

EVALUACIÓN DEL EFECTO DE NANOTUBOS DE CARBONO SOBRE
PROPIEDADES MECÁNICAS DEL CEMENTO, MEDIANTE SIMULACIÓN DE
DINÁMICA MOLECULAR

IVÁN FERNANDO VILLARREAL FIGUEROA
KEVIN ALEJANDRO GARCÍA ARENAS

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
BUCARAMANGA

2022

EVALUACIÓN DEL EFECTO DE NANOTUBOS DE CARBONO SOBRE
PROPIEDADES MECÁNICAS DEL CEMENTO, MEDIANTE SIMULACIÓN DE
DINÁMICA MOLECULAR

IVÁN FERNANDO VILLARREAL FIGUEROA
KEVIN ALEJANDRO GARCÍA ARENAS

Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero de Petróleos

Director

Emiliano Ariza león

Ph.D. Ingeniería Química

Codirectores

Andrés Camilo López Meza

Químico

Tatiana Milena Muñoz Arias

Ingeniera de Petróleos

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
BUCARAMANGA

2022

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos primeramente a nuestros padres, OMAR GARCIA, ADRIANA ARENAS, CARLOS VILLARREAL y OLGA FIGUEROA, por ser el motor de nuestra vida, por la paciencia, por todo el apoyo brindado durante este proceso, gracias por inculcar en nuestras vidas el ejemplo de esfuerzo y dedicación. A Dios por permitirnos cumplir nuestras metas.

Al director y codirectores, especialmente Andrés Camilo López Meza por el tiempo dedicado y los conocimientos brindados al grupo de investigación Estabilidad de pozos, que en conjunto hicieron que esto fuera posible.

A todas las personas que apoyaron e hicieron posible que este trabajo se realice con éxito. A nuestros compañeros de estudio que estuvieron durante nuestra etapa de formación, por el apoyo y recomendaciones para poder avanzar en cada uno de los obstáculos que se presentaron en el camino. A todos los docentes que guiaron en esta carrera profesional, a nuestra familia por ser un pilar fundamental en este proceso, a todos mil gracias.

TABLA DE CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN.....	13
1.0. OBJETIVOS	15
1.1.OBJETIVO GENERAL.	15
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
2.0. CEMENTACIÓN DE POZOS DE HIDROCARBUROS	16
2.1. CEMENTACIÓN DE POZOS.....	16
2.1.1. Cementación primaria.	17
2.1.2. Cementación secundaria.	18
2.1.3. Aditivos del cemento	18
2.2. COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL CEMENTO	19
2.2.1. Alita	19
2.2.2. Belita	20
2.2.3. Aluminato Tricálcico	20
2.2.4. Ferrito Aluminato Tetra cálcico	20
2.3. HIDRATACIÓN DEL CEMENTO	21
2.3.1. Reacción rápida inicial (IR).	22
2.3.2. Período de inducción (IN).	22
2.3.3. Período de aceleración.	23
2.3.4. Período de desaceleración.	23
2.4. MINERALES ANÁLOGOS AL GEL C-S-H.....	24
2.4.1. Tobermorita.	24
2.4.2. Jennita.	25
3.0. PROPIEDADES MECÁNICAS	26
3.1. MÓDULO DE YOUNG	26
3.2. RELACIÓN DE POISSON	27
3.3. MÓDULO BULK	28

3.4. MÓDULO DE SHEAR	29
4.0. NANOTUBOS DE CARBONO	30
4.1. ESTRUCTURA NANOTUBOS DE CARBONO	30
4.1.1. Nanotubos de capa múltiple (MWNT)	31
4.1.2. Nanotubos de una sola capa (SWNT).....	32
4.1.2.1. Nanotubos Armchair.	32
4.1.2.2. Nanotubos Zigzag.	32
4.1.2.3. Nanotubos Quiral.	33
4.2. PROPIEDADES MECÁNICAS.....	33
4.3. APLICACIONES	35
5.0. SIMULACIÓN DINÁMICA MOLECULAR.....	38
5.1. METODOLOGÍA DE SIMULACIÓN.....	38
5.1.1. Condiciones iniciales.....	40
5.1.1.1. Estructura inicial	40
5.1.1.2. Velocidad inicial.....	40
5.1.2. Potencial interatómico	40
5.1.2.1. Interacciones intramoleculares.	41
5.1.2.2. Interacciones intermoleculares.	44
5.1.2.3. Campo de fuerza ClayFF	47
5.1.2.4. Campo de fuerza OPLS-AA.....	47
5.1.3. Condiciones de contorno o limite.....	48
5.1.4. Propiedades termodinámicas de simulación.....	48
5.1.4.1. NVE.....	49
5.1.4.2. NVT.....	49
5.1.4.3. NPT.....	49
5.2. CALCULO PROPIEDADES MECANICAS.....	50
5.2.3.1. Módulo Bulk (K) y módulo Shear (G)	51
5.2.3.2. Módulo de Young y relación de Poisson	51
6.0. EVALUACION PROPIEDADES MECANICAS DEL CEMENTO CON LA INCLUSIÓN DEL NANOTUBO DE CARBONO	52

