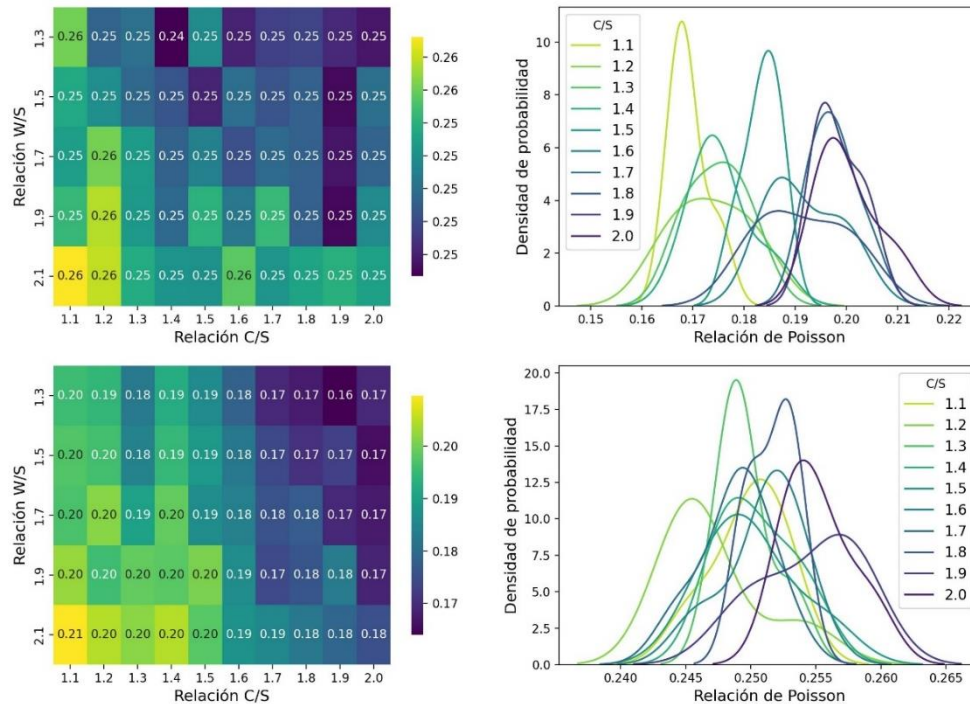


Figura 21. Mapa de calor y KDE de la Relación de Poisson para los modelos TPCSHFF y TPCLAYFF.



Los resultados de relación de Poisson para los modelos CSHFF, TPCSHFF y PTCSHFF con diferentes relaciones W/S varían entre 0.25-0.24, 0.25 y 0.26-0.25, respectivamente. Por otro lado, los resultados de los modelos CLAYFF, TPCLAYFF y PTCLAYFF con diferentes relaciones W/S varían entre 0.17-0.16, 0.19-0.17 y 0.18-0.16, respectivamente. Esto muestra cómo aumenta ligeramente la relación de Poisson del gel C-S-H sometido a condiciones geotérmicas.

Tabla 11. Valores promedio de la Relación de Poisson y porcentaje de variación entre los modelos simulados con campo de fuerza CSHFF

W/S	CSHFF	PTCSHFF	TPCSHFF	% de Variación PT	% de Variación TP
1.3	0.24	0.25	0.25	4.17	4.17
1.5	0.25	0.25	0.25	0.00	0.00
1.7	0.25	0.25	0.25	0.00	0.00

1.9	0.25	0.25	0.25	0.00	0.00
2.1	0.25	0.25	0.26	0.00	4.00

Tabla 12. Valores promedio de la Relación de Poisson y porcentaje de variación entre los modelos simulados con campo de fuerza ClayFF.

W/S	CLAYFF	PTCLAYFF	TPCLAYFF	% de Variación PT	% de Variación TP
1.3	0.17	0.17	0.16	0.00	5.88
1.5	0.16	0.18	0.16	12.50	0.00
1.7	0.17	0.18	0.17	5.88	0.00
1.9	0.16	0.18	0.17	12.50	6.25
2.1	0.16	0.19	0.18	18.75	12.50

5.2.1.3 Módulo de Cizalla

El módulo de cizalla, que indica la resistencia de un material a los esfuerzos de corte, es un factor crucial para considerar en el diseño o elección del cemento para un pozo. Los cementos con módulos de cizalla más bajos, es decir, más blandos, pueden ser beneficiosos en situaciones donde la reactivación de fallas por corte representa un desafío. Esto se debe a que los cementos blandos tienen una mayor capacidad de deformación, lo que les permite absorber mejor los esfuerzos y reducir así la carga sobre el revestimiento del pozo (Nelson & Guillot, 2006).

En las Figuras 22, 23 y 24 se muestran los diferentes módulos de cizalla obtenidos para los modelos simulados a condiciones normales, condiciones de media entalpía y condiciones de alta entalpía, respectivamente. Adicionalmente, cada una de las figuras muestra los resultados obtenidos bajo los campos de fuerza CSHFF y ClayFF. Por otro lado, a través de las tablas 13 y 14 se puede ver los valores de módulo de cizalla promedio, determinados bajo los diferentes campos de fuerza implementados, así como el porcentaje de variación entre el módulo obtenido a condiciones normales y cada una de las condiciones geotérmicas evaluadas.

Los datos obtenidos revelan una tendencia a la disminución del módulo de cizalla promedio de los modelos a medida que la relación W/S aumenta, además se evidencia como disminuye el módulo con el incremento de la relación C/S. Por otro lado, se observa que los resultados obtenidos mediante el uso del campo de fuerza CSHFF sobreestiman la constante elástica. Según Hou (2020), (Fu, Bernard, et al., 2018; P. Wang et al., 2024) el módulo de cizalla del gel C-S-H varía entre 26 y 33 *GPa*, por lo que se puede decir que los valores obtenidos a través de las simulaciones con campo de fuerza ClayFF se ajustan a los datos reportados en la literatura.

Figura 22. Mapa de calor y KDE del Módulo de Cizalla para los modelos CSHFF y CLAYFF.

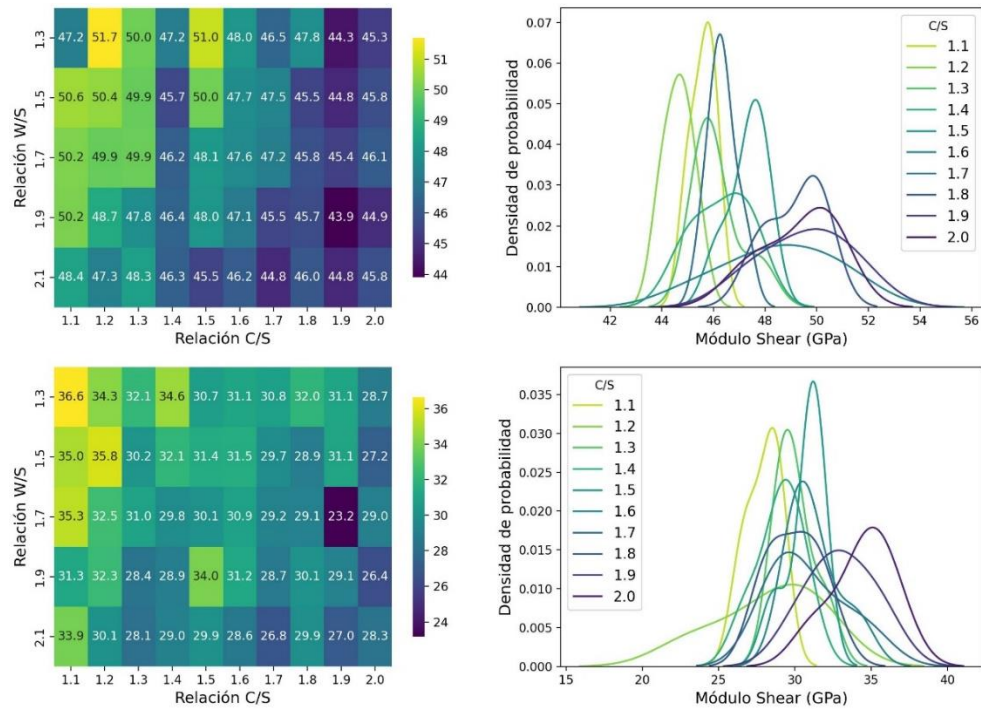


Figura 23. Mapa de calor y KDE del Módulo de Cizalla para los modelos PTCSHFF y PTCLAYFF

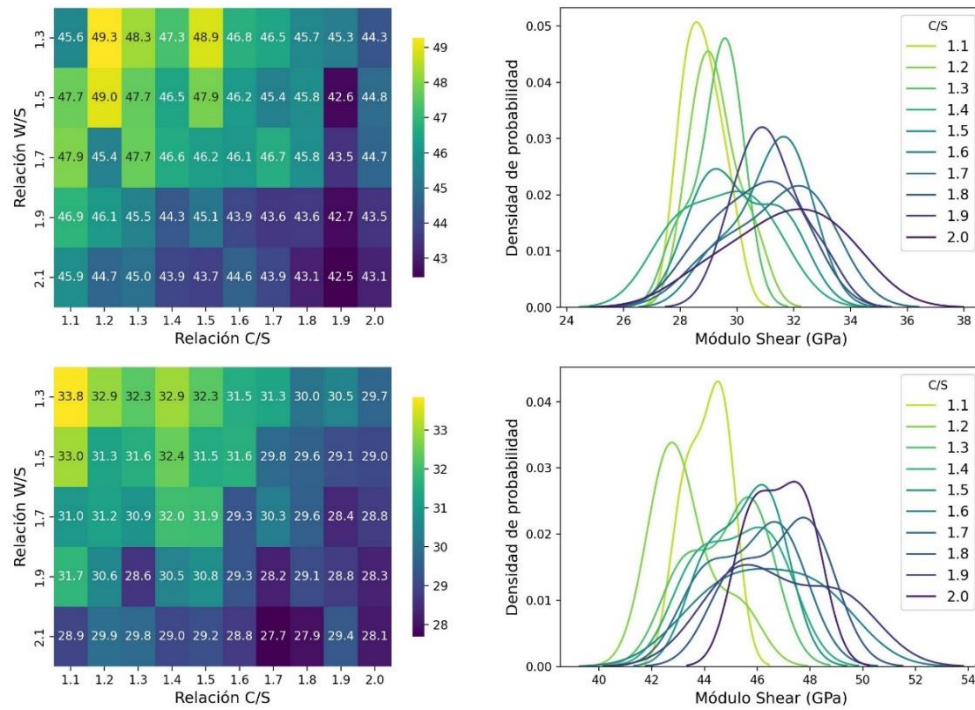
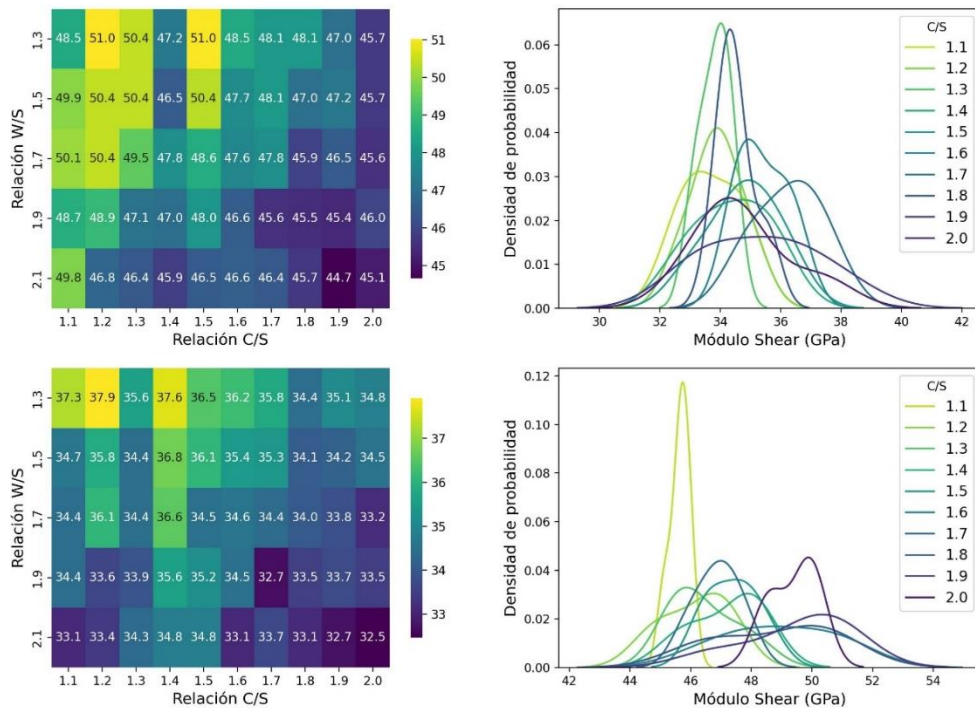


Figura 24. Mapa de calor y KDE del Módulo de Cizalla para los modelos TPCSHFF y TPCLAYFF



Los resultados de módulo de cizalla en GPa para los modelos CSHFF, TPCSHFF y PTCSHFF con diferentes relaciones W/S varían entre 47.0-45.5, 48.1-46.0 y 46.3-43.6, respectivamente. Por otro lado, los resultados de los modelos CLAYFF, TPCLAYFF y PTCLAYFF con diferentes relaciones W/S varían entre 31.1-28.2, 35.5-33.3 y 31.0-28.4, respectivamente. Esto muestra cómo aumenta el módulo de cizalla del gel C-S-H sometido a altas presiones y cómo disminuye ligeramente al incrementar la temperatura, considerando presiones relativamente altas.

El incremento máximo del módulo con los modelos CSHFF es de 2.3% con respecto a los modelos PTCSHFF y una reducción máxima del módulo de 4.6% con respecto a los modelos TPCSHFF, mientras el incremento máximo del módulo con los modelos CLAYFF es de 19.3% con respecto a los modelos PTCLAYFF y una reducción máxima del módulo de 2.3% con respecto a los modelos TPCLAYFF.

Tabla 13. Valores promedio del Módulo de Cizalla y porcentaje de variación entre los modelos simulados con campo de fuerza CSHFF

W/S	CSHFF	CSHFFPT	CSHFFTP	% de Variación PT	% de Variación TP
1.3	47.0	48.1	46.3	2.3	1.5
1.5	46.9	47.7	45.4	1.9	3.1
1.7	46.8	47.2	45.7	0.8	2.3
1.9	45.8	46.0	43.7	0.5	4.6
2.1	45.5	46.0	43.6	1.0	4.2

Nota: en amarillo se resaltan los incrementos de la propiedad

Tabla 14. Valores promedio del Módulo de Cizalla y porcentaje de variación entre los modelos simulados con campo de fuerza ClayFF

W/S	CLAYFF	CLAYFFPT	CLAYFFTP	% de Variación PT	% de Variación TP
1.3	31.1	35.5	31.0	14.4	0.2

1.5	30.1	35.0	30.1	16.0	0.0
1.7	28.7	34.2	29.8	19.3	3.8
1.9	29.6	33.7	29.0	13.6	2.3
2.1	28.2	33.3	28.4	18.4	0.9

Nota: en amarillo se resaltan los incrementos de la propiedad

5.2.1.4 Módulo Volumétrico

El módulo volumétrico de elasticidad, también conocido como módulo de incompresibilidad, mide la resistencia a la compresión uniforme y se define como la relación entre el esfuerzo hidrostático y la deformación volumétrica en una prueba de compresión hidrostática (Carrillo, s. f.). En las Figuras 25, 26 y 27 se muestran los diferentes módulos volumétricos obtenidos para los modelos simulados a condiciones normales, condiciones de media entalpía y condiciones de alta entalpía, respectivamente. Adicionalmente, cada una de las figuras muestra los resultados obtenidos bajo los campos de fuerza CSHFF y ClayFF. Por otro lado, a través de las tablas 15 y 16 se puede ver los valores de módulo volumétrico promedio, determinados bajo los diferentes campos de fuerza implementados, así como el porcentaje de variación entre el módulo obtenido a condiciones normales y cada una de las condiciones geotérmicas evaluadas.

Los datos obtenidos revelan una tendencia a la disminución del módulo volumétrico promedio de los modelos a medida que la relación W/S aumenta y como disminuye el módulo con el incremento de la relación C/S. Además, se observa que los resultados obtenidos mediante el uso del campo de fuerza CSHFF sobreestiman la constante elástica. Según (Fu, Kamali-Bernard, et al., 2018; Laugesen, 2005; Speziale et al., 2008), el módulo volumétrico del gel C-S-H varía entre 31 y 53 *GPa*.

Figura 25. Mapa de calor y KDE del Módulo Volumétrico para los modelos CSHFF y CLAYFF.

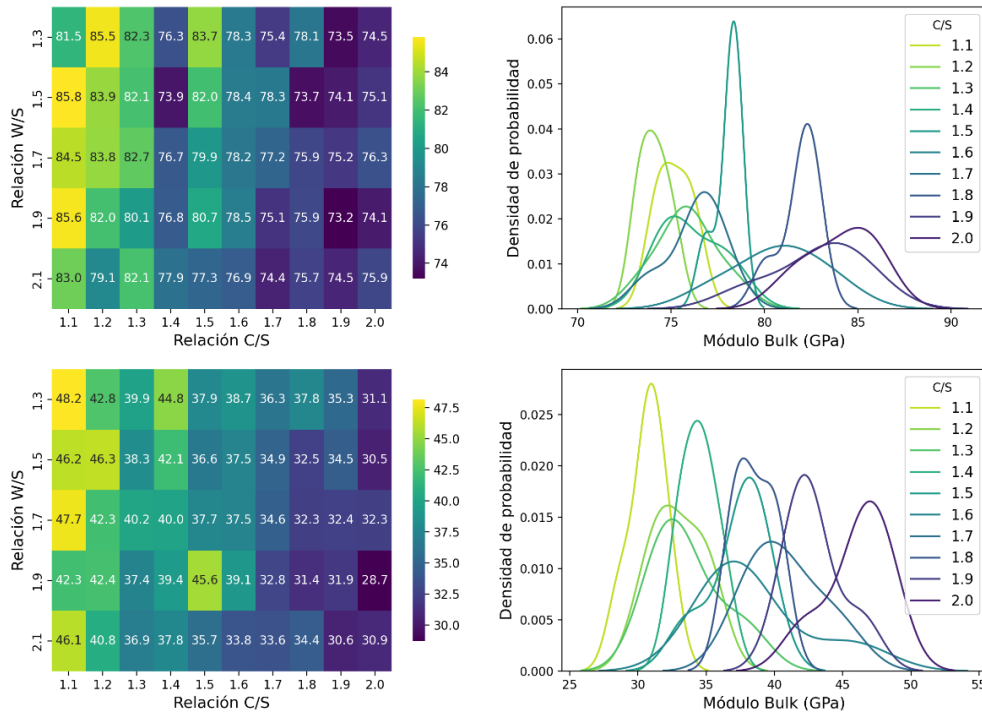


Figura 26. Mapa de calor y KDE del Módulo Volumétrico para los modelos PTCSHFF y PTCLAYFF

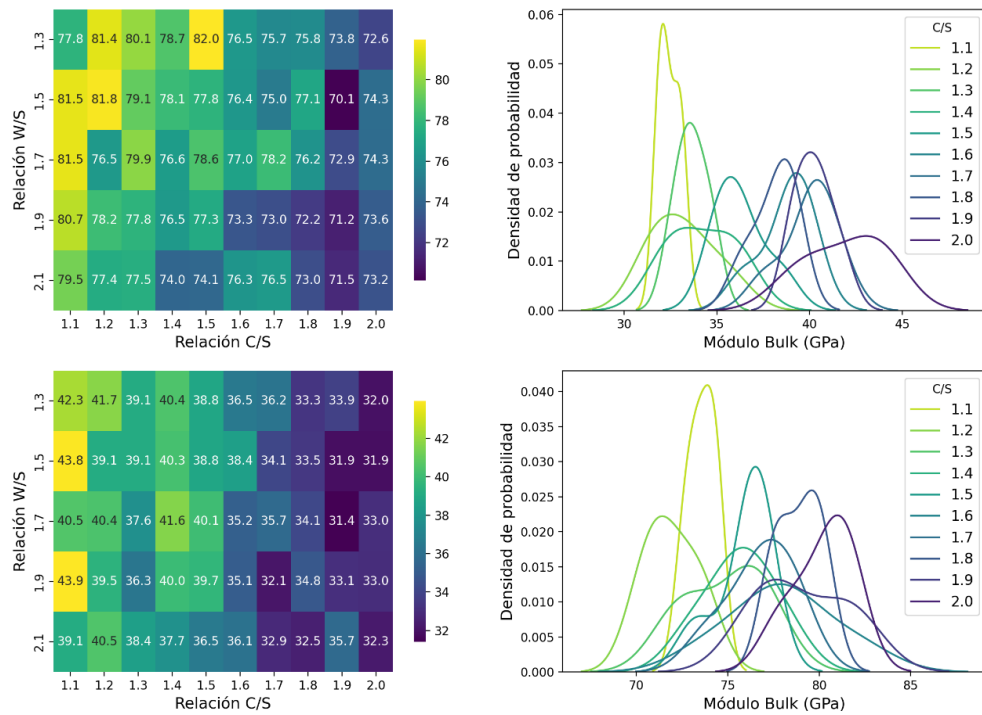
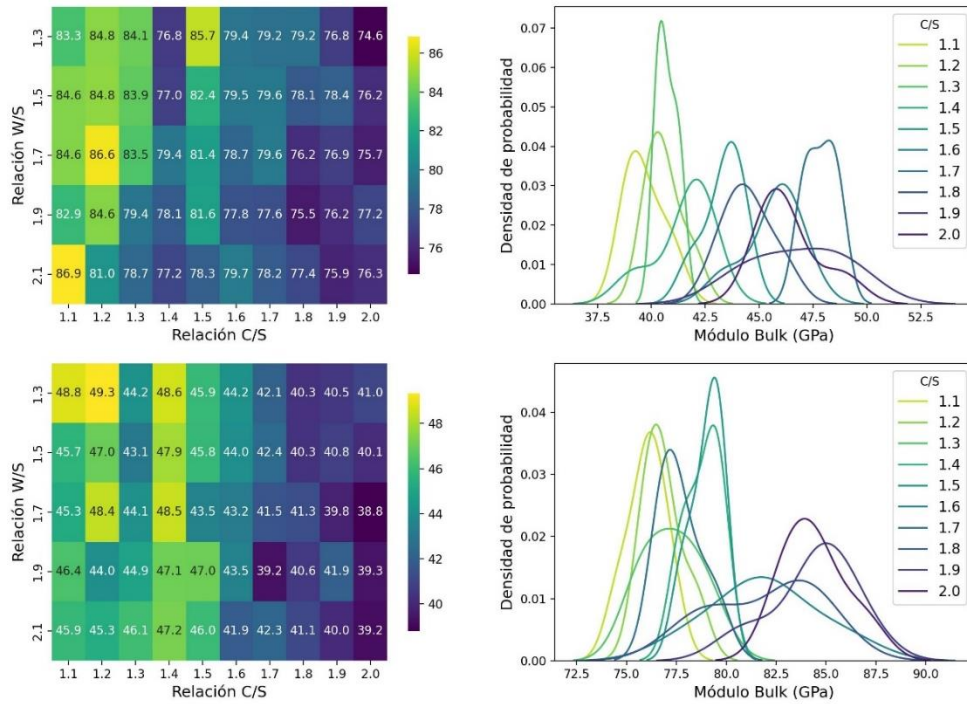


Figura 27. Mapa de calor y KDE del Módulo Volumétrico para los modelos TPCSHFF y TPCLAYFF



Los resultados de módulo volumétrico en *GPa* para los modelos CSHFF, TPCSHFF y PTCSHFF con diferentes relaciones W/S varían entre 77.2-75.7, 79.2-77.5 y 76.5-74.6, respectivamente. Por otro lado, los resultados de los modelos CLAYFF, TPCLAYFF y TCLAYFF con diferentes relaciones W/S varían entre 36.8-33.5, 42.4-41.5 y 35.5-34.3, respectivamente. Esto muestra cómo aumenta el módulo volumétrico del gel C-S-H sometido a altas presiones y cómo disminuye ligeramente al incrementar la temperatura, considerando presiones relativamente altas.