6.1. CONSTRUCCION ESTRUCTURAS MOLECULARES	52
6.1.1. Construcción estructura molecular gel C-S-H.....	52
6.1.2. Construcción estructura molecular de nanotubos de carbono.....	57
6.1.3. Construcción estructura molecular gel C-S-H con NTC	60
6.2. CONSTRUCCIÓN ETAPAS DE SIMULACIÓN.	62
6.2.1. Etapa de preparación de la simulación	62
6.2.1.1. Periodo de estabilización de temperatura.....	62
6.2.1.2. Periodo de recocido simulado.	62
6.2.2. Etapa de producción de la simulación.....	63
6.3. ANÁLISIS DE RESULTADOS	64
6.3.1. Resultados gel C-S-H.	64
6.3.1.1. Estabilidad gel C-S-H.....	64
6.3.1.2. Validación gel C-S-H.....	66
6.3.2. Resultados nanotubos de carbono.....	71
6.3.2.1. Estabilidad nanotubos de carbono.	71
6.3.2.2. Validación nanotubos de carbono.	72
6.3.2.3. Selección nanotubo de carbono.	75
6.3.3. Resultados gel C-S-H con nanotubo de carbono.	77
6.3.3.1. Estabilidad del gel C-S-H con NTC.	77
6.4. COMPARACIÓN RESULTADOS GEL C-S-H Y GEL C-S-H CON NTC	81
7.0. CONCLUSIONES.....	86
8.0. RECOMENDACIONES	88
BIBLIOGRAFÍA.....	89

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Nano estructura típica del gel C-S-H	14
Figura 2. Cementación de pozos de hidrocarburos	16
Figura 3. Cementación primaria.....	17
Figura 4. Hidratación del cemento a diferentes tiempos.....	21
Figura 5. Mecanismos de hidratación del cemento.....	24
Figura 6. Estructura molecular de Tobermorita.....	25
Figura 7. Estructura molecular de la Jennita	25
Figura 8. Módulo de Young.....	26
Figura 9. Relación de Poisson	27
Figura 10. Módulo de Bulk	28
Figura 11. Módulo de Shear.....	29
Figura 12. Estructura nanotubos de carbono	30
Figura 13. Nanotubo de carbono de capa múltiple	31
Figura 14. Nanotubo de carbono de capa única.	32
Figura 15. Clasificación nanotubos de carbono de capa única.	33
Figura 16. Metodología dinámica molecular.....	39
Figura 17. Interacciones enlazantes y no enlazantes	41
Figura 18. Energía de Enlace	42
Figura 19. Energía de Ángulo	43
Figura 20. Energía de Torsión	44
Figura 21. Interacciones intermoleculares.....	44
Figura 22. Interacciones de Van Der Waals.....	45
Figura 23. Interacciones electrostáticas	46
Figura 24. Condiciones limite periódicas	49
Figura 25. Estructura molecular Tobermorita	53
Figura 26. Longitud cadenas de Silicio gel C-S-H	53

Figura 27. Estructura base del gel C-S-H.....	54
Figura 28. Histograma de frecuencias relación C/S gel C-S-H	55
Figura 29. construcción estructura molecular gel C-S-H	56
Figura 30. Estructura final gel C-S-H replicada.....	56
Figura 31. Diseño experimental gel C-S-H.....	57
Figura 32. Construcción Nanotubos de Carbono en VMD.....	58
Figura 33. Estructuras moleculares nanotubos de Carbono	59
Figura 34. Distribución de diámetros de NTC	59
Figura 35. Estructura molecular base del gel C-S-H replicada.....	60
Figura 36. Estructura molecular gel C-S-H con NTC	60
Figura 37. Estructura final C-S-H con NTC	61
Figura 38. Estructuras gel C-S-H con nanotubos Armchair.....	61
Figura 39. Periodo de recocido simulado ((Simulated Annealing))	63
Figura 40. Etapa de producción	64
Figura 41. Estructuras finales gel C-S-H	65
Figura 42. Estructuras finales NTC.....	71
Figura 43. Comparación propiedades mecánicas nanotubos de carbono.....	76
Figura 44. Estructuras finales gel C-S-H con NTC	77