El incremento máximo del módulo con los modelos CSHFF es de 2.8% con respecto a los modelos PTCSHFF y una reducción máxima del módulo de 3.7% con respecto a los modelos TPCSHFF, mientras el incremento máximo del módulo con los modelos CLAYFF es de 25.0%

con respecto a los modelos PTCLAYFF y una reducción máxima del módulo de 3.6% con respecto a los modelos TPCLAYFF.

Tabla 15. Valores promedio del Módulo Volumétrico y porcentaje de variación entre los modelos simulados con campo de fuerza CSHFF

W/S	CSHFF	CSHFFPT	CSHFFTP	% de Variación PT	% de Variación TP
1.3	76.9	79.1	76.0	2.8	1.2
1.5	77.0	79.2	75.2	2.8	2.3
1.7	77.2	78.4	76.5	1.6	0.9
1.9	76.1	77.5	73.3	1.9	3.7
2.1	75.7	77.9	74.6	2.8	1.5

Nota: en amarillo se resaltan los incrementos de la propiedad

Tabla 16. Valores promedio del Módulo Volumétrico y porcentaje de variación entre los modelos simulados con campo de fuerza ClayFF

W/S	CLAYFF	CLAYFFPT	CLAYFFTP	% de Variación PT	% de Variación TP
1.3	36.8	42.4	35.5	15.2	3.6
1.5	35.0	42.3	34.8	21.0	0.4
1.7	34.8	41.7	35.0	19.9	0.7
1.9	34.4	41.5	34.3	20.7	0.4
2.1	33.5	41.9	34.3	25.0	2.4

Nota: en amarillo se resaltan los incrementos de la propiedad

5.2.2 Resistencia tensil

La resistencia a la ruptura de un material en tensión es la resistencia a la tracción, esta propiedad es crucial, ya que los mejores cementos serán aquellos que puedan resistir las deformaciones más extremas y los mayores esfuerzos. Por lo tanto, los materiales a base de cemento óptimos presentarían bajos módulos de Young y altas resistencias a la tracción (Nelson & Guillot, 2006).

En las tablas 17 y 18, se muestran los valores de resistencia tensil obtenidos en las direcciones x, y y z, de cada uno de los modelos simulados, siendo los modelos simulados bajo el campo de fuerza CSHFF mayores que los obtenidos utilizando el campo de fuerza ClayFF, mostrando el mismo comportamiento de sobreestimación de la propiedad mecánica que el observado durante la evaluación de las propiedades elásticas. Según los estudios de (Fu, Bernard, et al., 2018; Hou, 2020; P. Wang et al., 2024), la resistencia tensil puede variar en un rango entre 3.9 y 6.6 *GPa*, Además, los resultados indican una mayor resistencia en la dirección y y una menor resistencia en la dirección z, lo cual es consistente con los hallazgos obtenidos en el presente estudio utilizando el campo de fuerza ClayFF.

Tabla 17. *Valores de Resistencia tensil en GPa en x, y y z con campo de fuerza CSHFF*

C/S									
1.1									
	CSHFF			PTCSHFF			TPCSHFF		
W/S	x	y	z	x	y	z	x	y	z
1.3	7.7	8.5	8.6	7.4	8.6	8.6	7.2	8.1	7.5
1.5	8.1	8.7	9.4	7.7	8.1	8.6	6.8	7.9	7.9
1.7	8.2	8.9	8.5	7.3	8.0	8.0	7.0	7.7	7.4
1.9	8.2	8.3	8.7	7.1	7.5	7.2	6.9	7.3	6.8
2.1	8.0	8.1	8.1	7.1	7.6	7.7	6.1	7.0	7.1
1.2									
	CSHFF			PTCSHFF			TPCSHFF		
W/S	x	y	z	x	y	z	x	y	z
1.3	8.1	8.6	9.2	8.5	8.1	8.1	7.7	7.8	7.8
1.5	8.0	8.3	8.8	8.1	7.9	7.8	7.3	7.8	7.6
1.7	8.4	8.1	8.6	7.3	7.8	7.8	6.5	7.7	7.4
1.9	7.9	7.8	8.7	7.5	7.2	7.7	6.5	6.5	7.0
2.1	7.3	7.5	8.3	6.8	6.8	7.6	6.4	6.5	6.7
1.3									
	CSHFF			PTCSHFF			TPCSHFF		
W/S	x	y	z	x	y	z	x	y	z

1.3	8.3	8.4	9.1	8.3	8.4	8.7	7.7	8.1	7.4
1.5	8.0	8.7	8.7	7.7	7.7	8.4	7.4	7.3	8.0
1.7	8.5	7.7	8.4	7.3	7.4	8.2	7.4	7.3	7.7
1.9	7.4	7.6	9.0	7.3	7.2	8.1	6.6	6.9	7.1
2.1	7.8	7.7	8.7	7.1	7.1	8.2	6.8	6.7	7.2

1.4

	CSHFF			PTCSHFF			TPCSHFF		
W/S	x	y	z	x	y	z	x	y	z
1.3	7.4	7.4	9.0	7.3	7.5	8.3	7.5	7.5	7.9
1.5	7.4	7.4	8.7	7.5	7.2	8.2	6.3	7.4	8.4
1.7	7.6	7.6	8.5	7.1	7.2	8.4	7.0	7.1	7.8
1.9	7.4	7.5	8.1	7.8	8.0	7.8	6.6	7.1	7.0
2.1	7.4	7.4	8.7	6.8	6.6	8.0	6.7	7.2	7.2

1.5

	CSHFF			PTCSHFF			TPCSHFF		
W/S	x	y	z	x	y	z	x	y	z
1.3	8.3	8.9	8.6	8.5	8.6	8.3	8.0	7.4	7.8
1.5	7.7	8.8	9.2	6.8	8.2	9.0	7.5	7.4	8.5
1.7	7.7	8.0	9.1	7.3	6.8	8.3	6.9	6.4	7.9
1.9	8.0	7.6	8.3	7.4	7.0	8.3	7.0	6.4	7.9
2.1	7.4	7.9	8.1	7.1	6.9	7.9	6.5	6.4	7.4

1.6

	CSHFF			PTCSHFF			TPCSHFF		
W/S	x	y	z	x	y	z	x	y	z
1.3	8.1	8.5	9.2	7.7	8.1	9.3	7.4	7.7	8.5
1.5	7.8	8.1	8.5	7.9	7.6	7.9	7.4	7.7	7.7
1.7	8.1	7.9	8.5	7.6	7.1	8.3	7.3	7.6	7.7
1.9	7.7	7.4	8.4	6.9	7.2	8.1	6.7	7.2	7.9
2.1	7.4	8.1	8.3	7.3	7.2	7.4	6.6	6.1	7.5

1.7

	CSHFF			PTCSHFF			TPCSHFF		
W/S	x	y	z	x	y	z	x	y	z
1.3	7.7	7.8	9.4	7.5	7.5	8.8	7.5	7.6	8.9
1.5	7.5	8.0	8.5	8.0	7.3	8.4	7.5	7.1	7.9
1.7	7.7	7.7	8.7	7.5	6.7	8.3	8.1	6.8	7.9
1.9	7.3	7.8	8.8	7.6	6.5	8.6	6.8	7.1	8.1
2.1	7.5	7.6	8.3	6.9	7.2	7.9	6.9	6.7	7.8

1.8

	CSHFF			PTCSHFF			TPCSHFF		
--	-------	--	--	---------	--	--	---------	--	--

W/S	x	y	z	x	y	z	x	y	z
1.3	7.5	7.6	9.5	7.6	7.9	9.3	7.8	7.7	9.0
1.5	8.8	7.4	8.7	7.6	7.5	8.7	7.4	7.7	8.3
1.7	7.4	7.4	9.1	7.0	7.8	9.2	7.4	6.8	9.3
1.9	7.5	7.9	9.1	7.5	7.4	8.2	6.8	7.3	8.9
2.1	8.2	7.2	9.1	7.5	7.2	8.6	7.2	7.1	8.1
1.9									
	CSHFF			PTCSHFF			TPCSHFF		
W/S	x	y	z	x	y	z	x	y	z
1.3	4.7	5.2	6.1	5.7	6.0	7.0	8.1	8.1	8.8
1.5	4.4	4.9	5.7	4.8	5.3	6.0	7.3	7.4	8.4
1.7	4.4	4.7	5.1	5.1	5.2	6.4	7.5	7.4	8.5
1.9	4.2	6.9	8.0	5.3	5.3	6.3	6.9	7.4	8.1
2.1	7.0	8.2	9.1	7.4	7.6	8.2	6.7	7.7	7.4
2.0									
	CSHFF			PTCSHFF			TPCSHFF		
W/S	x	y	z	x	y	z	x	y	z
1.3	7.9	8.1	9.1	8.0	7.8	9.1	7.7	7.0	8.9
1.5	8.0	8.2	9.2	7.5	8.0	9.2	7.8	8.0	8.9
1.7	8.3	7.8	9.1	7.5	8.4	8.6	7.3	8.0	8.4
1.9	7.8	7.2	8.8	7.0	7.8	9.1	7.0	7.8	8.7
2.1	7.9	3.7	3.7	7.5	7.2	8.3	7.2	7.2	7.6

Tabla 18. Valores de resistencia tensil en GPa en x, y y z con campo de fuerza ClayFF

C/S									
1.1									
	CLAYFF			PTCLAYFF			TPCLAYFF		
W/S	x	y	z	x	y	z	x	y	z
1.3	4.9	5.7	4.4	4.3	5.6	4.1	4.0	5.0	3.2
1.5	4.8	5.4	4.3	4.2	4.8	3.4	3.7	4.4	3.2
1.7	4.8	5.6	4.3	4.1	4.9	3.5	3.4	4.3	3.3
1.9	4.3	4.9	3.9	4.0	4.9	3.6	3.6	3.9	3.0
2.1	4.5	5.3	4.3	3.8	4.3	3.3	3.4	4.1	2.8
1.2									
	CLAYFF			PTCLAYFF			TPCLAYFF		
W/S	x	y	z	x	y	z	x	y	z
1.3	4.4	5.2	4.1	4.3	5.3	3.8	3.9	4.4	3.0

1.5	4.6	5.7	4.1	3.9	5.1	3.6	3.4	4.3	3.1
1.7	4.1	4.9	3.9	3.8	4.7	3.5	3.6	4.3	3.4
1.9	4.4	5.1	4.0	3.9	4.7	3.8	3.5	3.9	3.2
2.1	4.2	4.5	3.8	3.9	4.3	3.4	3.6	3.9	2.9

1.3

	CLAYFF			PTCLAYFF			TPCLAYFF		
W/S	x	y	z	x	y	z	x	y	z
1.3	4.5	4.3	3.4	4.5	4.4	3.5	3.9	4.1	3.2
1.5	4.1	4.5	3.5	4.2	4.6	3.6	4.0	4.0	3.1
1.7	4.2	4.4	3.8	3.8	4.2	3.7	3.7	3.9	2.8
1.9	3.7	4.1	3.4	3.6	4.1	3.7	3.3	3.5	3.1
2.1	3.8	4.3	3.5	3.8	4.4	3.7	3.3	3.6	2.8

1.4

	CLAYFF			PTCLAYFF			TPCLAYFF		
W/S	x	y	z	x	y	z	x	y	z
1.3	4.5	4.6	3.8	4.4	4.4	3.7	3.8	3.9	3.3
1.5	4.1	4.1	3.7	4.3	4.2	4.1	3.7	3.6	3.3
1.7	3.7	4.0	3.4	4.3	4.3	3.8	3.5	3.6	3.4
1.9	3.6	3.9	3.4	4.0	3.9	3.7	3.4	3.3	3.2
2.1	4.0	3.9	3.3	3.9	3.7	3.2	3.0	3.4	2.7

1.5

	CLAYFF			PTCLAYFF			TPCLAYFF		
W/S	x	y	z	x	y	z	x	y	z
1.3	3.8	4.1	3.1	3.7	4.2	3.7	3.3	3.5	3.1
1.5	3.8	4.0	3.5	4.1	3.9	3.7	3.3	3.3	3.1
1.7	3.5	3.9	3.3	3.8	4.0	3.5	3.2	3.3	3.0
1.9	4.4	4.2	4.2	3.6	3.8	3.6	3.3	3.2	2.9
2.1	3.7	3.9	3.5	3.4	4.1	3.6	3.0	3.1	2.8

1.6

	CLAYFF			PTCLAYFF			TPCLAYFF		
W/S	x	y	z	x	y	z	x	y	z
1.3	3.6	4.1	3.6	4.0	4.2	3.6	3.6	3.3	3.1
1.5	3.6	3.7	3.3	3.6	3.8	3.7	3.3	3.6	2.9
1.7	3.5	3.8	3.3	3.5	3.9	3.4	2.8	3.2	2.9
1.9	3.6	3.9	3.7	3.5	3.7	3.2	3.0	3.3	2.6
2.1	3.4	3.8	3.1	3.4	3.8	3.4	3.2	3.0	2.8

1.7

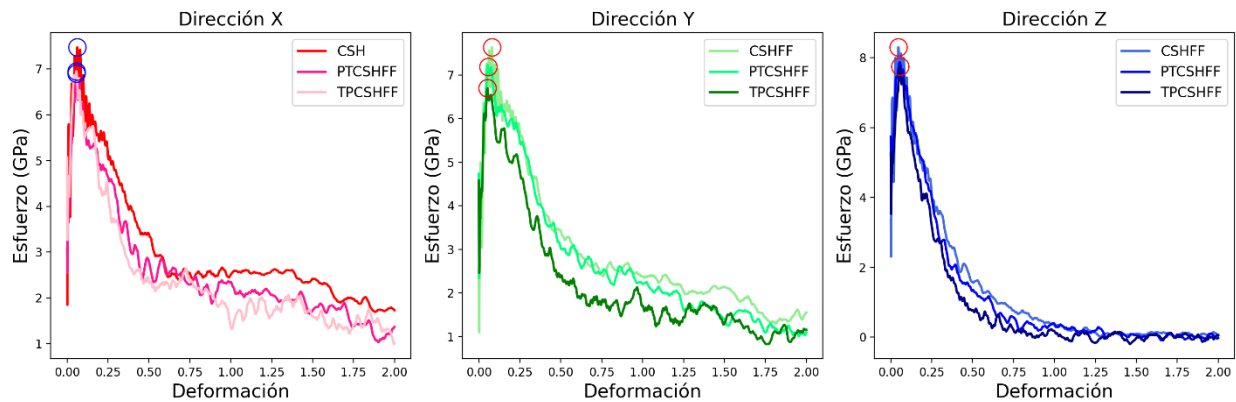
	CLAYFF			PTCLAYFF			TPCLAYFF		
W/S	x	y	z	x	y	z	x	y	z

1.3	4.2	4.2	3.7	3.7	3.7	3.4	3.1	3.1	3.1
1.5	3.7	3.5	3.3	3.9	3.8	3.2	2.8	3.1	2.9
1.7	3.6	3.7	3.4	3.9	3.2	3.1	3.0	3.2	2.8
1.9	3.7	3.8	3.5	3.6	3.6	3.4	2.8	3.0	2.6
2.1	3.5	3.4	3.0	3.1	3.7	3.3	2.8	2.9	2.5
1.8									
CLAYFF			PTCLAYFF				TPCLAYFF		
W/S	x	y	z	x	y	z	x	y	z
1.3	3.7	3.6	3.1	3.7	3.8	3.4	3.1	3.1	2.8
1.5	3.4	3.7	2.7	3.5	3.6	3.3	3.0	3.0	2.9
1.7	3.6	3.5	3.1	3.5	3.5	3.1	2.9	3.0	2.8
1.9	4.4	4.1	4.1	3.7	3.5	3.3	2.9	2.9	2.7
2.1	3.4	3.8	3.3	3.4	3.7	3.1	2.7	3.0	2.7
1.9									
CLAYFF			PTCLAYFF				TPCLAYFF		
W/S	x	y	z	x	y	z	x	y	z
1.3	3.9	4.1	3.8	3.7	3.5	3.4	2.9	3.3	2.8
1.5	3.6	3.6	3.3	3.3	3.4	3.5	3.1	2.8	2.9
1.7	3.6	3.2	3.2	3.3	3.7	3.1	3.0	2.7	2.4
1.9	3.3	3.8	3.2	3.4	3.3	3.1	2.8	3.1	2.7
2.1	3.0	3.3	2.9	3.1	3.5	3.4	2.9	2.6	2.7
2.0									
CLAYFF			PTCLAYFF				TPCLAYFF		
W/S	x	y	z	x	y	z	x	y	z
1.3	2.9	3.3	3.0	3.7	3.3	3.3	2.8	3.1	2.8
1.5	3.0	3.0	2.7	3.2	3.1	3.1	2.7	2.6	2.6
1.7	3.2	3.4	3.0	3.1	2.9	3.3	2.9	2.6	2.7
1.9	2.8	3.2	2.8	3.2	3.1	3.1	2.6	2.7	2.6
2.1	3.3	3.2	3.2	3.2	0.2	3.1	2.7	2.6	2.5

Como se ve en las Figuras 28 y 29, la resistencia del material se reduce en menor medida bajo condiciones de media entalpía (PT) y en mayor medida bajo condiciones de alta entalpía (TP) en comparación con la resistencia obtenida bajo condiciones normales. Sin embargo, el comportamiento del material después de alcanzar el pico de resistencia máxima es muy similar en

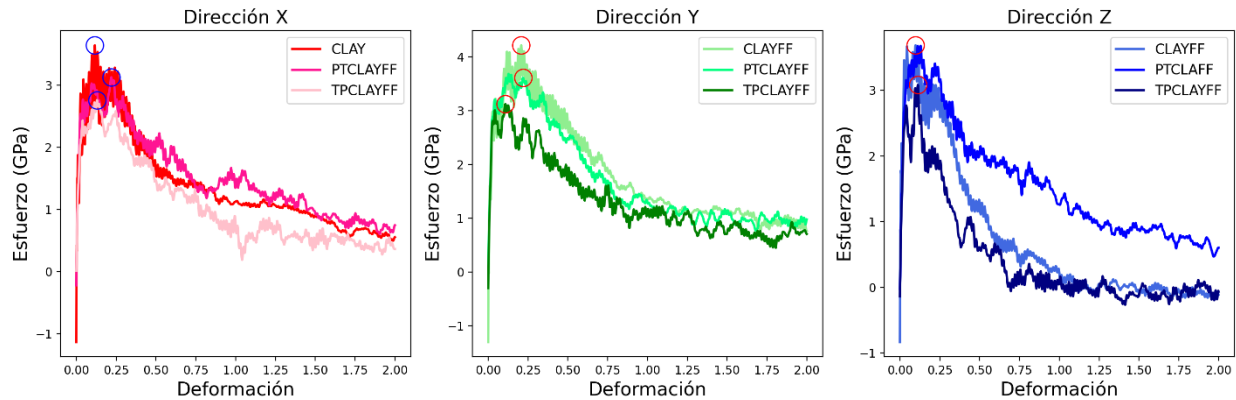
todos los modelos, con una caída progresiva en la curva, mostrando su capacidad para deformarse plásticamente, excepto en la resistencia a lo largo del eje z donde se observa una caída repentina en la curva, llevando a la fractura del material debido a los planos débiles de las capas complejas del gel C-S-H.

Figura 28. Curvas esfuerzo-deformación de modelos con relación C/S de 1.7 y W/S de 2.1 en x, y y z con el campo de fuerza CSHFF



La Figura 29 resalta que la curva esfuerzo-deformación PTCLAYFF exhibe un comportamiento de deformación plástica superior en la dirección z en comparación con los modelos CLAYFF y TPCLAYFF. Esto se atribuye a una mayor presión de confinamiento que convierte al gel en un material más dúctil. Esta mejora es evidente al observar un aumento significativo en el área bajo la curva esfuerzo-deformación.

Figura 29. Curvas esfuerzo-deformación de modelos con relación C/S de 1.7 y W/S de 2.1 en x, y y z con el campo de fuerza ClayFF



Los resultados de resistencia tensil promedio para los modelos CSHFF, TPCSHFF y PTCSHFF con diferentes relaciones W/S (Tabla 19) varían entre 7.54-7.01, 7.41-7.02 y 7.69-6.81, en dirección x, entre 7.61-7.24, 7.58-6.79 y 7.66-6.86, en dirección y, y entre 8.75-8.12, 8.62-8.01 y 8.66-7.64, en dirección z, respectivamente. Por otro lado, los resultados de los modelos CLAYFF, TPCLAYFF y TPCLAYFF con diferentes relaciones W/S (Tabla 20) varían entre 3.85-3.41, 3.78-3.29 y 3.17-2.87, en dirección x, entre 4.01-3.59, 3.81-3.42 y 3.26-2.89, en dirección y, y entre 3.50-3.13, 3.48-3.21 y 2.97-2.67, en dirección z, respectivamente. De lo anterior, se resalta que los resultados de resistencia de los modelos simulados con el campo de fuerza CSHFF no revelan el retroceso de la resistencia característico del cemento sometido a temperaturas superiores a los 110°C, sino por el contrario, se detecta un aumento en la resistencia tensil a condiciones geotérmicas si se compara con la resistencia a condiciones normales. Además, no se evidencia el comportamiento de menor resistencia en el eje z teniendo en cuenta los planos débiles de la estructura del gel.

Tabla 19. Valores promedio de resistencia tensil en GPa en x, y y z con campo de fuerza CSHFF

	CSHFF	CSHFFPT	CSHFFTP	% de Variación PT	% de Variación TP
X					
W/S					
1.3	7.34	7.41	7.69	0.95	4.77
1.5	7.35	7.27	7.45	1.09	1.36
1.7	7.27	7.02	7.53	3.44	3.58
1.9	7.01	7.03	6.81	0.29	2.85
2.1	7.54	7.22	6.87	4.24	8.89
Y					
1.3	7.61	7.58	7.66	0.39	0.66
1.5	7.50	7.21	7.47	3.87	0.40
1.7	7.24	6.94	7.14	4.14	1.38
1.9	7.54	6.79	7.21	9.95	4.38
2.1	7.38	7.24	6.86	1.90	7.05
Z					
1.3	8.75	8.62	8.66	1.49	1.03
1.5	8.23	8.11	8.16	1.46	0.85
1.7	8.23	8.18	8.23	0.61	0.00
1.9	8.60	8.06	8.17	6.28	5.00
2.1	8.12	8.01	7.64	1.35	5.91

Nota: en amarillo se resaltan los incrementos de la propiedad

Tabla 20. Valores promedio de Resistencia tensil en GPa en x, y y z con campo de fuerza ClayFF

	CLAYFF	CLAYFFPT	CLAYFFTP	% de Variación PT	% de Variación TP
X					
W/S					
1.3	3.85	3.78	3.17	1.82	17.66
1.5	3.60	3.66	3.03	1.67	15.83
1.7	3.57	3.60	2.98	0.84	16.53
1.9	3.71	3.52	2.88	5.12	22.37
2.1	3.41	3.29	2.87	3.52	15.84
Y					
1.3	4.01	3.81	3.26	4.99	18.70
1.5	3.65	3.71	3.14	1.64	13.97
1.7	3.63	3.54	3.06	2.48	15.70
1.9	3.88	3.55	3.09	8.51	20.36
2.1	3.59	3.42	2.89	4.74	19.50

	Z				
1.3	3.50	3.48	2.97	0.57	15.14
1.5	3.21	3.42	2.90	6.54	9.66
1.7	3.28	3.21	2.77	2.13	15.55
1.9	3.58	3.30	2.68	7.82	25.14
2.1	3.13	3.31	2.67	5.75	14.70

Nota: en amarillo se resaltan los incrementos de la propiedad

A través de las figuras 30, 31 y 32, se muestra el comportamiento de la resistencia tensil teniendo en cuenta las diferentes relaciones W/S en las direcciones x, y y z, respectivamente, además de los diferentes modelos simulados bajo el campo de fuerza ClayFF a condiciones normales y condiciones geotérmicas, mostrando una disminución de la resistencia con el aumento de la cantidad de agua en el sistema y exhibiendo el retroceso de la resistencia característico de sistemas sometidos a altas temperaturas.