LISTA DE GRAFICAS

	Pág.
Grafica 1. Mecanismos de hidratación del cemento	22
Grafica 2. Módulo de Young (V) vs Diámetro	34
Grafica 3. Módulo de Shear (G) vs Diámetro	34
Grafica 4. Comportamiento de energía diseño experimental gel C-S-H.....	66
Grafica 5. Comportamiento Volumen y Densidad gel C-S-H.....	67
Grafica 6. Comportamiento energía nanotubos de carbono.....	71
Grafica 7. Densidad vs Tiempo nanotubos de carbono	73
Grafica 8. Comportamiento energías gel C-S-H con NTC.....	78
Grafica 9. Comportamiento Volumen y Densidad gel C-S-H con NTC	79
Grafica 10. Comportamiento densidad C-S-H y C-S-H con NTC.....	82
Grafica 11. Variación del volumen entre C-S-H y C-S-H con NTC	83
Grafica 12. Módulo de Shear y Bulk	84
Grafica 13. Módulo de Young y Relación de Poisson.....	84
Grafica 14. Influencia del NTC sobre las propiedades mecánicas del C-S-H	85

LISTA DE CUADROS

	Pág.
Cuadro 1. Aditivos empleados en el cemento	19
Cuadro 2. Fases del Clinker (% en masa).....	20
Cuadro 3. Propiedades comparativas del NTC con otros materiales	35
Cuadro 4. Parámetros campo de fuerza ClayFF.....	47
Cuadro 5. Parámetros campo de fuerza OPLS-AA	48
Cuadro 6. Diseño experimental simulación gel C-S-H.....	55
Cuadro 7. Dimensiones construcción Nanotubos de Carbono.....	58
Cuadro 8. Propiedades mecánicas gel C-S-H.	68
Cuadro 9. Promedio aritmético propiedades mecánicas C-S-H.....	69
Cuadro 10. Propiedades mecánicas de literatura	70
Cuadro 11. Porcentaje de error diseño experimental	70
Cuadro 12. Propiedades mecánicas nanotubos de carbono	73
Cuadro 13. Comparación propiedades mecánicas nanotubo tipo Zig-Zag.....	74
Cuadro 14. Comparación propiedades mecánicas nanotubo tipo Armchair	74
Cuadro 15. Comparación propiedades mecánicas nanotubo tipo Quiral.....	75
Cuadro 16. Propiedades mecánicas gel C-S-H con NTC.....	80
Cuadro 17. Promedio Aritmético propiedades mecánicas C-S-H con NTC.....	81

RESUMEN

TÍTULO: EVALUACIÓN DEL EFECTO DE NANOTUBOS DE CARBONO SOBRE PROPIEDADES MECÁNICAS DEL CEMENTO, MEDIANTE SIMULACIÓN DE DINÁMICA MOLECULAR*

AUTORES: IVAN FERNANDO VILLARREAL, KEVIN ALEJANDRO GARCÍA ARENAS **

PALABRAS CLAVE: CEMENTO, DINÁMICA MOLECULAR, PROPIEDADES MECÁNICAS, NANOTUBOS DE CARBONO, GEL C-S-H.

La cementación de un pozo consiste en introducir cemento entre el revestimiento y la formación. El cemento utilizado debe tener excelentes propiedades mecánicas que proporcionen una buena integridad y estabilidad en el pozo perforado. El estudio del comportamiento del cemento se basa en el análisis del gel C-S-H, componente principal de sus productos de hidratación y responsable de las propiedades mecánicas del cemento. Esta investigación se enfoca en el estudio computacional para la predicción del comportamiento de las propiedades mecánicas del gel C-S-H cuando se refuerza su estructura molecular con nanotubos de carbono (NTC). El presente estudio se aborda en tres etapas. En la primera etapa se construye el modelo de gel C-S-H. En la segunda, se crean tres estructuras asociadas a los nanotubos de carbono, Armchair, zigzag y Quiral, de las cuales se selecciona la estructura del nanotubo de carbono que presente mejores propiedades mecánicas. En la tercera etapa, se introduce el nanotubo de carbono seleccionado a la estructura del gel C-S-H. Finalmente, Una serie de simulaciones mediante dinámica molecular permiten el cálculo del Módulo de Bulk Voight, Bulk Reuss, Shear Voight, Shear Reuss, Relación de Poisson y el Módulo de Young. Los resultados obtenidos muestran una mejora considerable de estas propiedades cuando se incluye el nanotubo de carbono en el gel C-S-H, por ejemplo, el módulo de Young aumenta 24.05%, la relación de Poisson 23.83%, el mayor aumento se evidenció con el módulo de Reuss Bulk con un valor del 50.00%.

*Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Director: Ph.D. En ingeniería química. Codirector: Tatiana Milena Muñoz Arias Ingeniera de Petróleos, Andres Camilo Químico.

ABSTRACT

TITLE: EVALUATION OF THE EFFECT OF CARBON NANOTUBES ON MECHANICAL PROPERTIES OF CEMENT, BY SIMULATION OF MOLECULAR DYNAMICS *

AUTHORS: IVÀN FERNANDO VILLARREAL FIGUEROA, KEVIN ALEJANDRO GARCÍA ARENAS **

KEY WORDS: CEMENT, MOLECULAR DYNAMICS, MECHANICAL PROPERTIES, CARBON NANOTUBES, GEL C-S-H.

Cementing a well consists of introducing cement between the casing and the formation. The cement used must have excellent mechanical properties that provide good integrity and stability in the drilled hole. The study of the behavior of the cement is based on the analysis of the C-S-H gel, the main component of its hydration products and responsible for the mechanical properties of the cement. This research focuses on the computational study for the prediction of the behavior of the mechanical properties of the C-S-H gel when its molecular structure is reinforced with carbon nanotubes (CNT). This study is approached in three stages. In the first stage, the C-S-H gel model is built. In the second, three structures associated with carbon nanotubes are created, Armchair, zigzag and Chiral, from which the carbon nanotube structure with the best mechanical properties is selected. In the third stage, the selected carbon nanotube is introduced into the C-S-H gel structure. Finally, a series of molecular dynamics simulations allow the calculation of the Voight Bulk Modulus, Reuss Bulk, Voight Shear, Reuss Shear, Poisson's Ratio and Young's Modulus. The results obtained show a considerable improvement of these properties when the carbon nanotube is included in the C-S-H gel, for example, the Young's modulus increases 24.05%, the Poisson's ratio 23.83%, the greatest increase is evidenced with the modulus of Reuss Bulk with a value of 50.00%.

* Degree work

** Faculty of Physicochemical Engineering. School of Petroleum Engineering. Director Ph.D. chemical engineering. Codirector: Tatiana Milena Muñoz Arias Petroleum Engineer, Andrés Camilo, Chemist.

INTRODUCCIÓN

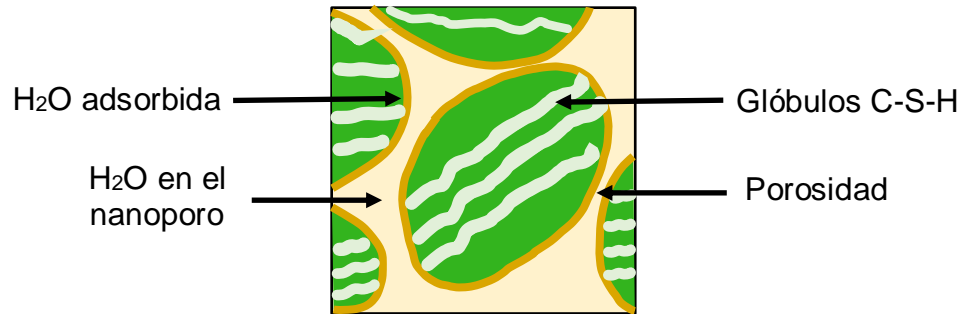
La industria de hidrocarburos representa una de las fuentes de ingresos de mayor importancia para Colombia, según el PND en 2019 “El subsector de mayor participación en lo referente a exportaciones correspondió a la de petróleo y sus derivados, dichas exportaciones sumaron un total de 16.769 millones de USD, lo que representó un 40,1% de todas las exportaciones, contribuyendo significativamente al crecimiento económico del país”¹.

Para llevar los hidrocarburos del subsuelo a superficie y aprovechar su potencial económico, es necesario el desarrollo de campos petroleros que involucra múltiples etapas que van desde la exploración, pasando por la construcción de pozos, el diseño e instalación de estaciones de tratamiento y recolección de fluidos, hasta la construcción de oleoductos. Una de las etapas de mayor relevancia está asociada con la construcción de pozos. Los pozos se construyen por medio de una torre de perforación que hace girar una sarta con una broca en su extremo perforando así un pozo que se extiende hasta llegar a una profundidad de interés. Luego de finalizada la perforación, se introduce la tubería de revestimiento y se procede a su respectiva cementación, donde se coloca cemento entre el revestimiento y la formación. El cemento debe tener excelentes propiedades mecánicas que proporcionen al pozo un sello dándole integridad y estabilidad. Debido a que se han presentado muchos problemas con la integridad de pozos, se requiere buscar alternativas con nuevos materiales para mejorar las propiedades del cemento.

La pasta o lechada de cemento utilizada en la construcción de pozos está constituida principalmente por gel C-S-H, que representa una fracción volumétrica del 60-70% de sus productos de hidratación, y juega el papel más importante en el comportamiento de sus propiedades mecánicas ver figura 1.

¹PDH Glan nacional de desarrollo. Balance de resultados 2018. Bogotá D.C.: Departamento Nacional de Planeación, abril de 2019. p. 54-55.