Figura 30. Comparación de curvas esfuerzo-deformación en x de los diferentes modelos simulados con diferentes relaciones W/S bajo campo de fuerza ClayFF

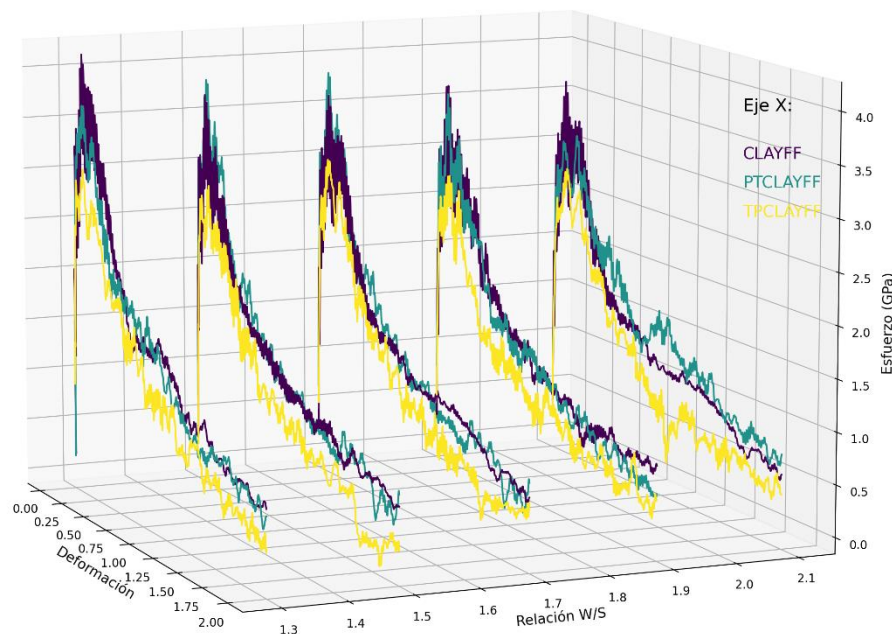


Figura 31. Comparación de curvas esfuerzo-deformación en y de los diferentes modelos simulados con diferentes relaciones W/S bajo campo de fuerza ClayFF

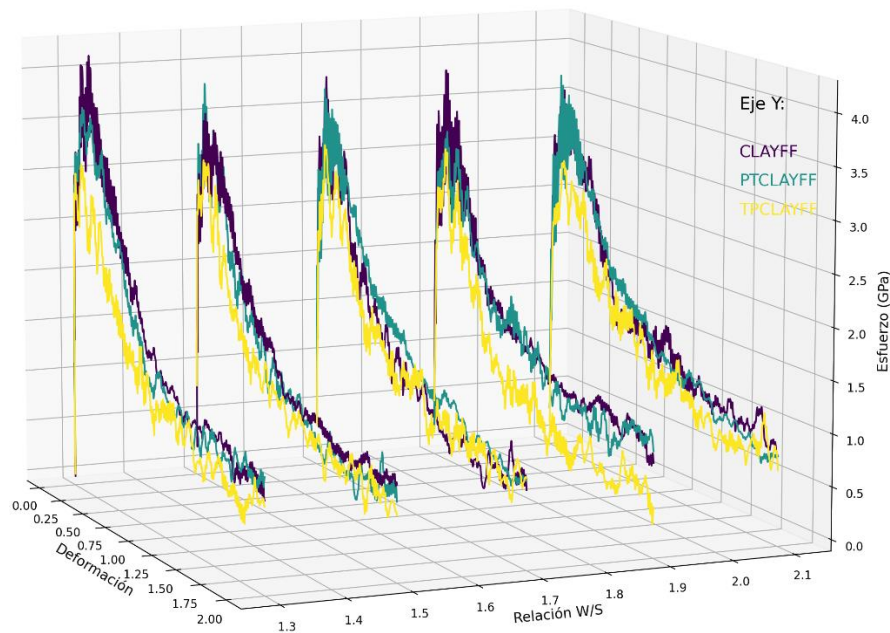
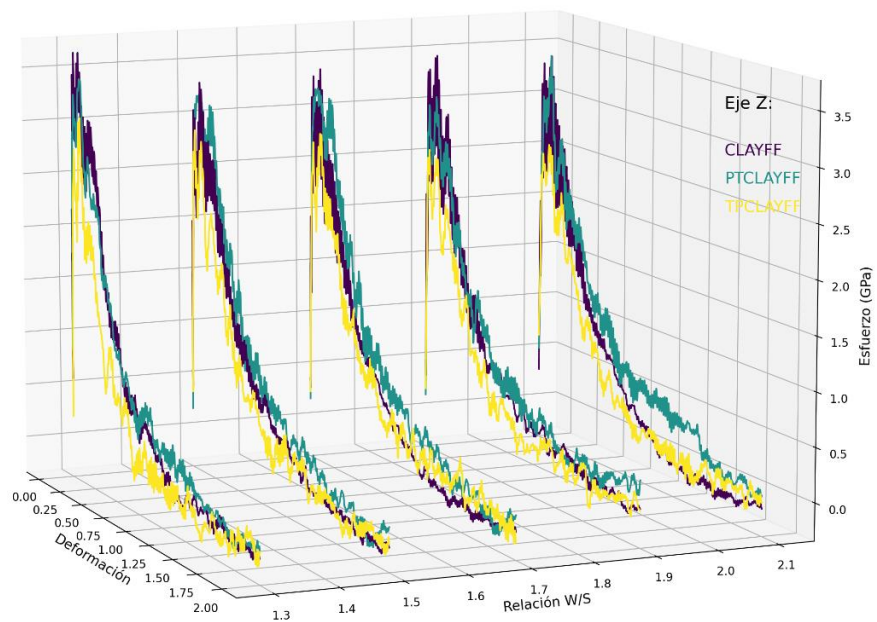


Figura 32. Comparación de curvas esfuerzo-deformación en z de los diferentes modelos simulados con diferentes relaciones W/S bajo campo de fuerza ClayFF

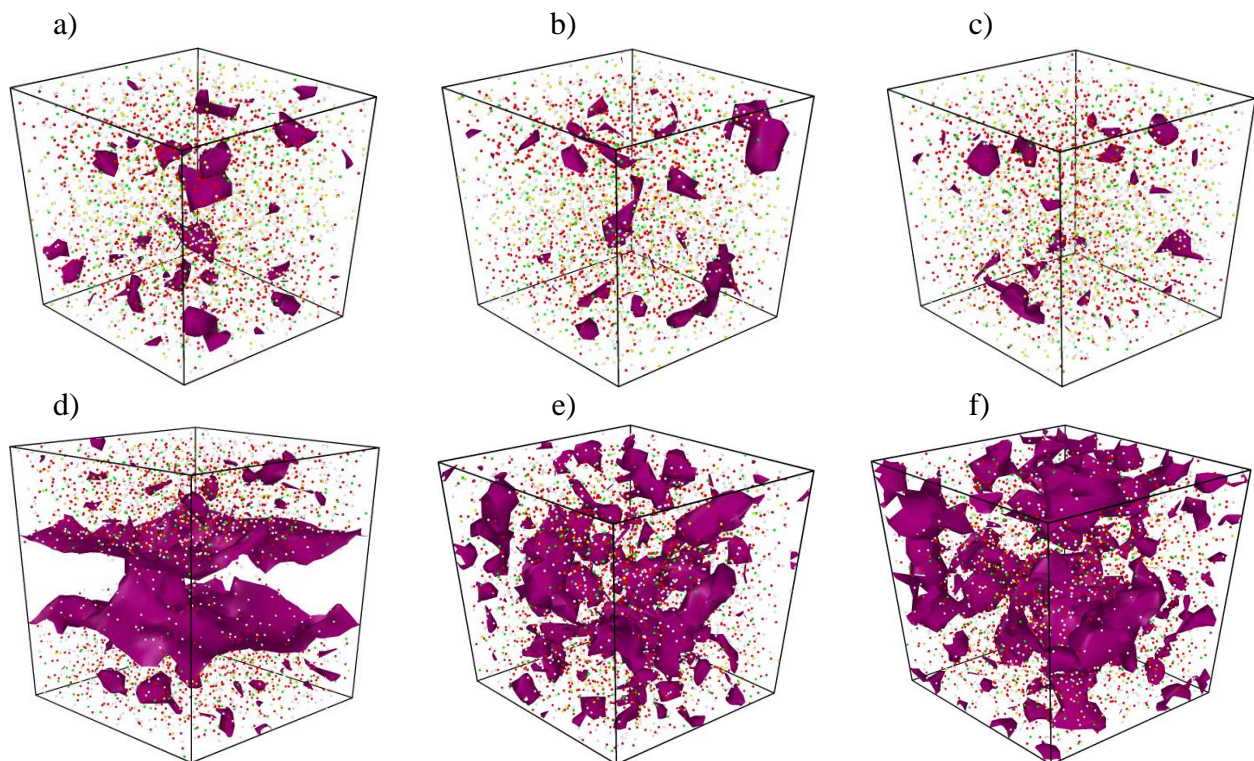


5.2.3 Porosidad

El gel C-S-H al igual que el cemento es un material poroso, siendo esta una característica fundamental que influye en sus propiedades y comportamiento. El gel C-S-H tiene poros capilares y poros de gel y pueden variar dependiendo de varios factores, como la composición del cemento y las condiciones de hidratación. Según Hou, (2020), la porosidad del gel C-S-H puede variar desde 24% para un gel con alta densidad hasta un 37% para un gel con baja densidad.

Mediante la Figura 33, se puede observar la porosidad generada en los diferentes modelos simulados a condiciones normales y condiciones geotérmicas. Dicha porosidad se subestima en los modelos CSHFF como se puede ver en las sub-figuras a, b y c.

Figura 33. Porosidad de modelos a) CSHFF, b) PTCSHFF, c) TPCSHFF, d) CLAYFF, e) PTCLAYFF, f) TPCLAYFF con relación C/S de 1.7 y W/S de 2.1



Por otra parte, en la Figura 33, se observa en los modelos CLAYFF a condiciones normales la formación de grandes poros interconectados, comparado con los poros generados a condiciones geotérmicas.

En las Figuras 34, 35 y 36 se muestran los diferentes valores de porosidad obtenidos para los modelos simulados a condiciones normales, condiciones de media entalpía y condiciones de alta entalpía, respectivamente, a través de mapas de calor y curvas KDE. Adicionalmente, cada una de las figuras muestra los resultados obtenidos bajo los campos de fuerza CSHFF y ClayFF. A través de las tablas 21 y 22 se puede ver los valores porosidad promedio, determinados bajo los diferentes campos de fuerza implementados, así como el porcentaje de variación entre la porosidad obtenida a condiciones normales y cada una de las condiciones geotérmicas evaluadas.

Figura 34. Mapa de calor y KDE de los porcentajes de porosidad para los modelos CSHFF y CLAYFF.

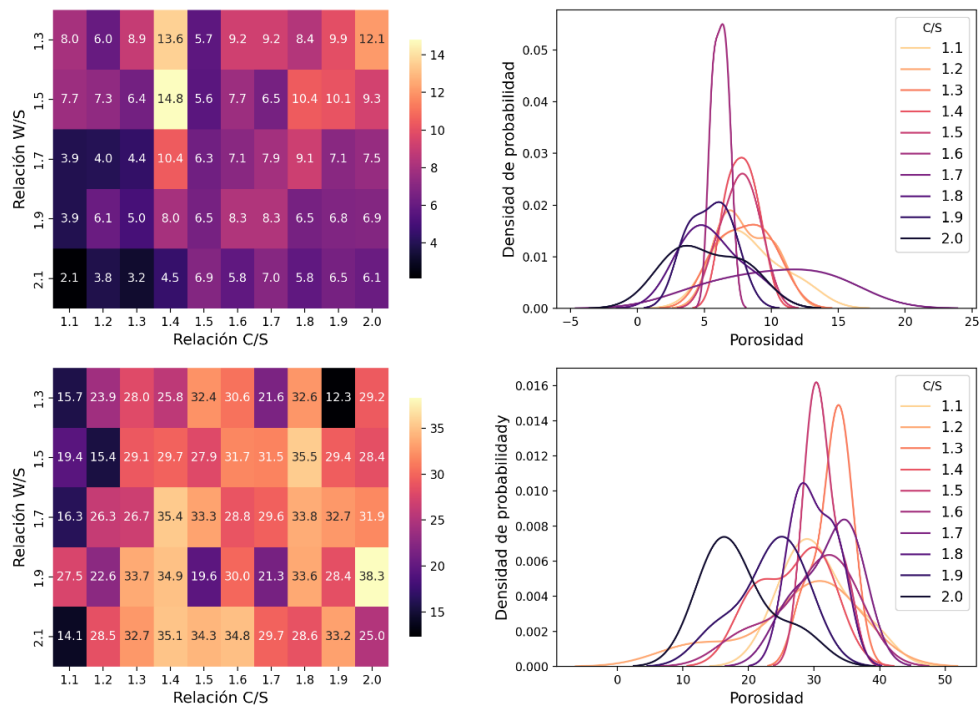


Figura 35. Mapa de calor y KDE de los porcentajes de porosidad para los modelos PTCSHFF y PTCLAYFF.

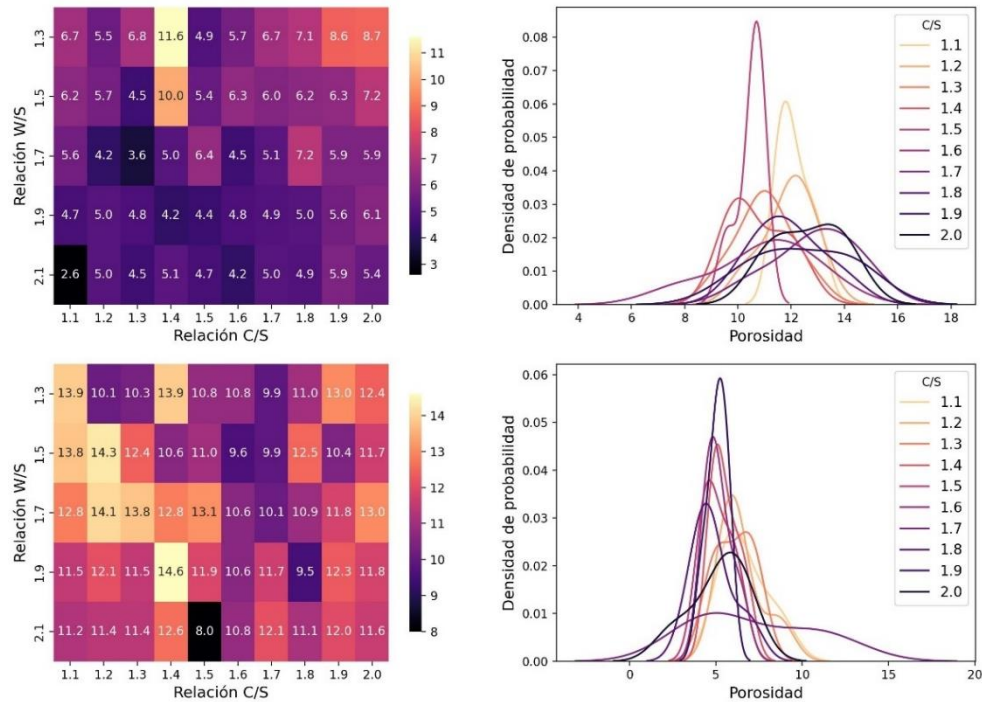
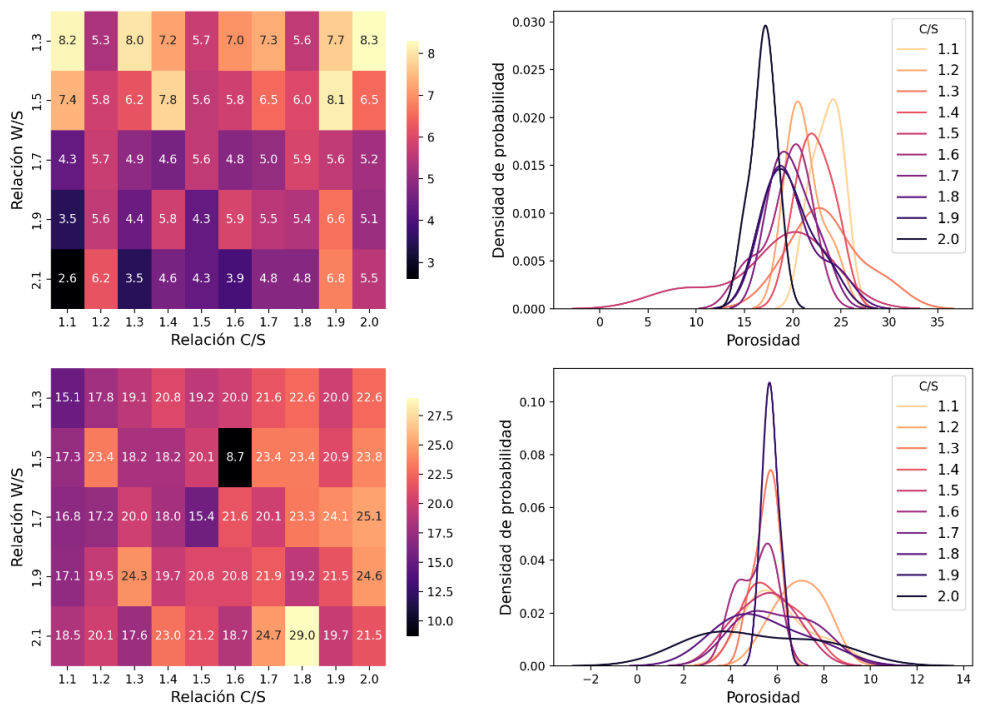


Figura 36. Mapa de calor y KDE de los porcentajes de porosidad para los modelos TPCSHFF y TPCLAYFF.



Los datos obtenidos revelan una tendencia a la disminución de la porosidad promedio de los modelos CSHFF a medida que la relación W/S aumenta y un aumento la porosidad promedio de los modelos CLAYFF con el incremento de la relación W/S.

Los porcentajes de porosidad para los modelos CSHFF, TPCSHFF y PTCSHFF con diferentes relaciones W/S varían entre 9.2-6.3, 7.20-5.0 y 7.0-5.0, respectivamente. Por otro lado, los resultados de los modelos CLAYFF, TPCLAYFF y TCLAYFF con diferentes relaciones W/S varían entre 31.1-25.1, 11.3-10.8 y 22.8-20.2, respectivamente. Esto muestra cómo disminuye la porosidad del gel C-S-H principalmente sometido a mayores presiones de confinamiento.

La reducción máxima de porosidad con los modelos CSHFF es de 31.2% con respecto a los modelos PTCSHFF y una reducción máxima de la porosidad de 30.7% con respecto a los modelos TPCSHFF, mientras la reducción máxima de la porosidad con los modelos CLAYFF es de 65.3% con respecto a los modelos PTCLAYFF y una reducción máxima de porosidad de 34.7% con respecto a los modelos TPCLAYFF.

Tabla 21. Valores promedio de los porcentajes de porosidad y porcentaje de variación entre los modelos simulados con campo de fuerza CSHFF

W/S	CSHFF	CSHFFPT	CSHFFTP	% de Variación PT	% de Variación TP
1.3	9.2	7.0	7.0	23.6	24.0
1.5	8.3	6.2	6.5	24.5	21.3
1.7	7.6	5.6	5.3	26.1	30.7
1.9	7.4	5.1	5.6	31.2	24.6
2.1	6.3	5.0	5.0	20.2	20.6

Tabla 22. Valores promedio de los porcentajes de porosidad y porcentaje de variación entre los modelos simulados con campo de fuerza ClayFF

W/S	CLAYFF	CLAYFFPT	CLAYFFTP	% de Variación PT	% de Variación TP
1.3	25.1	11.1	21.0	55.7	16.3

1.5	31.0	10.8	20.2	65.3	34.7
1.7	31.1	11.3	21.5	63.8	30.8
1.9	27.9	11.3	21.3	59.3	23.5
2.1	30.8	11.3	22.8	63.3	25.9

5.2.3.1 Área superficial

El área superficial de un material poroso, dada por el límite interno total entre la fase sólida y el sistema de poros, es uno de los parámetros microestructurales más útiles para definir sus propiedades. Por ejemplo, dado un porosidad total conocida, el área superficial proporciona una medida importante para comprender la cantidad total de superficie disponible para interacciones químicas o físicas dentro de los poros (Thomas, et al., 1999).

En las Figuras 37, 38 y 39 se muestran los diferentes valores de área superficial obtenidos para los modelos simulados a condiciones normales, condiciones de media entalpía y condiciones de alta entalpía, respectivamente. Adicionalmente, cada una de las figuras muestra los resultados obtenidos bajo los campos de fuerza CSHFF y ClayFF. Por otro lado, a través de las tablas 23 y 24 se puede ver los valores área superficial promedio, determinados bajo los diferentes campos de fuerza implementados, así como el porcentaje de variación entre el área superficial obtenida a condiciones normales y cada una de las condiciones geotérmicas evaluadas.

Los datos obtenidos revelan una tendencia a la disminución del área superficial promedio de los modelos CSHFF a medida que la relación W/S aumenta y como aumenta el área superficial promedio de los modelos CLAYFF con el incremento de la relación W/S. Por otro lado, de manera general se puede observar cómo aumenta el área superficial con el aumento de la relación C/S.

Figura 37. Mapa de calor y KDE del área superficial para los modelos CSHFF y CLAYFF.

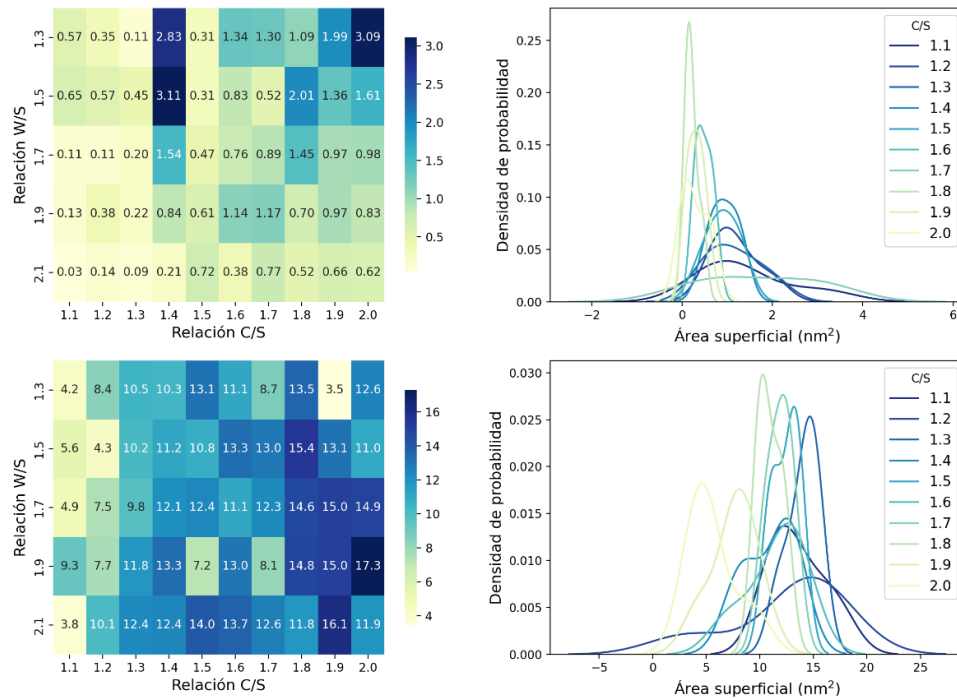


Figura 38. Mapa de calor y KDE del área superficial para los modelos PTC SHFF y PTCLAYFF.

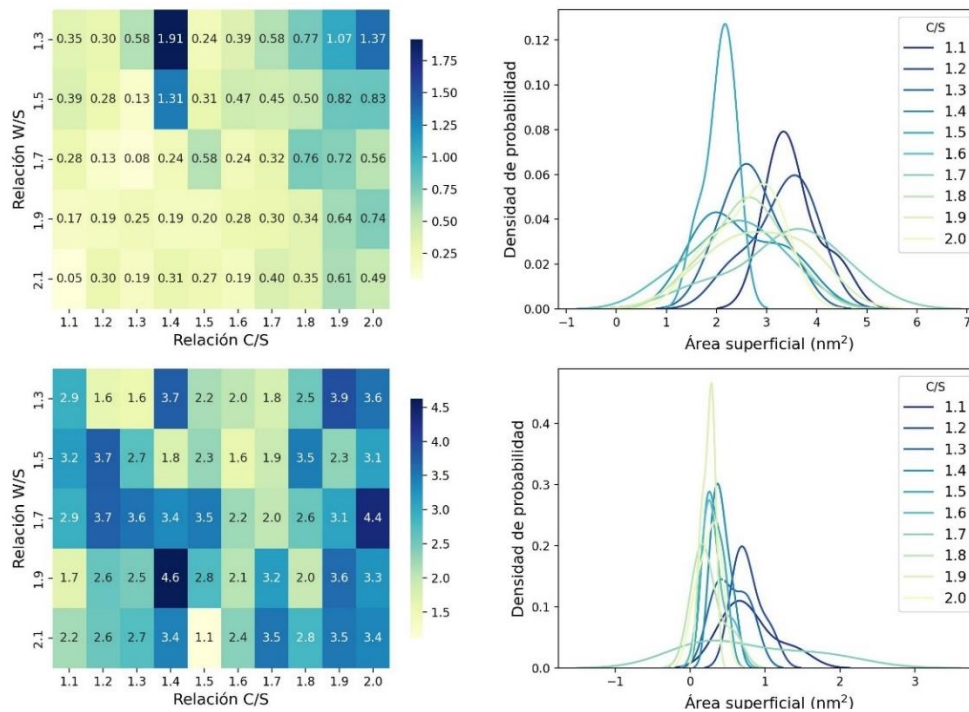
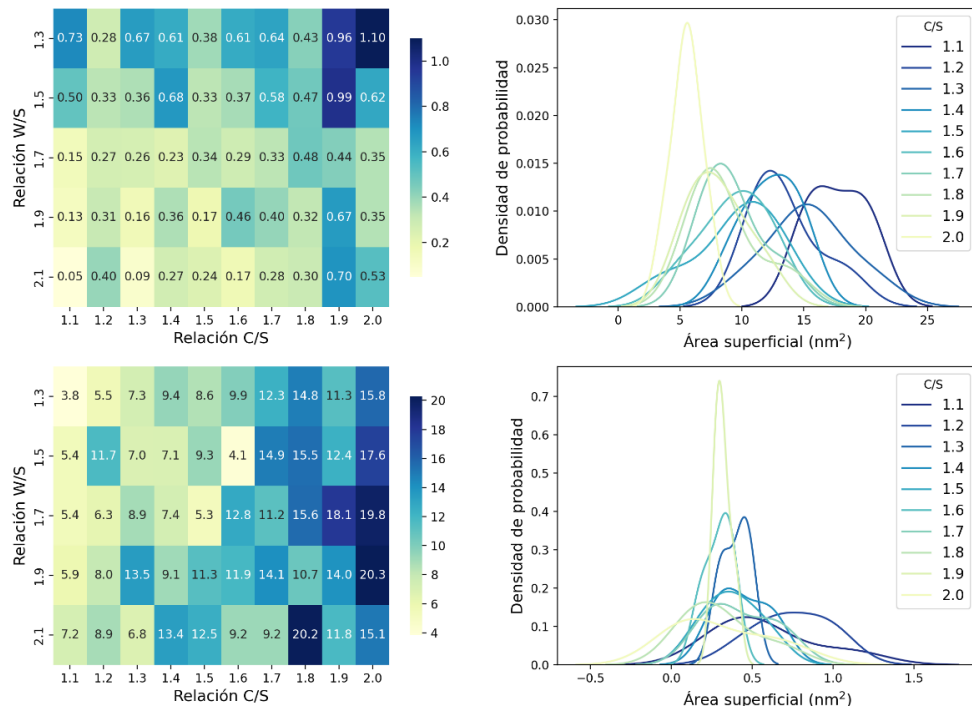


Figura 39. Mapa de calor y KDE del área superficial para los modelos TPCSHFF y TPCLAYFF.



Los valores de área superficial promedio en nm^2 para los modelos CSHFF, TPCSHFF y PTCSHFF con diferentes relaciones W/S varían entre 1.47-0.60, 0.73-0.38 y 0.67-0.35, respectivamente. Por otro lado, los resultados de los modelos CLAYFF, TPCLAYFF y TCLAYFF con diferentes relaciones W/S varían entre 13.0-9.8, 3.0-2.5 y 13.4-12.0, respectivamente. Este análisis demuestra cómo la superficie porosa del gel C-S-H disminuye principalmente bajo altas presiones, pero muestra un ligero aumento con el incremento de la temperatura, especialmente bajo presiones relativamente altas.

A pesar de la expectativa de que el aumento de temperatura pueda incrementar la porosidad y el tamaño de los poros en los modelos de gel C-S-H (J. J. Thomas & Jennings, 2006), las simulaciones bajo condiciones geotérmicas de fondo de pozo, que incluyen alta presión de confinamiento y variaciones de temperatura, revelan un resultado contrario. La alta presión de

confinamiento actúa como un factor dominante, colapsando el espacio poroso y contrarrestando el efecto esperado del aumento de temperatura. Este fenómeno indica una compleja interacción entre la temperatura y la presión de confinamiento en la microestructura del gel C-S-H, donde la presión juega un papel crucial en la determinación de la porosidad y la estructura porosa final.

Tabla 23. Valores promedio del área superficial en nm^2 y porcentaje de variación entre los modelos simulados con campo de fuerza CSHFF

W/S	CSHFF	PTCSHFF	TPCSHFF	% de Variación PT	% de Variación TP
1.3	1.47	0.73	0.67	50.3	54.2
1.5	1.09	0.55	0.57	49.1	47.3
1.7	0.94	0.48	0.36	49.1	61.5
1.9	0.94	0.39	0.41	59.0	56.5
2.1	0.60	0.38	0.35	36.3	42.0

Tabla 24. Valores promedio del área superficial en nm^2 y porcentaje de variación entre los modelos simulados con campo de fuerza ClayFF

W/S	CLAYFF	PTCLAYFF	TPCLAYFF	% de Variación PT	% de Variación TP
1.3	9.8	2.5	12.0	74.1	21.9
1.5	12.9	2.4	12.3	81.5	4.5
1.7	13.0	2.7	13.4	79.0	3.0
1.9	12.0	2.8	13.3	76.4	10.6
2.1	13.1	3.0	12.3	77.2	6.7

5.2.3.2 Área superficial específica

El área superficial específica, que indica el área superficial por unidad de masa o volumen, proporciona información detallada sobre la densidad de los poros y la presencia de estructuras porosas más finas o con poros más pequeños. Estos aspectos son fundamentales ya que impactan directamente en la calidad y durabilidad de los materiales cementantes.

En las Figuras 40, 41 y 42 se muestran los diferentes valores de área superficial obtenidos para los modelos simulados a condiciones normales, condiciones de media entalpía y condiciones de alta entalpía, respectivamente. Adicionalmente, cada una de las figuras muestra los resultados obtenidos bajo los campos de fuerza CSHFF y ClayFF. Por otro lado, a través de las tablas 25 y 26 se puede ver los valores área superficial específica promedio, determinados bajo los diferentes campos de fuerza implementados, así como el porcentaje de variación entre el área superficial obtenida a condiciones normales y cada una de las condiciones geotérmicas evaluadas.

Los datos obtenidos utilizando el campo de fuerza ClayFF revelan una tendencia a la disminución del área superficial específica promedio en los modelos PTCLAYFF y un aumento en los modelos TPCLAYFF.

Figura 40. Mapa de calor y KDE del área superficial específica para los modelos CSHFF y CLAYFF.

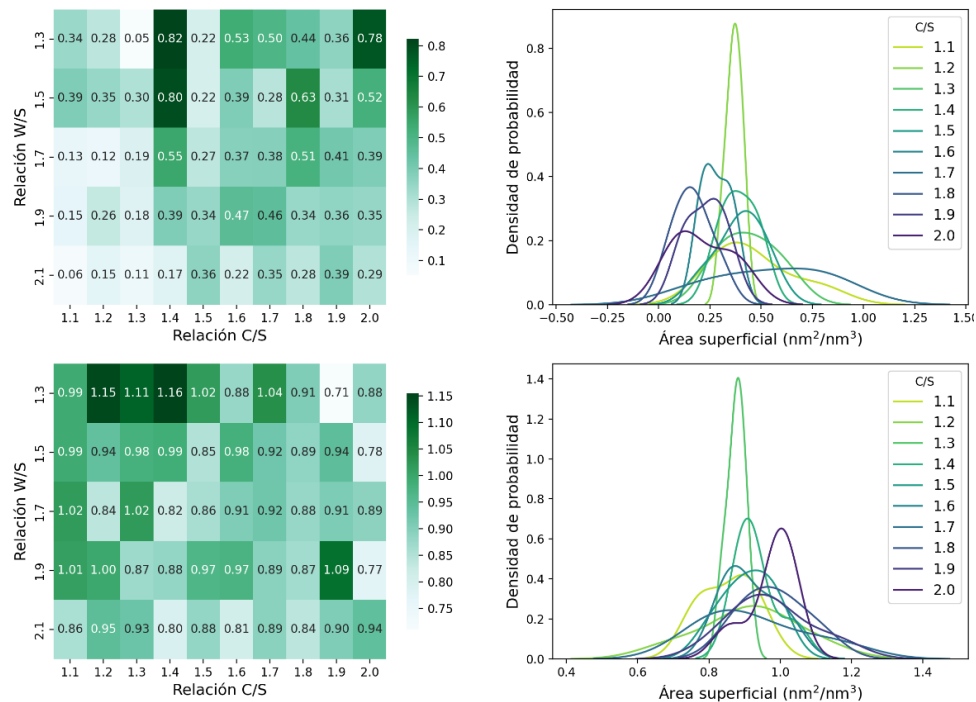


Figura 41. Mapa de calor y KDE del área superficial específica para los modelos PTCSSHFF y PTCLAYFF.

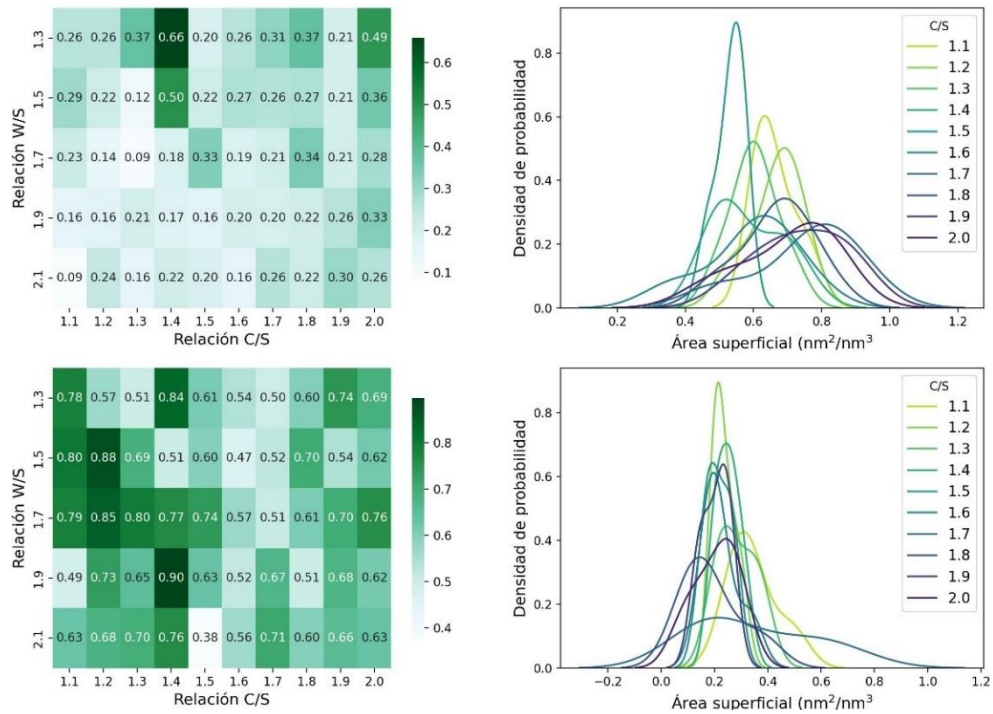
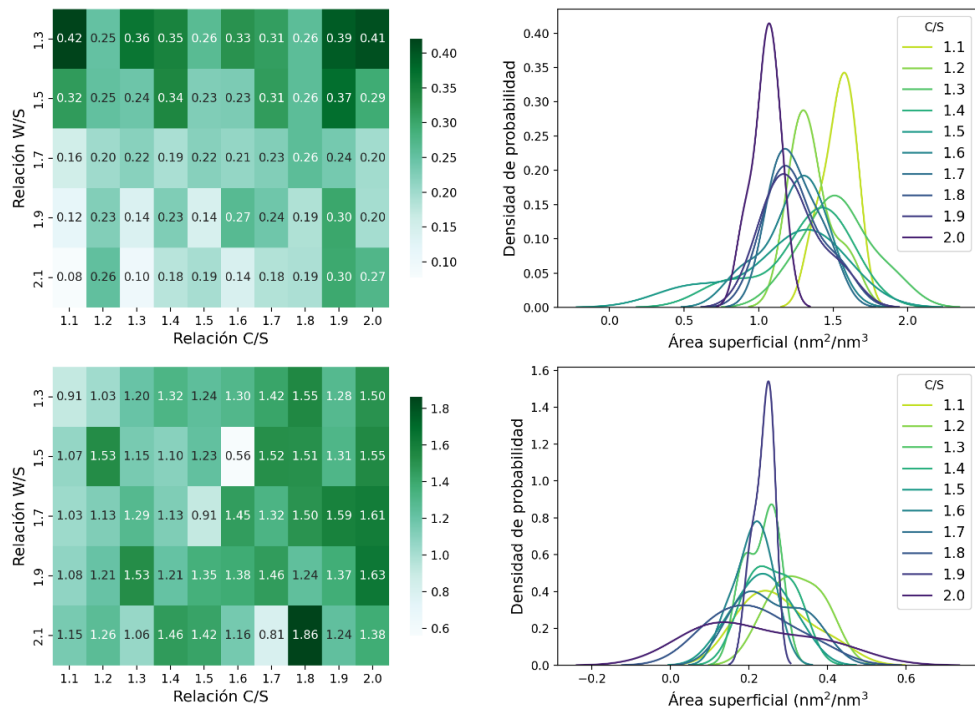


Figura 42. Mapa de calor y KDE del área superficial específica para los modelos TPCSSHFF y TPCLAYFF.



Los valores de área superficial específica promedio en nm^2/nm^3 para los modelos CSHFF, TPCSHFF y PTCSHFF con diferentes relaciones W/S varían entre 0.47-0.31, 0.31-0.22 y 0.33-0.20, respectivamente. Por otro lado, los resultados de los modelos CLAYFF, TPCLAYFF y TCLAYFF con diferentes relaciones W/S varían entre 0.93-0.88, 0.63-0.57 y 1.40-1.23, respectivamente. Este análisis demuestra cómo la superficie porosa por unidad de volumen del gel C-S-H disminuye principalmente bajo altas presiones, pero muestra un aumento con el incremento de la temperatura, especialmente bajo presiones relativamente altas.

Tabla 25. Valores promedio del área superficial específica en nm^2/nm^3 y porcentaje de variación entre los modelos simulados con campo de fuerza CSHFF

W/S	CSHFF	PTCSHFF	TPCSHFF	% de Variación PT	% de Variación TP
1.3	0.47	0.31	0.33	34.0	29.8
1.5	0.39	0.26	0.29	33.3	25.6
1.7	0.39	0.24	0.23	38.5	41.0
1.9	0.39	0.22	0.23	43.6	41.0
2.1	0.31	0.24	0.20	22.6	35.5

Tabla 26. Valores promedio del área superficial específica en nm^2/nm^3 y porcentaje de variación entre los modelos simulados con campo de fuerza ClayFF

W/S	CLAYFF	PTCLAYFF	TPCLAYFF	% de Variación PT	% de Variación TP
1.3	0.93	0.60	1.38	35.5	48.4
1.5	0.91	0.57	1.29	37.4	41.8
1.7	0.90	0.62	1.40	31.1	55.6
1.9	0.93	0.62	1.39	33.3	49.5
2.1	0.88	0.63	1.23	28.4	39.8

5.3 Inclusión de láminas de Óxido de Grafeno Reducido (OGr)

Estudios de laboratorio han demostrado que la inclusión de láminas de grafeno en las formulaciones de cemento puede mejorar la distribución de calor en pozos HPHT o geotérmicos,

augmentar su tenacidad y reducir el riesgo de fallas mecánicas, mostrando un comportamiento más dúctil en comparación con las pastas de cemento convencionales.

A continuación, se realiza una evaluación teórica con DM de las propiedades elásticas, resistencia a la tracción y porosidad del gel C-S-H con relación C/S de 1.7 y relaciones W/S de 1.3, 1.7 y 2.1, al incluir láminas de OGr con relaciones C/O variables de 10.0, 10.5, 11.0 y 11.5.

5.3.1 Propiedades elásticas

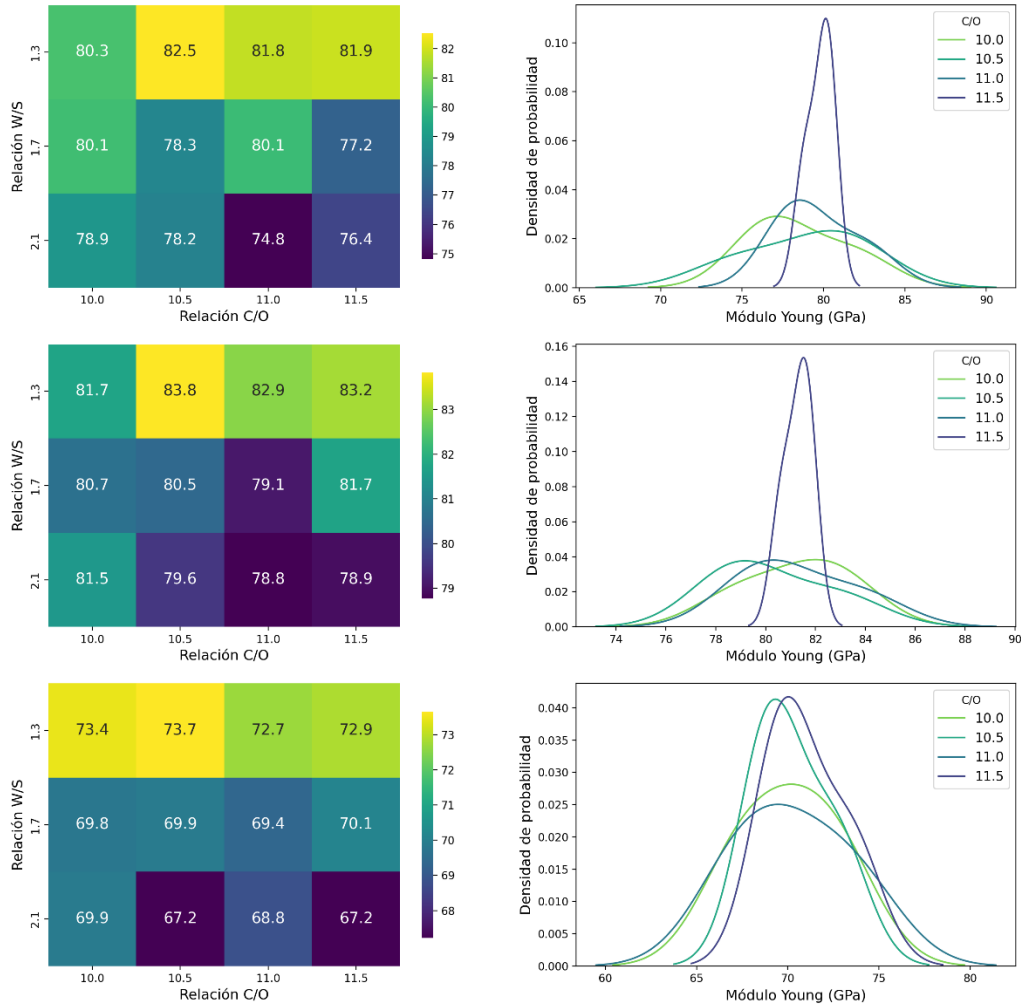
A continuación, se presentan los resultados de estas propiedades: módulo de Young (E), relación de Poisson (ν), módulo de Cizalla (G) y módulo Volumétrico (K), obtenidos de cada uno de los modelos, a través de mapas de calor, con el fin de tener una representación visual rápida y efectiva de la dispersión de los datos, así como gráficos de densidad de probabilidad (KDE) con el fin de observar la probabilidad de que la variable este dentro de un rango o intervalo de valores.

5.3.1.1 Módulo de Young

En la Figura 43 se muestran los diferentes módulos de Young obtenidos para los modelos simulados a condiciones normales, condiciones de media entalpía y condiciones de alta entalpía, respectivamente. Por otro lado, a través de la tabla 27 se puede ver los valores de módulo de Young determinados bajo el campo de fuerza implementado, así como el porcentaje de variación entre el módulo obtenido sin y con láminas de OGr a condiciones normales y cada una de las condiciones geotérmicas evaluadas.

Los datos obtenidos revelan una tendencia a la disminución del módulo de Young de los modelos a medida que la relación W/S aumenta, sin embargo, no se ve una tendencia clara de aumento o disminución del módulo con el aumento de la relación C/O.

Figura 43. Mapa de calor y KDE del Módulo de Young para los modelos CLAYOGr, PTOGr y TPOGr.