Figura 1. Nanoestructura típica del gel C-S-H



Fuente: HOU, Dongshuai. *Molecular Simulation on Cement-Based Material*.2020. p. 10

Durante y después del proceso de hidratación y fraguado, el cemento suele presentar un comportamiento frágil, que sumado a la presencia de esfuerzos en un yacimiento dan origen a múltiples problemas como fracturas, Influjos, pérdida de fluidos de perforación, pérdidas de fluidos de yacimiento etc. Por tanto, se hace necesario estudiar el cemento y conocer sus propiedades químicas, mecánicas, y su comportamiento a través del tiempo, ya que estas pueden ser modificadas y mejoradas con aditivos como nanotubos de carbono (NTC).

Para conocer como varia el comportamiento de las propiedades del cemento cuando se adicionan nanotubos de carbono, se emplea dinámica molecular, “una técnica basada en métodos teóricos y computacionales, que hacen posible modelar diversas estructuras a nivel molecular, permitiendo determinar su interacción, y predecir su comportamiento a través del tiempo”².

Esta investigación se enfoca en el estudio computacional usando dinámica molecular para evaluar el comportamiento de las propiedades mecánicas del gel C-S-H cuando se refuerza su estructura molecular con nanotubos de carbono (NTC)

² J. W. Bullard, *A determination of hydration mechanisms for tricalcium silicate using a kinetic cellular automaton model. Journal of the American Ceramic Society* 91, 2008. p 2088–2097.

1.0. OBJETIVOS

1.1. OBJETIVO GENERAL.

Evaluar el efecto de nanotubos de carbono en el cambio de las propiedades mecánicas del cemento a partir de técnicas de simulación de dinámica molecular.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

1. Describir las propiedades mecánicas y químicas del cemento a partir de revisión bibliográfica.
2. Estudiar la estructura, morfología y propiedades mecánicas asociadas a los Nanotubos de Carbono.
3. Construir un modelo representativo para el gel C-S-H y para los diferentes nanotubos de carbono, a partir del uso de softwares de dinámica molecular.
4. Evaluar el comportamiento de las propiedades mecánicas del principal producto de hidratación del cemento (gel C-S-H) antes y después de la adición de Nanotubos de Carbono, por medio de simulación de dinámica molecular.

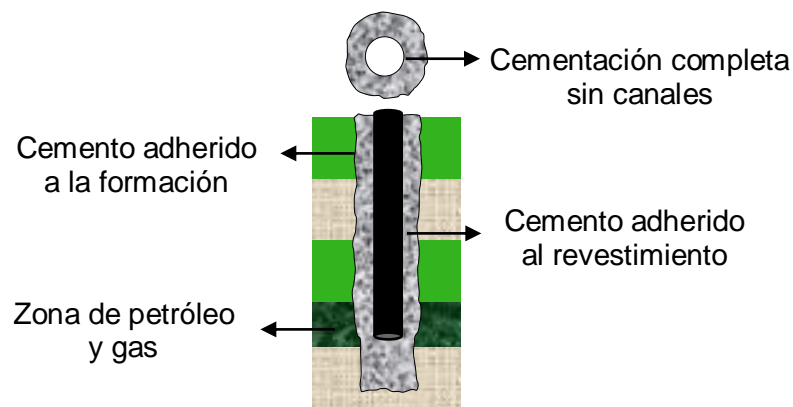
2.0. CEMENTACIÓN DE POZOS DE HIDROCARBUROS

“Durante las fases de perforación, producción, hasta el periodo de abandono de un pozo junto con la amplia gama de solicitudes, desde temperaturas bajo 0 °C hasta 300 °C y cargas mecánicas de decenas a cientos de Megapascales, pueden tener efectos negativos en el cemento,”³por tanto es fundamental realizar una mayor investigación de este material y se requiere la determinación de leyes apropiadas que describan la evolución de sus propiedades y su comportamiento a travez del tiempo.

2.1. CEMENTACIÓN DE POZOS.

En la Industria de los hidrocarburos, la cementación consiste en introducir cemento en el anular que se forma entre el revestimiento y la formación, el cemento se endurece para formar un sello hidráulico evitando la migración de fluidos y generando una mayor estabilidad e integridad al pozo perforado. ver figura 2.

Figura 2. Cementación de pozos de hidrocarburos



Fuente: NELSON, Erik B. y GUILLOT, Dominique. *Well Cementing*. 2006, p. 2.

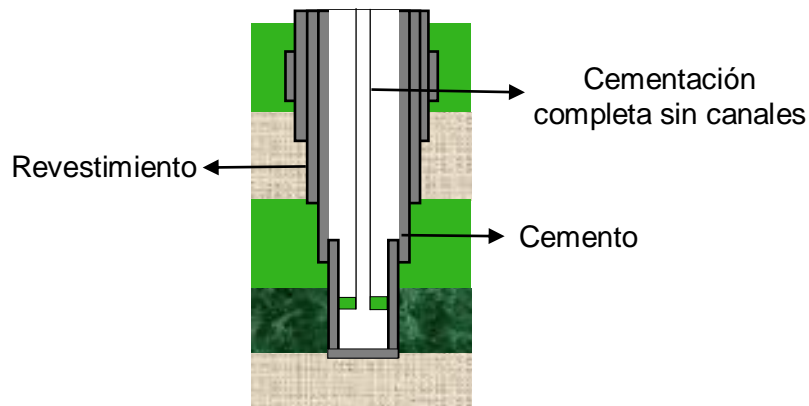
³ K. L. Scrivener, H. Van Damme, *Construction Materials: From Innovation to Conservation*, *MRS Bulletin* 29. 2004. P. 308–313.

La cementación es una de las operaciones de mayor relevancia realizada a un pozo, ya que sin un aislamiento zonal completo lo más probable es que el pozo nunca alcance su máximo potencial de producción. La clasificación de los procedimientos de cementación se realiza dependiendo de los objetivos que se persigan como:

- Cementación Primaria
- Cementación Secundaria

2.1.1. Cementación primaria. Nelson⁴ establece que el objetivo de la cementación primaria es proporcionar aislamiento zonal, es decir, excluir fluidos como agua o gas de una zona del yacimiento hacia el pozo. Para lograr este objetivo, es necesario crear un sello hidráulico entre el revestimiento y el cemento, y entre el cemento y las formaciones, ver figura 3.

Figura 3. Cementación primaria



Fuente: NELSON, Erik B. y GUILLOT, Dominique. *Well Cementing*. 2006. p.1

⁴ NELSON, Erik B. y GUILLOT, Dominique. *Well Cementing*. Schlumberger. 2da edición. Sugar Land, Texas. 2006.p. 1.

A continuación se presenta una lista con las funciones de mayor relevancia que tiene como objetivo la realización de una cementación primaria en un pozo de hidrocarburos.

- Soportar la tubería de revestimiento
- Adherirse tanto a la formación como al revestimiento creando un sello impermeable.
- Proteger el revestimiento de la corrosión producida por fluidos de yacimiento.
- Evitar el desplazamiento de fluidos de una zona a otra.

2.1.2. Cementación secundaria. La cementación secundaria o correctiva es un término general para describir operaciones que emplean fluidos cementosos para corregir una variedad de problemas como, malas cementaciones, canales, fracturas, zonas de pérdidas de circulación. Estos problemas pueden ocurrir en cualquier momento, desde su construcción, pasando por su estimulación, producción, hasta su abandono y después de este. De acuerdo con Nelson⁵ la cementación correctiva se divide comúnmente en dos categorías amplias, cementación de tapones y cementación por compresión. La cementación de tapones consiste en poner cemento en un pozo y esperar su respectivo fraguado. La cementación por compresión es el proceso de forzar una lechada de cemento a presión a través de orificios, fracturas o fisuras presentes en el revestimiento

2.1.3. Aditivos del cemento. La norma ASTM C-494 Standard Specification for Chemical Admixtures for Concrete⁶ establece que los aditivos son componentes que le permiten al cemento cambiar sus propiedades. Ver cuadro 1.

⁵ NELSON, Erik B. y GUILLOT, Dominique. *Well Cementing. Schlumberger. 2da edition. Sugar Land, Texas. 2006. p. 503.*

⁶ ASTM C-494. *Standard Specification for Chemical Admixtures for Concrete.*

Cuadro 1. Aditivos empleados en el cemento

Aditivos	Función
Acelerantes	Controlar la velocidad de fraguado.
Retardantes	extender el tiempo de fraguado.
Extendedores	Reducir la cantidad de cemento por unidad de volumen del producto fraguado.
Densificantes	Incrementar densidad
Dispersantes	disminuir la viscosidad de la lechada de cemento
Agentes de control de pérdida de circulación	Evitar la pérdida de cemento.

Fuente: ASTM C-494. *Standard Specification for Chemical Admixtures for Concrete.*

2.2. COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL CEMENTO

Para conocer la composición química del cemento es necesario hablar del Clinker (ver cuadro 2), este material se produce cuando se calienta hasta los rangos de temperatura de sintetización una mezcla homogénea entre piedra caliza triturada, arcilla, y compuestos de hierro.

2.2.1. Alita ($3CaO SiO_2$). “Es la forma impura de C_3S , compuesto altamente reactivo debido a su alto contenido de calcio, determina de modo decisivo la mayoría de las propiedades del cemento, endurece rápidamente y es el encargado de la resistencia durante el primer mes”⁷.