Por otro lado, al comparar los modelos con y sin láminas de OGr, se puede ver como el módulo incrementa en los modelos con OGr a condiciones normales hasta 24.2%, 23.2%, 17.8% y 20.0%, teniendo en cuenta las relaciones C/O de 10.0, 10.5, 11.0 y 11.5, respectivamente, resaltando que son los modelos con mayor cantidad de agua en el sistema los que presentan los mayores porcentajes de aumento en la propiedad. De la misma forma, de manera general los modelos con OGr reflejan un incremento en el módulo a condiciones geotérmicas, sin embargo,

en menor medida, pues se puede ver como algunos de estos módulos disminuyen ligeramente en comparación con los modelos sin láminas de OGr.

Tabla 27. Comparación de los Módulos de Young para los modelos de gel C-S-H con y sin OGr

Relación C/S = 1.7						
Relación C/O =10.0						
W/S	CLAYFF	CLAYOGr	PTCLAYFF	PTOGr	TPCLAYFF	TPOGr
1.3	72.0	80.3 (11.6)	83.7	81.7 (2.3)	72.9	73.4 (0.7)
1.7	68.4	80.1 (17.2)	80.8	80.7 (0.2)	70.8	69.8 (1.5)
2.1	63.5	78.9 (24.2)	79.8	81.5 (2.1)	64.8	69.9 (7.7)
Relación C/O =10.5						
W/S	CLAYFF	CLAYOGr	PTCLAYFF	PTOGr	TPCLAYFF	TPOGr
1.3	72.0	82.5 (14.7)	83.7	83.8 (0.2)	72.9	73.7 (1.0)
1.7	68.4	78.3 (14.6)	80.8	80.5 (0.4)	70.8	69.9 (1.4)
2.1	63.5	78.2 (23.2)	79.8	79.6 (0.3)	64.8	67.2 (3.7)
Relación C/O =11.0						
W/S	CLAYFF	CLAYOGr	PTCLAYFF	PTOGr	TPCLAYFF	TPOGr
1.3	72.0	81.8 (13.7)	83.7	82.9 (0.9)	72.9	72.7 (0.4)
1.7	68.4	80.1 (17.1)	80.8	79.1 (2.1)	70.8	69.4 (2.1)
2.1	63.5	74.8 (17.8)	79.8	78.8 (1.3)	64.8	68.8 (6.1)
Relación C/O =11.5						
W/S	CLAYFF	CLAYOGr	PTCLAYFF	PTOGr	TPCLAYFF	TPOGr
1.3	72.0	81.9 (13.8)	83.7	83.2 (0.6)	72.9	72.9 (0.1)
1.7	68.4	77.2 (13.0)	80.8	81.7 (1.1)	70.8	70.1 (1.0)
2.1	63.5	76.4 (20.3)	79.8	79.0 (1.1)	64.8	67.2 (3.7)

Nota: en amarillo se resaltan los incrementos de la propiedad

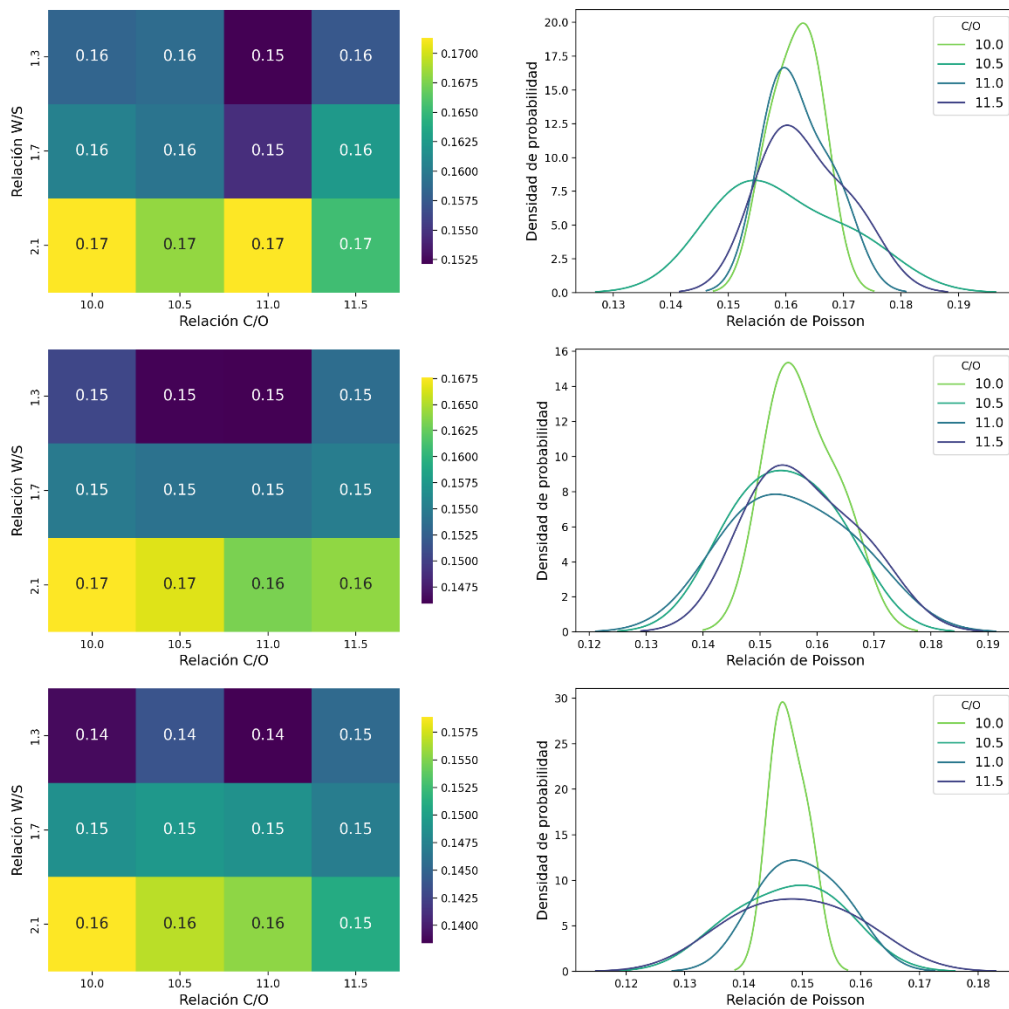
5.3.1.2 Relación de Poisson

En la Figura 44 se muestran las diferentes relaciones de Poisson obtenidas para los modelos simulados a condiciones normales, condiciones de media entalpía y condiciones de alta entalpía, respectivamente. Por otro lado, a través de la tabla 28 se puede ver los valores de relación de Poisson determinadas bajo el campo de fuerza implementado, así como el porcentaje de variación

entre el módulo obtenido sin y con láminas de OGr a condiciones normales y cada una de las condiciones geotérmicas evaluadas.

Los datos obtenidos revelan una tendencia al incremento de la relación de Poisson de los modelos a medida que la relación W/S aumenta y no se ve una tendencia clara de aumento o disminución del valor de la relación de Poisson con la variación de la relación C/O.

Figura 44. Mapa de calor y KDE de la Relación de Poisson para los modelos CLAYOGr, PTOGr y TPOGr.



Al comparar los modelos con y sin láminas de OGr, se observa que la relación de Poisson disminuye en los modelos que incluyen OGr. Esto es lo esperado, dado que, como se ha mostrado anteriormente, el gel C-S-H con OGr tiende a aumentar el módulo de Young, lo que lo hace más rígido. En consecuencia, su deformación elástica será menor.

Tabla 28. Comparación de las Relaciones de Poisson para los modelos de gel C-S-H con y sin OGr

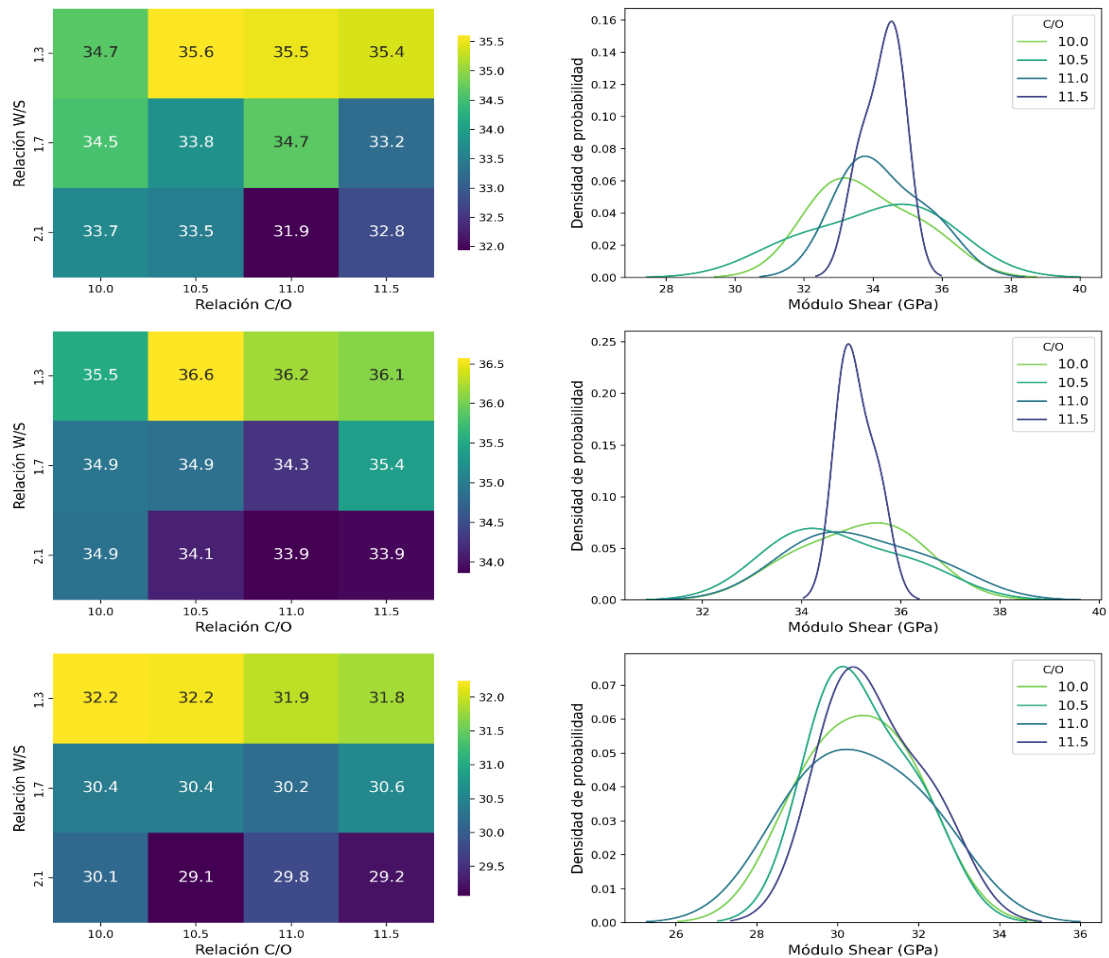
Relación C/S = 1.7						
Relación C/O =10.0						
W/S	CLAYFF	CLAYOGr	PTCLAYFF	PTOGr	TPCLAYFF	TPOGr
1.3	0.17	0.16 (6.3)	0.17	0.15 (11.0)	0.16	0.14 (15.5)
1.7	0.17	0.16 (5.6)	0.18	0.15 (11.9)	0.17	0.15 (12.1)
2.1	0.15	0.17 (15.0)	0.19	0.17 (9.5)	0.17	0.16 (7.1)
Relación C/O =10.5						
W/S	CLAYFF	CLAYOGr	PTCLAYFF	PTOGr	TPCLAYFF	TPOGr
1.3	0.17	0.16 (6.0)	0.17	0.15 (13.6)	0.16	0.14 (12.6)
1.7	0.17	0.16 (6.2)	0.18	0.15 (12.2)	0.17	0.15 (11.7)
2.1	0.15	0.17 (15.0)	0.19	0.17 (10.1)	0.17	0.16 (8.3)
Relación C/O =11.0						
W/S	CLAYFF	CLAYOGr	PTCLAYFF	PTOGr	TPCLAYFF	TPOGr
1.3	0.17	0.15 (10.0)	0.17	0.15 (13.7)	0.16	0.14 (15.8)
1.7	0.17	0.15 (9.1)	0.18	0.15 (12.2)	0.17	0.15 (12.1)
2.1	0.15	0.17 (15.0)	0.19	0.16 (11.9)	0.17	0.16 (9.1)
Relación C/O =11.5						
W/S	CLAYFF	CLAYOGr	PTCLAYFF	PTOGr	TPCLAYFF	TPOGr
1.3	0.17	0.16 (6.9)	0.17	0.15 (9.1)	0.16	0.15 (11.6)
1.7	0.17	0.16 (4.5)	0.18	0.16 (11.7)	0.17	0.15 (13.1)
2.1	0.15	0.17 (11.0)	0.19	0.16 (11.5)	0.17	0.15 (11.8)

Nota: en amarillo se resaltan los incrementos de la propiedad

5.3.1.3 Módulo de Cizalla

En la Figura 45 se muestran los diferentes módulos de cizalla obtenidos para los modelos simulados a condiciones normales, condiciones de media entalpía y condiciones de alta entalpía, respectivamente. Por otro lado, a través de la tabla 29 se puede ver los valores de módulo de cizalla determinados bajo el campo de fuerza implementado, así como el porcentaje de variación entre el módulo obtenido sin y con láminas de OGr a condiciones normales y cada una de las condiciones geotérmicas evaluadas.

Figura 45. Mapa de calor y KDE del Módulo de Cizalla para los modelos CLAYOGr, PTOGr y TPOGr.



Los datos obtenidos revelan una tendencia a la disminución del módulo de cizalla de los modelos a medida que la relación W/S aumenta y una ligera tendencia a la disminución del módulo con el incremento de la relación C/O.

Por otro lado, al comparar los modelos con y sin láminas de OGr, se puede ver como el módulo incrementa en los modelos con OGr a condiciones normales hasta 25.6%, 25.0%, 19.1% y 22.3%, a condiciones geotérmicas de media entalpía hasta 3.6%, 2.2%, 1.1% y 2.9%, y a condiciones geotérmicas de alta entalpía hasta 8.9%, 5.0%, y 5.5%, teniendo en cuenta las relaciones C/O de 10.0, 10.5, 11.0 y 11.5, respectivamente, resaltando que son los modelos con mayor cantidad de agua en el sistema los que presentan los mayores porcentajes de incremento en la propiedad.

Tabla 29. Comparación de los Módulos de Cizalla para los modelos de gel C-S-H con y sin OGr

Relación C/S = 1.7						
Relación C/O =10.0						
W/S	CLAYFF	CLAYOGr	PTCLAYFF	PTOGr	TPCLAYFF	TPOGr
1.3	30.8	34.7 (12.7)	35.8	35.5 (0.5)	31.3	32.2 (2.9)
1.7	29.2	34.5 (18.3)	34.4	34.9 (1.7)	30.3	30.4 (0.3)
2.1	26.8	33.7 (25.6)	33.7	34.9 (3.6)	27.7	30.1 (8.9)
Relación C/O =10.5						
W/S	CLAYFF	CLAYOGr	PTCLAYFF	PTOGr	TPCLAYFF	TPOGr
1.3	30.8	35.6 (15.8)	35.8	36.6 (2.2)	31.3	32.2 (2.8)
1.7	29.2	33.8 (22.0)	34.4	34.9 (1.4)	30.3	30.4 (0.4)
2.1	26.8	33.5 (25.0)	33.7	34.1 (1.3)	27.7	29.1 (5.0)
Relación C/O =11.0						
W/S	CLAYFF	CLAYOGr	PTCLAYFF	PTOGr	TPCLAYFF	TPOGr
1.3	30.8	35.5 (15.4)	35.8	36.2 (1.1)	31.3	31.9 (1.9)
1.7	29.2	34.7 (18.8)	34.4	34.3 (0.3)	30.3	30.2 (0.4)
2.1	26.8	31.9 (19.1)	33.7	33.9 (0.6)	27.7	29.8 (7.5)
Relación C/O =11.5						
W/S	CLAYFF	CLAYOGr	PTCLAYFF	PTOGr	TPCLAYFF	TPOGr

1.3	30.8	35.4 (15.0)	35.8	36.1 (0.8)	31.3	31.8 (1.6)
1.7	29.2	33.2 (13.8)	34.4	35.4 (2.9)	30.3	30.6 (0.9)
2.1	26.8	32.8 (22.3)	33.7	33.9 (0.7)	27.7	29.2 (5.5)

Nota: en amarillo se resaltan los incrementos de la propiedad

5.3.1.4 Módulo Volumétrico

En la Figura 46 se muestran los diferentes módulos volumétricos obtenidos para los modelos simulados a condiciones normales, condiciones de media entalpía y condiciones de alta entalpía, respectivamente. Por otro lado, a través de la tabla 30 se puede ver los valores de módulo volumétrico determinados bajo el campo de fuerza implementado, así como el porcentaje de variación entre el módulo obtenido sin y con láminas de OGr a condiciones normales y cada una de las condiciones geotérmicas evaluadas.

Los datos obtenidos revelan una ligera tendencia a la disminución del módulo volumétrico de los modelos a medida que la relación W/S aumenta y una ligera tendencia a la disminución del módulo con el incremento de la relación C/O.

Por otro lado, al comparar los modelos con y sin láminas de OGr, se puede ver como el módulo incrementa en los modelos con OGr a condiciones normales hasta 19.0%, 17.0%, 12.9% y 13.3%, teniendo en cuenta las relaciones C/O de 10.0, 10.5, 11.0 y 11.5, respectivamente, resaltando que son los modelos con mayor cantidad de agua en el sistema los que presentan los mayores porcentajes de aumento en la propiedad. De forma contraria y de manera general, los modelos con OGr reflejan una disminución en el módulo a condiciones geotérmicas.

Figura 46. Mapa de calor y KDE del Módulo Volumétrico para los modelos CLAYOGr, PTOGr y TPOGr.

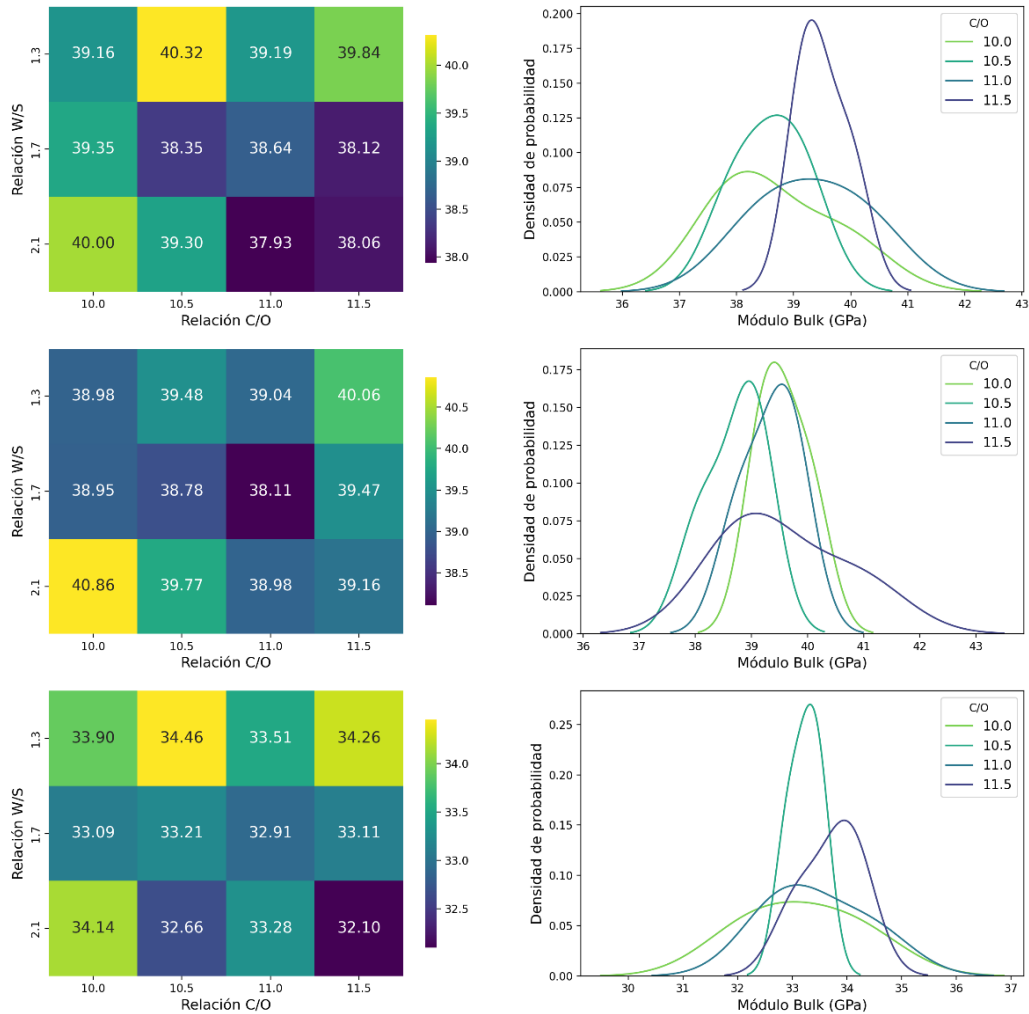


Tabla 30. Comparación de los Módulos Volumétricos para los modelos de gel C-S-H con y sin OGr

Relación C/S = 1.7						
Relación C/O = 10.0						
W/S	CLAYFF	CLAYOGr	PTCLAYFF	PTOGr	TPCLAYFF	TPOGr
1.3	36.3	39.2 (7.9)	42.1	39.0 (7.59)	36.2	33.9 (6.4)
1.7	34.6	39.3 (13.7)	41.5	39.0 (6.2)	35.7	33.1 (7.2)
2.1	33.6	40.0 (19)	42.3	40.9 (3.3)	32.9	34.1 (3.9)
Relación C/O = 10.5						

W/S	CLAYFF	CLAYOGr	PTCLAYFF	PTOGr	TPCLAYFF	TPOGr
1.3	36.3	40.3 (7.9)	42.1	39.5 (6.3)	36.2	34.5 (4.9)
1.7	34.6	38.4 (10.8)	41.5	38.8 (6.6)	35.7	33.2 (6.9)
2.1	33.6	39.3 (17.0)	42.3	39.8 (5.9)	32.9	32.7 (0.6)
Relación C/O =11.0						
W/S	CLAYFF	CLAYOGr	PTCLAYFF	PTOGr	TPCLAYFF	TPOGr
1.3	36.3	39.2 (7.9)	42.1	39.0 (7.3)	36.2	33.5 (7.5)
1.7	34.6	38.6 (11.6)	41.5	38.1 (8.2)	35.7	32.9 (7.8)
2.1	33.6	37.9 (12.9)	42.3	39.0 (7.8)	32.9	33.3 (1.3)
Relación C/O =11.5						
W/S	CLAYFF	CLAYOGr	PTCLAYFF	PTOGr	TPCLAYFF	TPOGr
1.3	36.3	39.8 (9.7)	42.1	40.1 (5.0)	36.2	34.3 (5.4)
1.7	34.6	38.1 (10.1)	41.5	39.5 (4.9)	35.7	33.1 (7.2)
2.1	33.6	38.1 (13.3)	42.3	39.2 (7.3)	32.9	32.1 (2.3)

Nota: en amarillo se resaltan los incrementos de la propiedad

5.3.2 Resistencia tensil

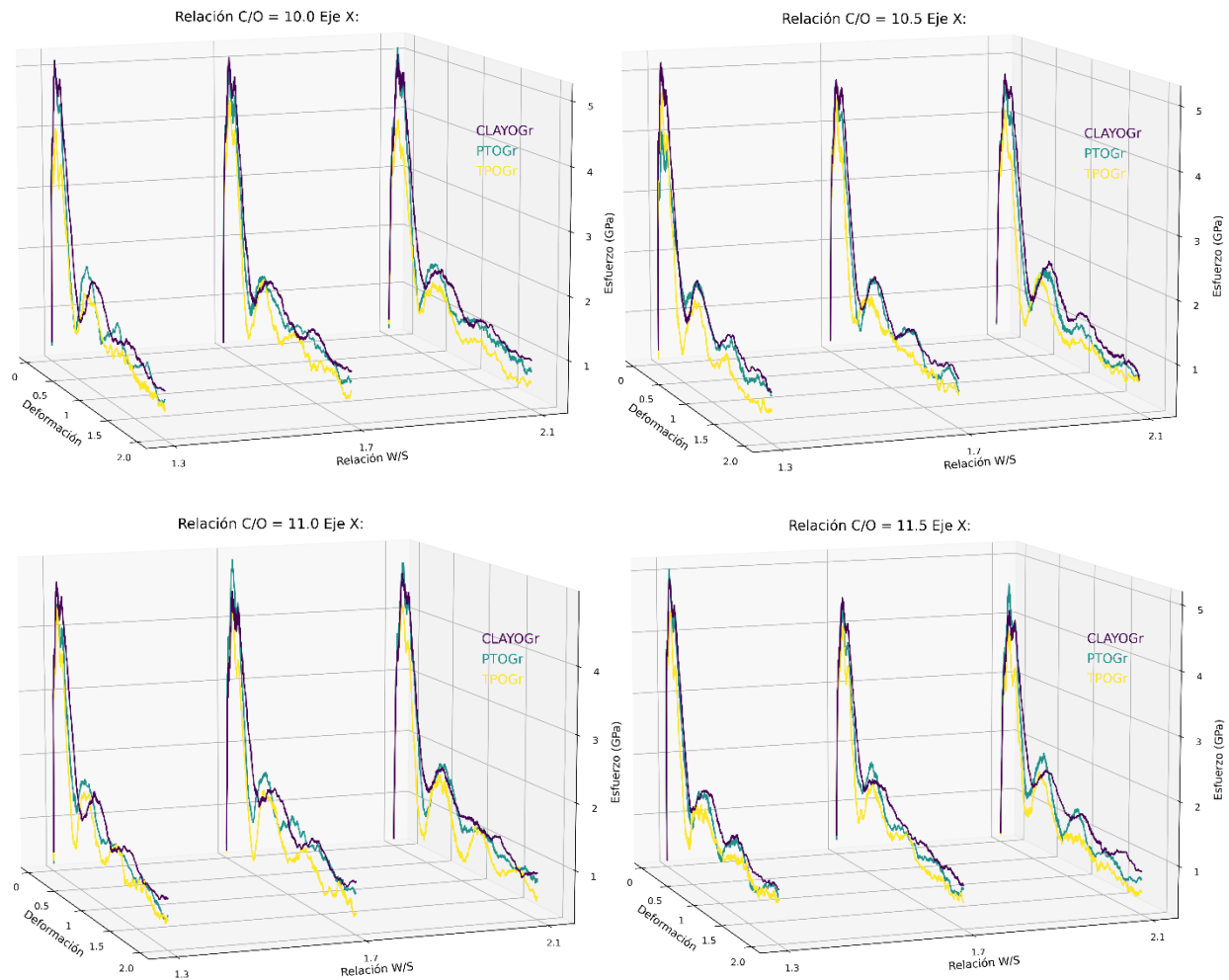
El análisis de las Figuras 47 y 48 revela un comportamiento peculiar en la resistencia tensil en los ejes x, y y z. Inicialmente, se observa un máximo de resistencia seguido de una rápida caída hacia una zona de deformación plástica. Sin embargo, más adelante en la curva, se identifican aumentos secundarios en la resistencia, que muestran máximos locales. Estos aumentos adicionales de resistencia son comparables al fenómeno de endurecimiento por deformación o dislocación típico en materiales cristalinos (Bulatov et al., 2006). Se postula que estos incrementos secundarios en la resistencia pueden estar relacionados con una reorganización microestructural del gel C-S-H con OGr, como se ha sugerido en investigaciones recientes (Hou, 2020; Zheng et al., 2020). Por otra parte, el comportamiento de resistencia tensil en el eje z es el mismo que el evaluado sin láminas de OGr, pues la curva presenta una caída abrupta provocando la fractura del material.

Los resultados de resistencia tensil para los modelos con diferentes relaciones W/S y relaciones C/O se muestran en la Tabla 31, además se muestra el porcentaje de variación de los modelos con y sin láminas de OGr, revelando un incremento en la resistencia tensil en los modelos con OGr en los ejes x de hasta 43.9%, 63.5% y 42.0% para los modelos CLAYOGr, PTOGr y TPOGr, respectivamente, teniendo en cuenta una relación C/O de 10.0, de hasta 36.7.9%, 45.2% y 54.3% para los modelos CLAYOGr, PTOGr y TPOGr, respectivamente, teniendo en cuenta una relación C/O de 10.5, de hasta 34.0%, 54.0% y 43.2% para los modelos CLAYOGr, PTOGr y TPOGr, respectivamente, teniendo en cuenta una relación C/O de 11.0, de hasta 23.7%, 46.9% y 44.4% para los modelos CLAYOGr, PTOGr y TPOGr, respectivamente, teniendo en cuenta una relación C/O de 11.5.

Además, se presentan incrementos de resistencia en los modelos con OGr en los ejes y de hasta 30.7%, 54.0% y 57.4% para los modelos CLAYOGr, PTOGr y TPOGr, respectivamente, teniendo en cuenta una relación C/O de 10.0, de hasta 42.7%, 54.5% y 62.2% para los modelos CLAYOGr, PTOGr y TPOGr, respectivamente, teniendo en cuenta una relación C/O de 10.5, de hasta 39.8%, 65.0% y 60.3% para los modelos CLAYOGr, PTOGr y TPOGr, respectivamente, teniendo en cuenta una relación C/O de 11.0, de hasta 35.5%, 59.6% y 63.8% para los modelos CLAYOGr, PTOGr y TPOGr, respectivamente, teniendo en cuenta una relación C/O de 11.5.

Lo anterior muestra que no hay una tendencia clara de incremento o disminución de la resistencia tensil teniendo en cuenta las diferentes relaciones W/S ni tampoco las relaciones C/O.

Figura 47. Comparación de curvas esfuerzo-deformación en *x* de los diferentes modelos simulados con OGr



Por último y contrario a lo anterior, se presenta una reducción de resistencia en los modelos con OGr en los ejes *z* de hasta 25.7%, 16.7% y 17.1% para los modelos CLAYOGr, PTOGr y TPOGr, respectivamente, teniendo en cuenta una relación C/O de 10.0, de hasta 21.3%, 14.8% y 20.2% para los modelos CLAYOGr, PTOGr y TPOGr, respectivamente, teniendo en cuenta una relación C/O de 10.5, de hasta 22.0%, 15.3% y 19.1% para los modelos CLAYOGr, PTOGr y

TPOGr, respectivamente, teniendo en cuenta una relación C/O de 11.0, de hasta 24.9%, 18.4% y 21.8% para los modelos CLAYOGr, PTOGr y TPOGr, respectivamente, teniendo en cuenta una relación C/O de 11.5.

Figura 48. Comparación de curvas esfuerzo-deformación en y de los diferentes modelos simulados con OGr

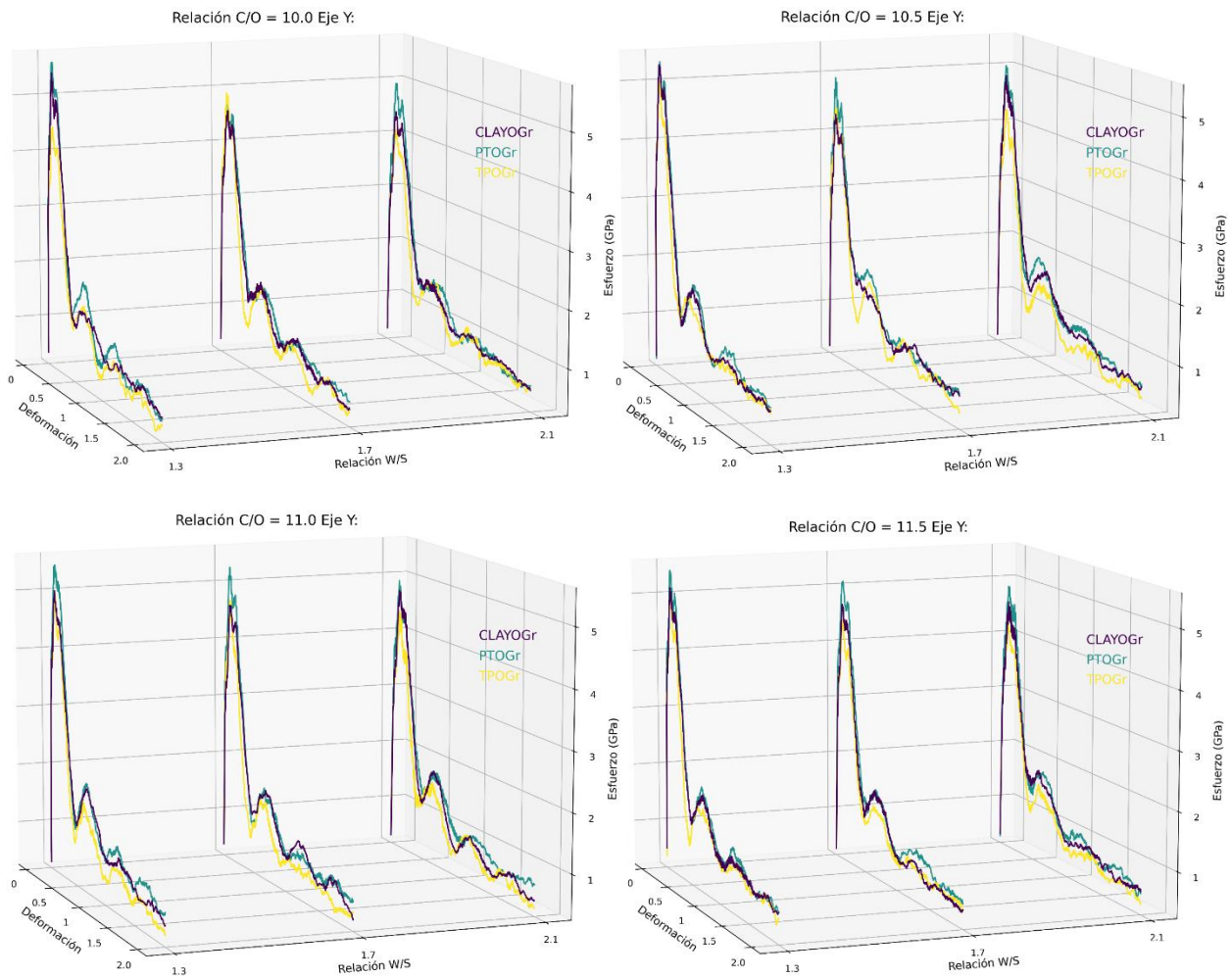


Figura 49. Comparación de curvas esfuerzo-deformación en z de los diferentes modelos simulados con OGr

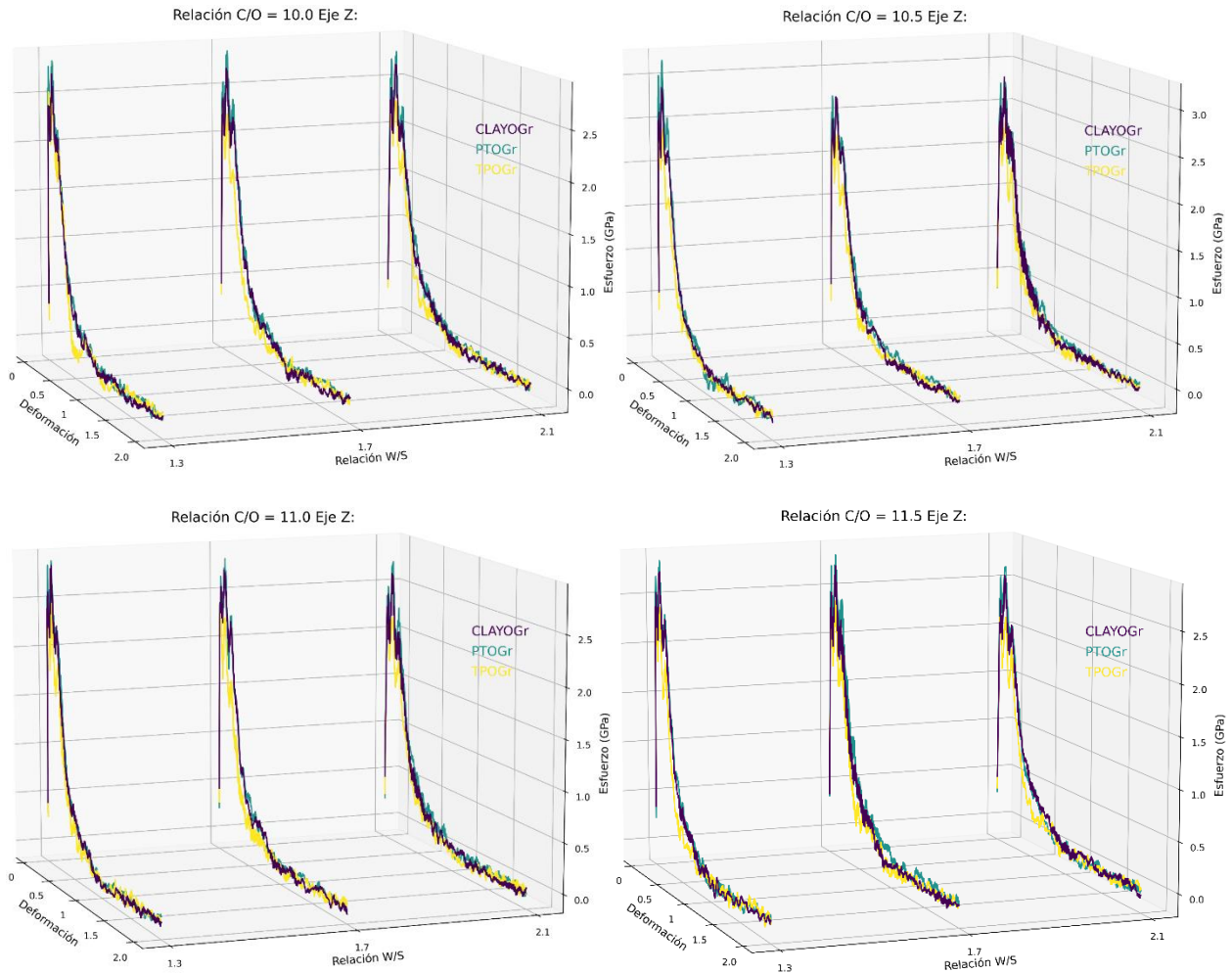


Tabla 31. Comparación de la resistencia tensil para los modelos de gel C-S-H con y sin OGr

Relación C/O = 10.0							
CLAYFF				CLAYOGr			
W/S	x	y	z	x	y	z	
1.3	4.2	4.2	3.7	5.2 (23.6)	5.5 (30.0)	2.7 (25.7)	
1.7	3.6	3.7	3.4	5.1 (39.6)	4.7 (25.3)	2.7 (20.6)	
2.1	3.5	3.4	3.0	5.0 (43.9)	4.5 (30.7)	2.7 (10.2)	
PTCLAYFF				PTOGr			

W/S	x	y	z	x	y	z
1.3	3.7	3.7	3.4	5.0 (35.8)	5.7 (54.0)	2.9 (10.2)
1.7	3.9	3.2	3.1	5.0 (28.6)	4.9 (52.1)	2.9 (16.7)
2.1	3.1	3.7	3.3	5.1 (63.5)	5.0 (34.3)	2.8 (13.7)
TPCLAYFF			TPOGr			
W/S	x	y	z	x	y	z
1.3	3.1	3.1	3.1	4.1 (33.0)	4.5 (45.0)	2.6 (17.0)
1.7	3.0	3.2	2.8	4.4 (46.4)	5.0 (57.4)	2.3 (17.1)
2.1	2.8	2.9	2.5	3.9 (42.0)	4.1 (44.9)	2.3 (10.1)
Relación C/O = 10.5						
CLAYFF			CLAYOGr			
W/S	x	y	z	x	y	z
1.3	4.2	4.2	3.7	5.2 (24.5)	5.3 (27.0)	2.9 (21.3)
1.7	3.6	3.7	3.4	4.8 (31.6)	4.4 (17.4)	2.7 (21.0)
2.1	3.5	3.4	3.0	4.8 (36.7)	4.9 (42.7)	2.8 (4.7)
PTCLAYFF			PTOGr			
W/S	x	y	z	x	y	z
1.3	3.7	3.7	3.4	4.1 (11.1)	5.4 (46.8)	3.2 (6.9)
1.7	3.9	3.2	3.1	4.8 (23.8)	5.0 (54.5)	2.7 (12.7)
2.1	3.1	3.7	3.3	4.5 (45.2)	5.1 (36.0)	2.8 (14.8)
TPCLAYFF			TPOGr			
W/S	x	y	z	x	y	z
1.3	3.1	3.1	3.1	4.7 (54.3)	5.1 (62.2)	2.5 (20.2)
1.7	3.0	3.2	2.8	4.5 (49.3)	4.5 (41.6)	2.3 (19.1)
2.1	2.8	2.9	2.5	4.1 (50.2)	4.3 (50.1)	2.3 (9.7)
Relación C/O = 11.0						
CLAYFF			CLAYOGr			
W/S	x	y	z	x	y	z
1.3	4.2	4.2	3.7	4.8 (14.2)	5.1 (20.4)	2.9 (22.0)
1.7	3.6	3.7	3.4	4.5 (23.5)	4.7 (25.7)	2.7 (19.7)
2.1	3.5	3.4	3.0	4.7 (34.0)	4.8 (39.8)	2.6 (11.8)
PTCLAYFF			PTOGr			
W/S	x	y	z	x	y	z
1.3	3.7	3.7	3.4	4.4 (14.2)	5.5 (50.0)	2.9 (15.3)
1.7	3.9	3.2	3.1	5 (23.4)	5.3 (65.0)	2.9 (7.2)
2.1	3.1	3.7	3.3	4.8 (54.1)	5.0 (33.3)	2.8 (15.4)
TPCLAYFF			TPOGr			
W/S	x	y	z	x	y	z
1.3	3.1	3.1	3.1	4.4 (43.2)	5.0 (60.3)	2.5 (19.1)

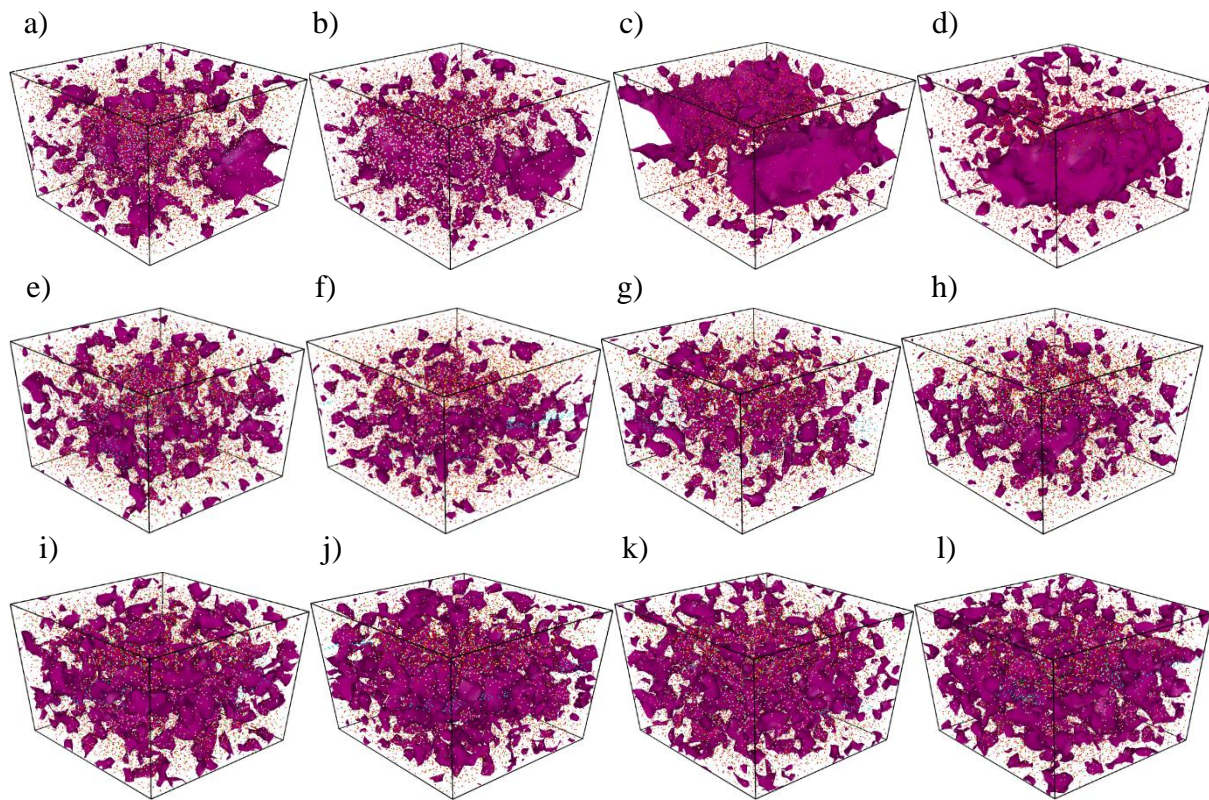
1.7	3.0	3.2	2.8	4.2 (40.9)	4.8 (50.9)	2.3 (17.3)
2.1	2.8	2.9	2.5	4.1 (40.2)	4.4 (54.5)	2.2 (13.1)
Relación C/O = 11.5						
CLAYFF				CLAYOGr		
W/S	x	y	z	x	y	z
1.3	4.2	4.2	3.7	4.9 (18.4)	5.2 (22.8)	2.8 (24.9)
1.7	3.6	3.7	3.4	4.5 (23.7)	4.7 (27.6)	2.7 (19.6)
2.1	3.5	3.4	3.0	4.2 (19.5)	4.6 (35.5)	2.6 (13.8)
PTCLAYFF				PTOGr		
W/S	x	y	z	x	y	z
1.3	3.7	3.7	3.4	5.1 (38.6)	5.5 (48.7)	2.9 (16.4)
1.7	3.9	3.2	3.1	4.3 (10.9)	5.2 (59.6)	2.9 (7.4)
2.1	3.1	3.7	3.3	4.6 (46.9)	4.9 (32.3)	2.7 (18.4)
TPCLAYFF				TPOGr		
W/S	x	y	z	x	y	z
1.3	3.1	3.1	3.1	4.4 (44.4)	5.1 (63.8)	2.4 (21.8)
1.7	3.0	3.2	2.8	4.0 (34.7)	4.5 (41.4)	2.4 (14.7)
2.1	2.8	2.9	2.5	3.8 (38.5)	4.2 (48.6)	2.3 (11.3)

Nota: en amarillo se resaltan los incrementos de la propiedad

5.3.3 Porosidad

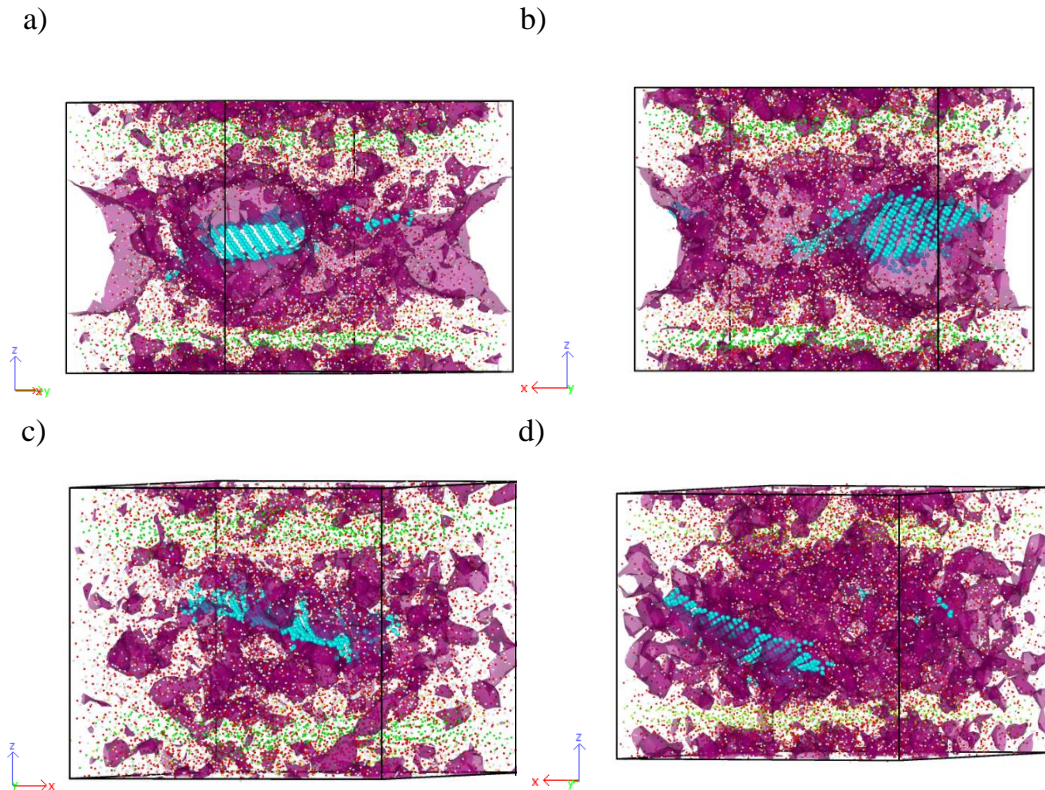
Mediante la Figura 50, se puede observar la porosidad generada en los diferentes modelos con OGr simulados a condiciones normales y condiciones geotérmicas. De forma visual, se puede decir que los poros generados en los modelos simulados a condiciones normales son más pequeños comparados con los modelos de gel C-S-H sin OGr de la Figura 33, además se reduce su interconexión. Por otro lado, se puede ver una reducción del espacio poroso en los modelos sometidos a condiciones geotérmicas comparado con los simulados a condiciones normales producto de la presión de confinamiento, sin embargo, las figuras i, j, k y l reflejan una mayor cantidad de espacio poroso producto de las altas temperaturas a las que se somete el material.