⁷ ARAR, Mohamed. *Elastic properties of cement phases using molecular dynamic simulation. Master of Applied Science. Toronto, Ontario, Canada, 2016 p.12.*

Cuadro 2. Fases del Clinker (% en masa)

Fase	Formula	AB	% Rango	%Valor medio
Silicato tricálcico	$3CaO SiO_2$	C_3S	46-80	62
Silicato dicálcico	$2CaO SiO_2$	C_2S	5-30	15
Ferro aluminato Tetracálcico	$4CaO(Al_2O_5Fe_2O_3)$	$C_4(A, F)$	4-16	8
Aluminato tricálcico	$3CaO Al_2O_3$	C_3A	6-18	12

Fuente: SANJUÁN BAUDO, Miguel Ángel. *Introducción a la fabricación y normalización del cemento portland.* p. 21.

2.2.2. Belita ($2CaO SiO_2$). “Es la forma impura de C_2S , reacciona mucho más lentamente que C_3S y contribuye a la resistencia a largo plazo del cemento, es la segunda fase mas importante del clíinker”⁸. La hidratación de la Belita proporciona una fuerza similar a la de la Alita, pero con un largo período de hidratación.

2.2.3. Aluminato Tricálcico ($3CaO Al_2O_3$). Es la forma impura del C_3A reacciona de manera muy rápida con el agua, y puede mejorar en cierta medida la resistencia inicial del cemento.

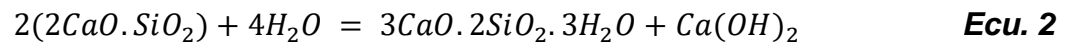
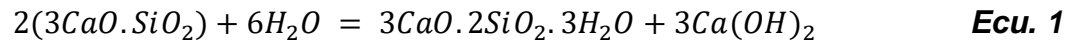
2.2.4. Ferrito Aluminato Tetra cálcico ($4CaO(Al_2O_5Fe_2O_3)$). “Se caracteriza por presentar una reacción de hidratación más lenta y con menos calor que el C_3A ”⁹. El alto contenido de $C_4(A, F)$ en el cemento da como resultado una mejor resistencia al ataque de sulfatos.

⁸ARAR, Mohamed. *Elastic properties of cement phases using molecular dynamic simulation.* Máster of Applied Science. Toronto, Ontario, Canada, 2016 p. 13.

⁹ SANJUÁN BAUDO, Miguel Ángel. *Introducción a la fabricación y normalización del cemento portland.* San Vicente del Raspeig, España. Universidad de alicante. p. 22-23.

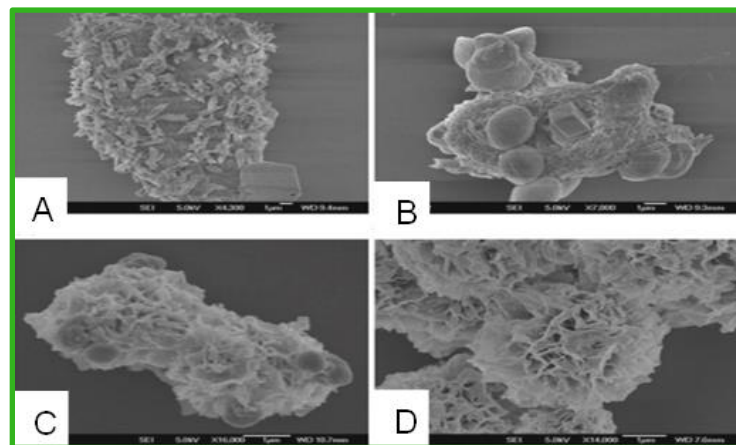
2.3. HIDRATACIÓN DEL CEMENTO

Cuando se adiciona agua al cemento ver (Ecuaciones 1 y 2.) se genera nuevas estructuras, donde “El gel C-S-H es el principal producto de hidratación y ocupa entre el 60 y 70% del componente estructural en la pasta de cemento, siendo el responsable de su resistencia, contracción y durabilidad”¹⁰.



A medida que el cemento se hidrata presenta una evolución morfológica (ver Figura 4), donde se puede observar tres tipos de morfología: En forma rectangular con bordes y esquinas claras, otra en forma fibrilar, y por último en forma de bola.