Figura 50. Porosidad de modelos con OGr con relación W/S de 2.1 y relaciones C/O de a) 10.0, b) 10.5, c) 11.0, d) 11.5 a condiciones normales, e) 10.0, f) 10.5, g) 11.0, h) 11.5 a condiciones de media entalpías y i) 10.0, j) 10.5, k) 11.0, l) 11.5 a condiciones de alta entalpía



La Figura 51 ilustra cómo se posicionan las láminas de OGr dentro del espacio interlaminar en la interfaz de los poros del gel C-S-H bajo condiciones normales. Sin embargo, bajo condiciones geotérmicas, el nanomaterial tiende a ubicarse en las cercanías del espacio poroso, ya que la reducción del tamaño de los poros dificulta su posicionamiento en la interfaz, además, de manera cualitativa no se evidencia que el OGr atraviese los espacios porosos del material.

Figura 51. Posicionamiento de las láminas de OGr con relación $C/O=10.0$ en los modelos de gel C-S-H con relación W/S de 2.1, a condiciones normales (a y b) y a condiciones geotérmicas de media (c) y alta entalpía (d)

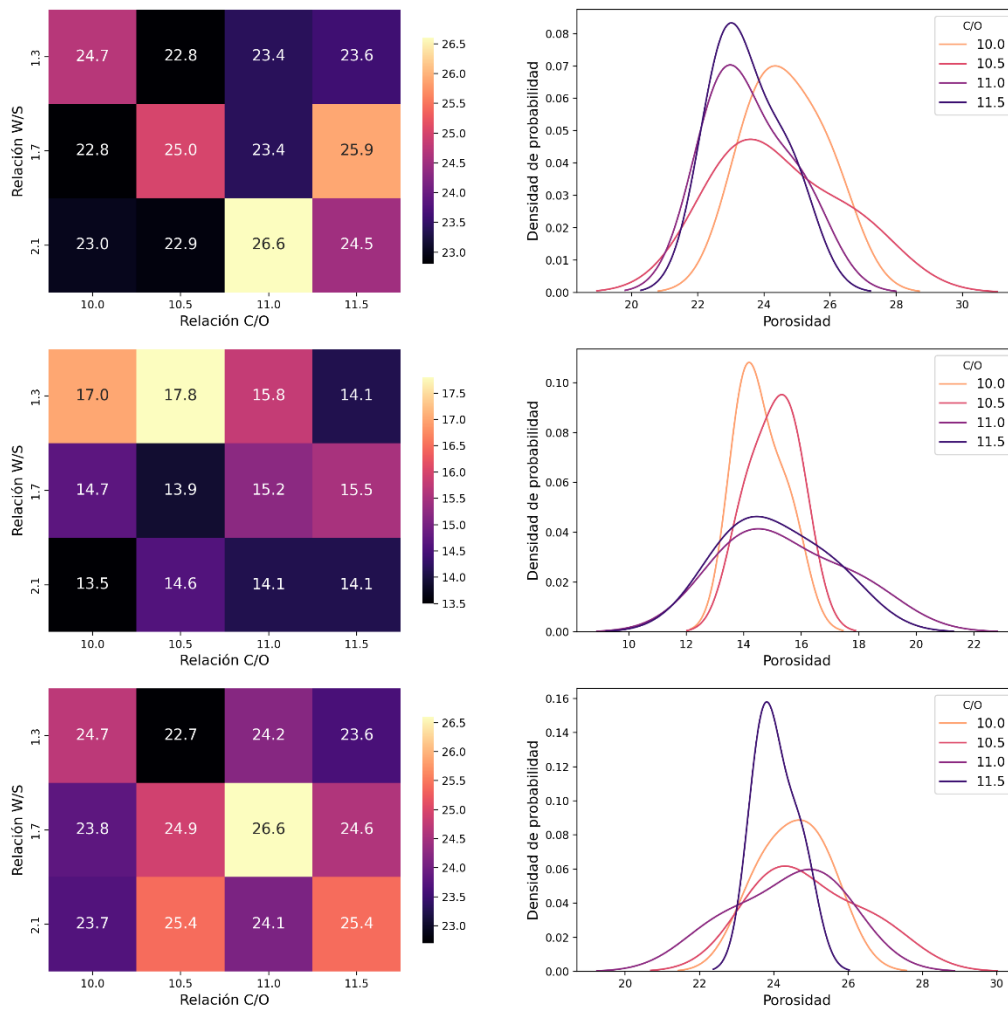


En la Figura 52 se muestran los diferentes resultados de porosidad obtenidos para los modelos simulados a condiciones normales, condiciones de media entalpía y condiciones de alta entalpía, respectivamente. Por otro lado, a través de la tabla 32 se puede ver los valores de porosidad determinados bajo el campo de fuerza implementado, así como el porcentaje de variación entre el módulo obtenido sin y con láminas de OGr a condiciones normales y cada una de las condiciones geotérmicas evaluadas.

Los datos obtenidos revelan una sutil tendencia a la disminución de la porosidad de los modelos a medida que la relación W/S aumenta, contrario a los modelos sin OGr en los cuales la

porosidad tiende a aumentar con el incremento de agua en el sistema. Por el contrario, una ligera tendencia al aumento de la porosidad con el incremento de la relación C/O, sin embargo, la tendencia no es del todo clara.

Figura 52. Mapa de calor y KDE del porcentaje de porosidad para los modelos CLAYOGr, PTOGr y TPOGr.



Por otro lado, al comparar los modelos con y sin láminas de OGr, se puede ver como la porosidad incrementa en los modelos con OGr a condiciones normales únicamente con la relación

W/S más baja simulada, de 14.3%, 5.6%, 8.3% y 9.3%, teniendo en cuenta las relaciones C/O de 10.0, 10.5, 11.0 y 11.5, respectivamente. De forma contraria y de manera general, los modelos con OGr reflejan un incremento de porosidad a condiciones geotérmica, se puede ver como la porosidad incrementa en los modelos con OGr a condiciones geotérmicas de media entalpía hasta 45.7%, 79.8%, 59.6% y 53.5%, y a condiciones geotérmicas de alta entalpía hasta 18.0%, 23.9%, 32.3% y 22.4%, teniendo en cuenta las relaciones C/O de 10.0, 10.5, 11.0 y 11.5, respectivamente.

Tabla 32. Comparación de la porosidad para los modelos de gel C-S-H con y sin OGr

Relación C/S = 1.7						
Relación C/O =10.0						
W/S	CLAYFF	CLAYOGr	PTCLAYFF	PTOGr	TPCLAYFF	TPOGr
1.3	21.6	24.7 (14.3)	9.9	17.0 (41.7)	21.6	24.7 (14.4)
1.7	29.6	22.8 (23.0)	10.1	14.7 (45.5)	20.1	23.8 (18.4)
2.1	29.7	23.0 (22.6)	12.1	13.5 (11.6)	24.7	23.7 (4.0)
Relación C/O =10.5						
W/S	CLAYFF	CLAYOGr	PTCLAYFF	PTOGr	TPCLAYFF	TPOGr
1.3	21.6	22.8 (5.6)	9.9	17.8 (79.8)	21.6	22.7 (5.1)
1.7	29.6	25.0 (23.0)	10.1	13.9 (37.6)	20.1	24.9 (23.9)
2.1	29.7	22.9 (22.9)	12.1	14.6 (20.7)	24.7	25.4 (2.8)
Relación C/O =11.0						
W/S	CLAYFF	CLAYOGr	PTCLAYFF	PTOGr	TPCLAYFF	TPOGr
1.3	21.6	23.4 (8.3)	9.9	15.8 (59.6)	21.6	24.2 (12.0)
1.7	29.6	23.4 (20.9)	10.1	15.2 (50.5)	20.1	26.6 (32.3)
2.1	29.7	26.6 (10.4)	12.1	14.1 (16.5)	24.7	24.1 (2.4)
Relación C/O =11.5						
W/S	CLAYFF	CLAYOGr	PTCLAYFF	PTOGr	TPCLAYFF	TPOGr
1.3	21.6	23.6 (9.3)	9.9	14.1 (42.4)	21.6	23.6 (9.6)
1.7	29.6	25.9 (12.5)	10.1	15.5 (53.5)	20.1	24.6 (22.4)
2.1	29.7	24.5 (17.5)	12.1	14.1 (16.5)	24.7	25.4 (2.8)

Nota: en amarillo se resaltan los incrementos de la propiedad

Según diferentes estudios (Hulagabali et al., 2023; Murugan et al., 2016; Qureshi & Panesar, 2019), la inclusión de láminas de OGr en el gel C-S-H conlleva un aumento en la cantidad de poros más pequeños y una disminución en la porosidad total del sistema. Estos hallazgos son consistentes con los resultados de porosidad obtenidos en las simulaciones realizadas bajo condiciones normales. Sin embargo, cabe destacar que esta reducción total de porosidad no se observa en los modelos simulados bajo condiciones geotérmicas, donde se evidencia un claro aumento en el espacio poroso.

La discrepancia entre los resultados obtenidos bajo simulación con DM y los experimentales puede ser producto de las limitaciones del campo de fuerza utilizado, al ser un campo de fuerza no reactivo se pueden simplificar interacciones químicas entre átomos y moléculas. Por otro lado, las condiciones específicas de presión y temperatura también pueden influir en estos resultados.

5.3.3.1 Área superficial

En la Figura 52 se muestran los diferentes valores de área superficial obtenidos para los modelos simulados a condiciones normales, condiciones de media entalpía y condiciones de alta entalpía, respectivamente. Los datos obtenidos revelan una tendencia a la disminución del área superficial de los modelos a medida que la relación W/S aumenta, contrario a los modelos sin OGr en los cuales tiende a aumentar con el incremento de agua en el sistema y no hay una tendencia clara del incremento o disminución con la variación de la relación C/O.

A través de la tabla 33, se observan los valores de área superficial determinados bajo el campo de fuerza utilizado, junto con el porcentaje de variación de esta propiedad en ausencia y presencia de láminas de OGr bajo condiciones normales y distintas condiciones geotérmicas. Se

destaca una alteración significativa en el área superficial de los modelos de gel C-S-H con OGr, lo que sugiere que, además de aumentar la porosidad como se mostró anteriormente, los poros también se vuelven más pequeños.

Figura 53. Mapa de calor y KDE del área superficial para los modelos CLAYOGr, PTOGr y TPOGr.

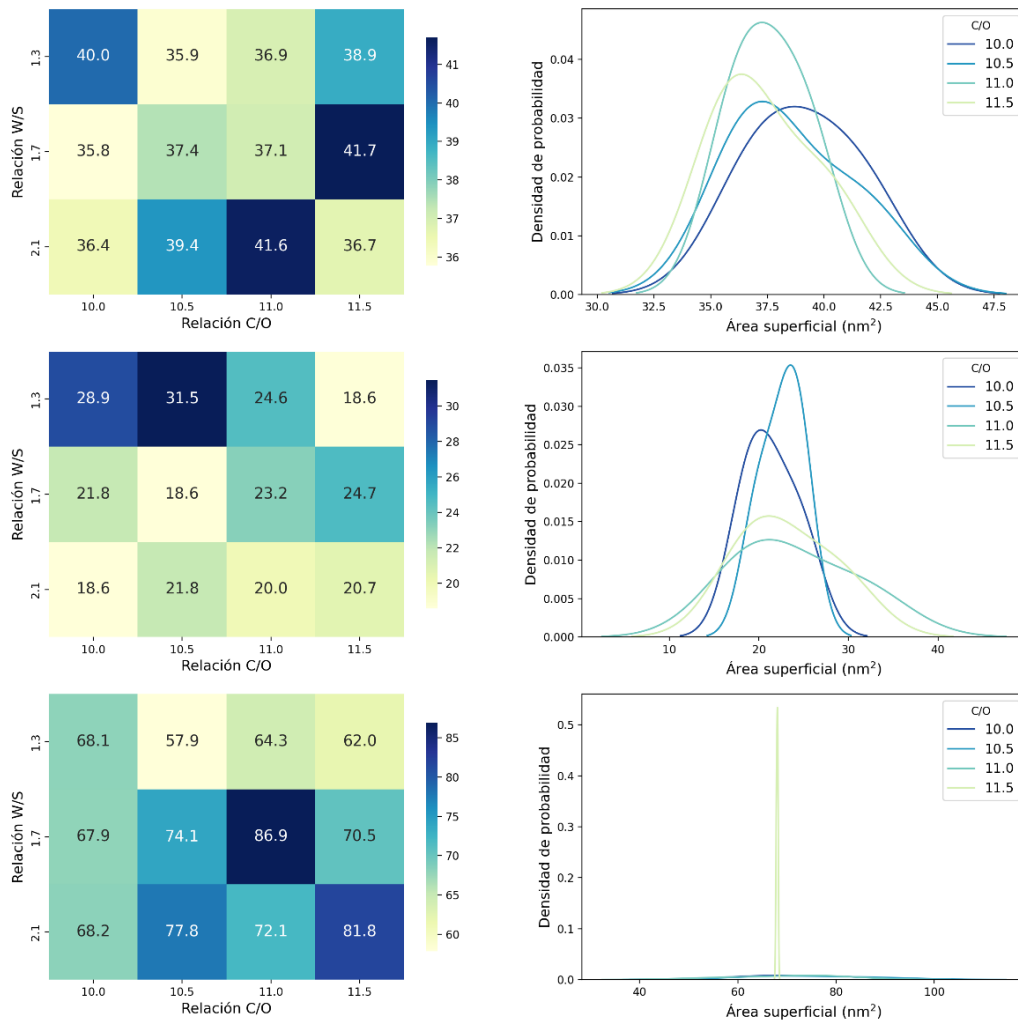


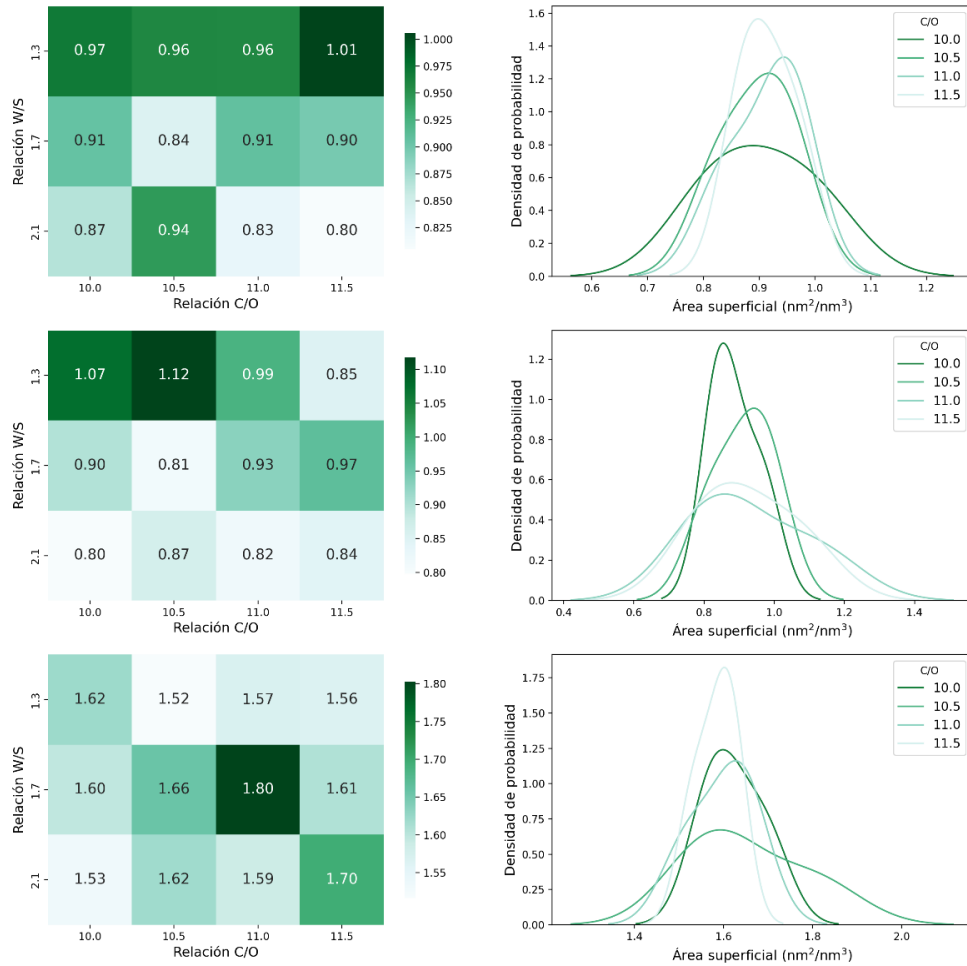
Tabla 33. Comparación del área superficial en nm^2 para los modelos de gel C-S-H con y sin OGr

Relación C/S = 1.7						
Relación C/O =10.0						
W/S	CLAYFF	CLAYOGr	PTCLAYFF	PTOGr	TPCLAYFF	TPOGr
1.3	8.7	40.0 (359)	1.8	28.9 (1483)	12.3	68.1 (451)
1.7	12.3	35.8 (190)	2.0	21.8 (978)	11.2	67.9 (504)
2.1	12.6	36.4 (188)	3.5	18.6 (424)	9.2	68.2 (640)
Relación C/O =10.5						
W/S	CLAYFF	CLAYOGr	PTCLAYFF	PTOGr	TPCLAYFF	TPOGr
1.3	8.7	35.9 (311)	1.8	31.5 (1622)	12.3	57.9 (369)
1.7	12.3	37.4 (191)	2.0	18.6 (816)	11.2	74.1 (560)
2.1	12.6	39.4 (211)	3.5	21.8 (515)	9.2	77.8 (745)
Relación C/O =11.0						
W/S	CLAYFF	CLAYOGr	PTCLAYFF	PTOGr	TPCLAYFF	TPOGr
1.3	8.7	36.9 (323)	1.8	24.6 (1245)	12.3	64.3 (421)
1.7	12.3	37.1 (201)	2.0	23.2 (1049)	11.2	86.9 (674)
2.1	12.6	41.6 (229)	3.5	20 (463)	9.2	72.1 (683)
Relación C/O =11.5						
W/S	CLAYFF	CLAYOGr	PTCLAYFF	PTOGr	TPCLAYFF	TPOGr
1.3	8.7	38.9 (346)	1.8	18.6 (920)	12.3	62.0 (402)
1.7	12.3	41.7 (238)	2.0	24.7 (1119)	11.2	70.5 (528)
2.1	12.6	36.7 (190)	3.5	20.7 (483)	9.2	81.8 (788)

5.3.3.2 Área superficial específica

En la Figura 53 se muestran los diferentes valores de área superficial específica obtenidos para los modelos simulados a condiciones normales, condiciones de media entalpía y condiciones de alta entalpía, respectivamente. Los datos obtenidos revelan una tendencia a la disminución del área superficial específica de los modelos a medida que la relación W/S aumenta, contrario a los modelos sin OGr en los cuales tiende a aumentar con el incremento de agua en el sistema y no hay una tendencia clara del incremento o disminución con la variación de la relación C/O.

Figura 54. Mapa de calor y KDE del área superficial específica para los modelos CLAYOGr, PTOGr y TPOGr.



En la tabla 34 se presentan los valores del área superficial específica determinados utilizando el campo de fuerza empleado, junto con el porcentaje de variación entre el área superficial específica obtenida en condiciones normales y en cada una de las condiciones geotérmicas evaluadas. Se destaca una alteración significativa en el área superficial específica de los modelos de gel C-S-H con OGr bajo condiciones geotérmicas, lo que confirma una reducción en el tamaño de los poros.

Tabla 34. Comparación del área superficial específica en $\text{nm}^2 / \text{nm}^3$ para los modelos de gel C-S-H con y sin OGr

Relación C/S = 1.7						
Relación C/O =10.0						
W/S	CLAYFF	CLAYOGr	PTCLAYFF	PTOGr	TPCLAYFF	TPOGr
1.3	1.04	0.97 (6.5)	0.50	1.1 (114)	1.42	1.62 (14.5)
1.7	0.92	0.91 (1.9)	0.51	0.9 (75.1)	1.32	1.6 (20.5)
2.1	0.89	0.87 (3.1)	0.71	0.8 (12.1)	0.81	1.53 (90.1)
Relación C/O =10.5						
W/S	CLAYFF	CLAYOGr	PTCLAYFF	PTOGr	TPCLAYFF	TPOGr
1.3	1.04	0.96 (7.6)	0.50	1.12 (122)	1.42	1.52 (7.0)
1.7	0.92	0.84 (3.8)	0.51	0.81 (58.5)	1.32	1.66 (25.1)
2.1	0.89	0.95 (5.7)	0.71	0.87 (21.6)	0.81	1.62 (100.7)
Relación C/O =11.0						
W/S	CLAYFF	CLAYOGr	PTCLAYFF	PTOGr	TPCLAYFF	TPOGr
1.3	1.04	0.96 (7.7)	0.50	0.99 (97.0)	1.42	1.57 (10.8)
1.7	0.92	0.91 (1.6)	0.51	0.93 (81.3)	1.32	1.8 (36.1)
2.1	0.89	0.83 (7.5)	0.71	0.82 (14.9)	0.81	1.59 (96.9)
Relación C/O =11.5						
W/S	CLAYFF	CLAYOGr	PTCLAYFF	PTOGr	TPCLAYFF	TPOGr
1.3	1.04	1.0 (3.0)	0.50	0.85 (69.7)	1.42	1.57 (10.4)
1.7	0.92	0.9 (2.8)	0.51	0.97 (88.3)	1.32	1.61 (21.3)
2.1	0.89	0.81 (9.9)	0.71	0.85 (18.6)	0.81	1.67 (110)

Nota: en amarillo se resaltan los incrementos de la propiedad

6. Conclusiones

Los modelos de gel C-S-H construidos demuestran estabilidad estructural tanto después de las simulaciones bajo condiciones normales como geotérmicas, además de mantener una estabilidad energética. Asimismo, la densidad promedio de los modelos se ajusta a los datos experimentales, lo que sugiere que las estructuras construidas proporcionan una representación precisa del gel. Esta conclusión resalta la confiabilidad y validez de los modelos desarrollados para estudiar su comportamiento mecánico en diferentes condiciones termodinámicas.

La validación de los modelos mediante la comparación de las propiedades mecánicas obtenidas a partir de simulaciones de DM con datos de la literatura revela que el campo de fuerza CSHFF tiende a sobreestimar las propiedades del gel. Esto se debe a que las estructuras simuladas no reproducen una porosidad significativa o característica de este material, lo que afecta la precisión de las predicciones.

Esta investigación muestra un aumento en las propiedades elásticas del gel C-S-H simulado bajo el campo de fuerza ClayFF, principalmente bajo condiciones geotérmicas de media entalpía, con incrementos porcentuales de hasta 19.8%, 19.3%, 25.0% y 18.5%, respectivamente, para el Módulo de Young, Módulo de Cizalla, Módulo Volumétrico y Relación de Poisson, relacionados con las condiciones de alta presión de confinamiento en el pozo que generan una mayor rigidez en el material, en comparación con las mismas propiedades calculadas bajo condiciones normales. Esto sugiere que las pruebas de laboratorio realizadas en muestras de cemento curadas en condiciones normales no reflejan con precisión las condiciones de curado del cemento en un pozo,

lo que podría resultar en propiedades elásticas subestimadas. En este sentido, la DM demuestra ser una técnica poderosa para estudiar las propiedades de los materiales bajo condiciones extremas.

La resistencia del gel C-S-H disminuye en menor medida bajo condiciones de media entalpía y en mayor medida bajo condiciones de alta entalpía en comparación con las condiciones normales. Sin embargo, después de alcanzar el pico de resistencia máxima, el comportamiento del material es similar en todos los modelos construidos, demostrando su capacidad para deformarse plásticamente, excepto en la resistencia a lo largo del eje z , donde se observa una fractura repentina debido a planos débiles en las láminas complejas del gel C-S-H. Además, los diferentes modelos simulados bajo el campo de fuerza ClayFF a condiciones normales y geotérmicas muestran una disminución de la resistencia con el aumento de la cantidad de agua en el sistema, así como un “retroceso de la resistencia” característico de sistemas sometidos a altas temperaturas.

Los modelos de gel C-S-H con láminas de OGr exhiben un incremento en las propiedades elásticas bajo condiciones normales, lo que lo convierte en un material más rígido. Sin embargo, bajo condiciones geotérmicas, no se observa una tendencia clara en el aumento o disminución del módulo de Young. En cambio, la relación de Poisson y el Módulo Volumétrico tienden a disminuir, mientras que el Módulo de Cizalla tiende a aumentar. A pesar de esta mayor rigidez del material, la inclusión de OGr en el gel resulta en un aumento de la resistencia a la tracción hasta en un 65% en los ejes x y y , además de un efecto de "endurecimiento por deformación", pues la resistencia exhibe incrementos secundarios en curva esfuerzo-deformación que pueden estar relacionados con una reorganización microestructural del gel C-S-H con OGr, mostrando entonces que este nanomaterial mejora las propiedades mecánicas del gel C-S-H, exhibiendo un comportamiento

más dúctil ante esfuerzos de compresión y más rígido ante los esfuerzos de cizalla y tensión. No obstante, se observa una reducción en la resistencia a la tracción en el eje z en comparación con los modelos sin láminas de OGr.

La incorporación de láminas de OGr en el gel C-S-H bajo condiciones geotérmicas conduce a un aumento en la formación de poros más finos en el sistema, así como a un incremento general en la porosidad. Este fenómeno podría mejorar la microestructura y la durabilidad del material, pues la presencia de poros más finos ayuda a evitar la interconexión y la alta permeabilidad en la matriz del material, lo que a su vez influye en la reducción del flujo de fluidos a través de la misma.

7. Recomendaciones

Se recomienda investigar las propiedades térmicas del gel C-S-H con láminas de OGr para comprender su respuesta a esfuerzos térmicos en pozos geotérmicos. Además, se sugiere emplear campos de fuerza reactivos para considerar interacciones químicas entre átomos y moléculas. Esto permitirá una mejor comprensión de cómo el material se comporta bajo condiciones geotérmicas y facilitará el diseño de estructuras resistentes y duraderas para aplicaciones en pozos geotérmicos. Además, es importante validar los resultados obtenidos en las simulaciones de DM bajo condiciones geotérmicas mediante pruebas de laboratorio.

Referencias Bibliográficas

- Aili, A., Vandamme, M., Torrenti, J.-M., Masson, B., & Sanahuja, J. (2016). Time evolutions of non-aging viscoelastic Poisson's ratio of concrete and implications for creep of C-S-H. *Cement and Concrete Research*, 90, 144-161. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.09.014>
- Arias, H. (2013). *Use of Finite-element Analysis to Improve Well Cementing in HTHP Conditions* [Thesis]. <https://oaktrust.library.tamu.edu/handle/1969.1/151203>
- Bonaccorsi, E., Merlino, S., & Kampf, A. R. (2005). The Crystal Structure of Tobermorite 14 A (Plombierite), a C-S-H Phase. *Journal of the American Ceramic Society*, 88(3), 505. https://www.academia.edu/10849306/The_Crystal_Structure_of_Tobermorite_14_A_Plombierite_a_CSH_Phase
- Carrillo, Z. C. (s. f.). *Introducción a la mecánica de rocas y sus aplicaciones en la industria del petróleo* [Text.Book]. Portal de Publicaciones UIS. Recuperado 4 de marzo de 2024, de <https://ediciones.uis.edu.co/index.php/publicacionesuis/catalog/book/102>
- Chintalapudi, K., & Pannem, R. M. R. (2020). An intense review on the performance of Graphene Oxide and reduced Graphene Oxide in an admixed cement system. *Construction and Building Materials*, 259. Scopus. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120598>
- Chuah, S., Pan, Z., Sanjayan, J. G., Wang, C. M., & Duan, W. H. (2014). Nano reinforced cement and concrete composites and new perspective from graphene oxide. *Construction and Building Materials*, 73, 113-124. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.09.040>
- Constantinides, G., & Ulm, F.-J. (2007). The nanogranular nature of C-S-H. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 55(1), 64-90. <https://doi.org/10.1016/j.jmps.2006.06.003>

- Crystallography Open Database: Search.* (s. f.). Recuperado 5 de junio de 2022, de <http://www.crystallography.net/cod/search.html>
- Cygan, R. T., Liang, J.-J., & Kalinichev, A. G. (2004). Molecular Models of Hydroxide, Oxyhydroxide, and Clay Phases and the Development of a General Force Field. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(4), 1255-1266. <https://doi.org/10.1021/jp0363287>
- Dahlan, A. S. (2021). Impact of nanotechnology on high performance cement and concrete. *Journal of Molecular Structure*, 1223, 128896. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128896>
- De Silva, K. K. H., Huang, H.-H., Joshi, R. K., & Yoshimura, M. (2017). Chemical reduction of graphene oxide using green reductants. *Carbon*, 119, 190-199. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.04.025>
- Edelsbrunner, H., & Mücke, E. P. (1994). Three-dimensional alpha shapes. *ACM Transactions on Graphics*, 13(1), 43-72. <https://doi.org/10.1145/174462.156635>
- Fang, F., & Zhu, P. (2014). Molecular Dynamics. En C.I.R.P., L. Laperrière, & G. Reinhart (Eds.), *CIRP Encyclopedia of Production Engineering* (pp. 1-5). Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-642-35950-7_16729-1
- Fu, J., Bernard, F., & Kamali-Bernard, S. (2018). Assessment of the elastic properties of amorphous calcium silicates hydrates (I) and (II) structures by molecular dynamics simulation. *Molecular Simulation*, 44(4), 285-299. <https://doi.org/10.1080/08927022.2017.1373191>
- Fu, J., Kamali-Bernard, S., Bernard, F., & Cornen, M. (2018). Comparison of mechanical properties of C-S-H and portlandite between nano-indentation experiments and a modeling

- approach using various simulation techniques. *Composites Part B: Engineering*, 151, 127-138. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.05.043>
- Hoang, N. H., Bois, A. P., Naumann, M., Sæther, S., & Coudert, T. (2022). Effect of Cement Behaviour on Casing Integrity in Superhot Geothermal Wells: A Numerical Study. *All Days*, ARMA-2022-0738. <https://doi.org/10.56952/ARMA-2022-0738>
- Hou, D. (2020). *Molecular Simulation on Cement-Based Materials: From Theory to Application*. Springer Singapore. <https://doi.org/10.1007/978-981-13-8711-1>
- Hou, D., Ma, H., Zhu, Y., & Li, Z. (2014). Calcium silicate hydrate from dry to saturated state: Structure, dynamics and mechanical properties. *Acta Materialia*, 67, 81-94. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.12.016>
- Hu, C., Gao, Y., Chen, B., Zhang, Y., & Li, Z. (2016). Estimation of the poroelastic properties of calcium-silicate-hydrate (C-S-H) gel. *Materials & Design*, 92, 107-113. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.12.016>
- Hulagabali, M. M., Vesmawala, G. R., & Patil, Y. D. (2023). Synthesis, characterization, and application of graphene oxide and reduced graphene oxide and its influence on rheology, microstructure, and mechanical strength of cement paste. *Journal of Building Engineering*, 71, 106586. <https://doi.org/10.1016/j.job.2023.106586>
- Jorgensen, W. L., Maxwell, D. S., & Tirado-Rives, J. (1996). Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 118(45), 11225-11236. <https://doi.org/10.1021/ja9621760>
- Jupudi, H., Massion, C., & Radonjic, M. (2023). *Performance evaluation of structurally modified wellbore cement with graphene nanoplatelets undergone thermal cyclic loading—*

- ScienceDirect*. <https://www.sciencedirect-com.bibliotecavirtual.uis.edu.co/science/article/pii/S0375650523001669>
- Kovačević, G., Nicoleau, L., Nonat, A., & Veryazov, V. (2016). Revised Atomistic Models of the Crystal Structure of C–S–H with high C/S Ratio. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 230. <https://doi.org/10.1515/zpch-2015-0718>
- Laugesen, J. L. (2005). Density functional calculations of elastic properties of portlandite, Ca(OH)₂. *Cement and Concrete Research*, 35(2), 199-202. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.07.036>
- López Meza, A. C. (2022). *Estudio teórico del efecto de la incorporación de óxido de grafeno sobre el cemento*. <https://noesis.uis.edu.co/handle/20.500.14071/11820>
- Massion, C., Lu, Y., Crandall, D., Bungler, A., & Radonjic, M. (2022). *Graphene nanoplatelets reinforced cement as a solution to leaky wellbores reinforcing weak points in hydrated Portland cement with graphene nanoparticles improves mechanical and chemical durability of wellbore cements—ScienceDirect*. <https://www.sciencedirect-com.bibliotecavirtual.uis.edu.co/science/article/pii/S0958946522003195>
- Materiales de construcción (Director). (2017, abril 13). *Fraguado de los Componentes Principales del Cemento Portland*. https://www.youtube.com/watch?v=XqpEA19X_U8
- Murugan, M., Santhanam, M., Sen Gupta, S., Pradeep, T., & Shah, S. P. (2016). Influence of 2D rGO nanosheets on the properties of OPC paste. *Cement and Concrete Composites*, 70, 48-59. Scopus. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2016.03.005>
- Nelson, E. B., & Guillot, D. (Eds.). (2006). *Well cementing* (2nd ed). Schlumberger.
- Pei, S., & Cheng, H.-M. (2012). The reduction of graphene oxide. *Carbon*, 50(9), 3210-3228. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.11.010>

- Pellenq, R. J.-M., Kushima, A., Shahsavari, R., Van Vliet, K. J., Buehler, M. J., Yip, S., & Ulm, F.-J. (2009). A realistic molecular model of cement hydrates. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 106(38), 16102-16107. <https://doi.org/10.1073/pnas.0902180106>
- Phi, T., Elgaddafi, R., Al Ramadan, M., Ahmed, R., & Teodoriu, C. (2019). Well Integrity Issues: Extreme High-Pressure High-Temperature Wells and Geothermal Wells a Review. *Day 3 Thu, November 21, 2019*, D031S007R001. <https://doi.org/10.2118/198687-MS>
- Pyatina, T., Sugama, T., Bour, D., Beasant, P., & Consulting, B. (2020). Effect of nano additives on hydration and properties of cementitious materials at elevated temperatures. *GRC Transactions*, 44.
- Qureshi, T. S., & Panesar, D. K. (2019). Impact of graphene oxide and highly reduced graphene oxide on cement based composites. *Construction and Building Materials*, 206, 71-83. Scopus. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.01.176>
- Rachimillah, A. P., Azwar, C., Johri, A., Osman, A., & Tanoto, E. (2021, junio 4). Obtaining Zonal Isolation in Geothermal Wells. *Day 1 Tue, June 08, 2021*. IADC/SPE Asia Pacific Drilling Technology Conference, Virtual. <https://doi.org/10.2118/201068-MS>
- Richardson, I. G. (2008). The calcium silicate hydrates. *Cement and Concrete Research*, 38(2), 137-158. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.11.005>
- Schlick, T. (2010). *Molecular Modeling and Simulation: An Interdisciplinary Guide: An Interdisciplinary Guide* (Vol. 21). Springer New York. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-6351-2>

- Shahsavari, R., Pellenq, R., & Ulm, F.-J. (2010). Empirical force fields for complex hydrated calcio-silicate layered materials. *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, 13, 1002-1011. <https://doi.org/10.1039/c0cp00516a>
- Sinclair, R. C., & Coveney, P. V. (2019). Modeling Nanostructure in Graphene Oxide: Inhomogeneity and the Percolation Threshold. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 59(6), 2741-2745. <https://doi.org/10.1021/acs.jcim.9b00114>
- Speziale, S., Reichmann, H. J., Schilling, F. R., Wenk, H. R., & Monteiro, P. J. M. (2008). Determination of the elastic constants of portlandite by Brillouin spectroscopy. *Cement and Concrete Research*, 38(10), 1148-1153. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.05.006>
- Stobinski, L., Lesiak, B., Malolepszy, A., Mazurkiewicz, M., Mierzwa, B., Zemek, J., Jiricek, P., & Bieloshapka, I. (2014). Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 195, 145-154. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2014.07.003>
- Thomas, J. (s. f.). The Surface Area of Hardened Cement Paste as Measured by Various Techniques. *Concrete Science and Engineering*.
- Thomas, J. J., & Jennings, H. M. (2006). A colloidal interpretation of chemical aging of the C-S-H gel and its effects on the properties of cement paste. *Cement and Concrete Research*, 36(1), 30-38. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.10.022>
- Tkachev, S. V., Buslaeva, E. Yu., Naumkin, A. V., Kotova, S. L., Laure, I. V., & Gubin, S. P. (2012). Reduced graphene oxide. *Inorganic Materials*, 48(8), 796-802. <https://doi.org/10.1134/S0020168512080158>

- Urade, A. R., Lahiri, I., & Suresh, K. S. (2023). Graphene Properties, Synthesis and Applications: A Review. *JOM*, 75(3), 614-630. <https://doi.org/10.1007/s11837-022-05505-8>
- Verlet, L. (1967). Computer «Experiments» on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. *Physical Review*, 159(1), 98-103. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.159.98>
- Wang, P., Bernard, F., & Kamali-Bernard, S. (2024). Mechanical properties of calcium-silicate-hydrates (C-S-H) gel colloid at sub-micro scale by using molecular dynamics based cohesive zone representation of inter-globule interaction. *Construction and Building Materials*, 416, 134683. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.134683>
- Wang, S., Li, Y., Wu, L., He, X., Jian, L., & Chen, Q. (2022). Investigation on thermal conductivity property and hydration mechanism of graphene-composite cement for geothermal exploitation. *Geothermics*, 104, 102477. <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2022.102477>
- Wilcox, B., Oyeneyin, B., & Islam, S. (2016, agosto 2). *HPHT Well Integrity and Cement Failure*. SPE Nigeria Annual International Conference and Exhibition. <https://doi.org/10.2118/184254-MS>
- Yin, H., Wang, X., Qin, H., Wang, S., & Cai, K. (2023). Nanoindentation Study of Calcium-Silicate-Hydrate Gel via Molecular Dynamics Simulations. *Nanomaterials*, 13(18), Article 18. <https://doi.org/10.3390/nano13182578>
- Zhai, S., Pang, B., Liu, G., Zhang, Y., Xu, K., She, W., & Zhang, Y. (2021). Investigation on preparation and multifunctionality of reduced graphene oxide cement mortar. *Construction and Building Materials*, 275, 122119. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.122119>

Apéndices

Apéndice A. *Script de simulación en LAMMPS para someter los modelos de gel C-S-H a condiciones geotérmicas de alta entalpía.*

```

#LAMMPS Input file
# High Enthalpy conditions
clear

# ----other settings ----
variable fs index 1
variable nfrequ index 100 # = Nevery * Nrepeat
variable tdamp equal ${fs}*100
variable pdamp equal ${fs}*1000

# ---- Structure settings ----
units real
atom_style full
dimension 3
boundary p p p
timestep ${fs}

# ---- Potential settings ----
pair_style lj/cut/coul/long 10.0 10.0
special_bonds lj/coul 0.000000 1.00000 1.000000 angle yes dihedral no
pair_modify mix arithmetic
bond_style harmonic
angle_style harmonic
box tilt large

#----Read structure-----
read_data 300down.dat # read initial data
set type 1 charge 1.3600 #CAO
set type 2 charge 2.0000 #Caw
set type 3 charge 0.4250 #Ho
set type 4 charge -1.0500 #Ob
set type 5 charge -1.1808 #Obos
set type 6 charge -0.9500 #Oh
set type 7 charge 2.1000 #st
set type 8 charge 0.4250 #How
set type 9 charge 0.4100 #Hw
set type 10 charge -0.9500 #Ohw
set type 11 charge -0.8200 #Ow
group water type 9 11
group ohw type 8 10
group caw type 2
group oh type 3 6
kspace_style ppm 1e-4
neighbor 3.0 bin
neigh_modify every 1 delay 5 check yes

# ---- Output setting ----
thermo_style custom step etotal temp lx vol press density

```

```

thermo    ${nfrequ}

# ----- Output setting -----
dump      md all custom 1000 md.lamppstrj id mol type x y z ix iy iz

variable Energy equal etotal
variable pe equal pe
variable ke equal ke
variable evdwl equal evdwl
variable ecoul equal ecoul
variable epair equal epair
variable elong equal elong
variable etail equal etail
variable temp equal temp
variable press equal press
variable vol equal vol
variable lx equal lx
variable ly equal ly
variable lz equal lz
variable density equal density

# ----- Check equilibration setting -----
fix fout2 all ave/time 1 1000 1000 v_pe v_ke v_evdwl v_ecoul v_epair v_elong v_etail v_temp
v_press v_vol v_lx v_ly v_lz v_density ave running file min.profile
fix fout1 all ave/time 1000 1 1000 v_pe v_ke v_evdwl v_ecoul v_epair v_elong v_etail v_temp
v_press v_vol v_lx v_ly v_lz v_density ave window 1 file min2.profile
velocity  all create 300.0 123456789

#-----TEMP N PRESS RISE-----

print "-----Up 300-320K NPT-----"
fix f2 all npt temp 300.0 320.0 ${tdamp} iso 1.0 1.0 ${pdamp}
run 1000
unfix f2

print "-----Up 320-340K NPT-----"
fix f2 all npt temp 320.0 340.0 ${tdamp} iso 1.0 1.0 ${pdamp}
run 1000
unfix f2

print "-----Up 340-360K NPT-----"
fix f2 all npt temp 340.0 360.0 ${tdamp} iso 1.0 1.0 ${pdamp}
run 1000
unfix f2

print "-----Up 360-380K NPT-----"

```

```
fix    f2 all npt temp 360.0 380.0 ${tdamp} iso 1.0 1.0 ${pdamp}
run    1000
unfix  f2

print "-----Up 380-400K NPT-----"
fix    f2 all npt temp 380.0 400.0 ${tdamp} iso 1.0 1.0 ${pdamp}
run    1000
unfix  f2

print "-----Up 400-420K NPT-----"
fix    f2 all npt temp 400.0 420.0 ${tdamp} iso 1.0 1.0 ${pdamp}
run    1000
unfix  f2

print "-----Up 420-440K NPT-----"
fix    f2 all npt temp 420.0 440.0 ${tdamp} iso 1.0 1.0 ${pdamp}
run    1000
unfix  f2

print "-----Up 440-460K NPT-----"
fix    f2 all npt temp 440.0 460.0 ${tdamp} iso 1.0 1.0 ${pdamp}
run    1000
unfix  f2

print "-----Up 460-480K NPT-----"
fix    f2 all npt temp 460.0 480.0 ${tdamp} iso 1.0 1.0 ${pdamp}
run    1000
unfix  f2

print "-----Up 480-500K NPT-----"
fix    f2 all npt temp 480.0 500.0 ${tdamp} iso 1.0 1.0 ${pdamp}
run    1000
unfix  f2

print "-----Up 500-520K NPT-----"
fix    f2 all npt temp 500.0 520.0 ${tdamp} iso 1.0 1.0 ${pdamp}
run    1000
unfix  f2

# ---- Equilibration (NVT) ----
print "----- Equilibration (NVT) end ----"
fix    f2 all nvt temp 520.0 520.0 ${tdamp}
run    10000
unfix  f2
write_data 520K.dat
write_restart 520K.restart

# ---- Equilibration (NPT) ----
```

```
print "----- Equilibration (NPT) end -----"
fix    f1 all npt temp 520.0 520.0 ${tdamp} iso 1.0 150.0 ${pdamp}
run    100000
unfix  f1
write_data 150atm.dat
write_restart 150atm.restart

# ----- Production (NPT) -----
print "----- Production (NPT) end -----"
fix    f1 all npt temp 520.0 520.0 ${tdamp} iso 150.0 150.0 ${pdamp}
run    12000000
unfix  f1

# ----- Output restart data -----
write_data TP.dat
write_restart TP.restart
include mech.mod

print "======"
print "-----END-----"
print "======"
```