Figura 4. Hidratación del cemento a diferentes tiempos



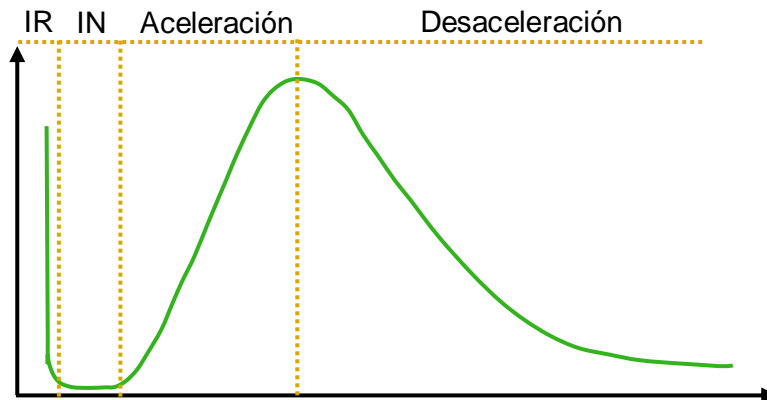
Fuente: HOU, Dongshuai. *Molecular Simulation on Cement-Based Material*.

Hidratación A. 1 día B. 7 días C. 14 días D. 30 días

¹⁰ HOU, Dongshuai. *Molecular Simulation on Cement-Based Material*. Qingdao, China. Science Press. Beijing, 2020. p. 7-9

El análisis de hidratación se realiza dividiendo la reacción de hidratación en cuatro etapas, reacción rápida inicial (IR), inducción (IN), aceleración y desaceleración. ver grafica 1.

Grafica 1. Mecanismos de hidratación del cemento



Fuente: J. W. Bullard, *A determination of hydration mechanisms for tricalcium silicate.*

La dependencia de las diferentes etapas es bastante arbitraria y no guarda una relación estricta con un mecanismo físico, siendo atribuibles múltiples clasificaciones de diferentes autores.

2.3.1. Reacción rápida inicial (IR). Inicialmente se tiene el polvo de cemento (ver figura 5-A) que al entrar en contacto con el agua inicia su periodo de hidratación (ver figura 5-B), donde las fases de aluminato-ferrita reaccionan para formar un gel amorfo en la superficie de los granos de cemento, además la Belita reacciona con agua y yeso dando origen al crecimiento de barras cortas de Etringita

2.3.2. Período de inducción (IN). “La hidratación del cemento se hace más lenta por una velocidad de reacción muy baja, principalmente debido a la lentitud de disolución de los granos del Clinker que puede extenderse desde minutos hasta

varias horas. Los mecanismos de disolución dependen de la concentración de las diferentes especies, que es la fuerza impulsora de la reacción”¹¹.

2.3.3. Período de aceleración. Según Hou¹² el período de aceleración dura entre 3 a 24 horas, donde alrededor del 30% de las partículas de cemento reaccionan para formar hidróxido de calcio y gel C-S-H. El desarrollo del gel C-S-H en este período ocurre en 2 fases: La primera fase, después de 10 horas de hidratación, el gel C-S-H crece desde las varillas de Ettringita en lugar de salir directamente de la superficie de las partículas de C₃S, y se conoce como “C-S-H Exterior” (Ver figura 5-C). La segunda fase, corresponde a la parte final del período de aceleración, después de 18 horas de hidratación, el C₃A continúa reaccionando con el yeso, formando varillas de Ettringita más largas (ver figura 5-D), esta red de Ettringita y gel C-S-H forma una “capa hidratante” de aproximadamente 1 μm de la superficie del C₃S, el gel C-S-H se forma dentro de esta capa y se conoce como “C-S-H Exterior”.

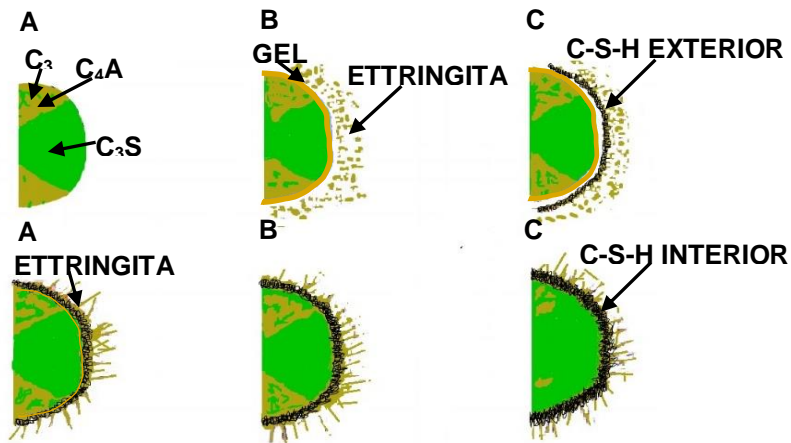
2.3.4. Período de desaceleración. Finalmente, después del pico de velocidad de hidratación, la velocidad de reacción se desacelera (ver figura 5-E). Sin embargo, el “C-S-H Interior” sigue creciendo cerca de la superficie del C₃S, después de 2 semanas de hidratación, (ver Figura 5-F), el espacio entre la “capa hidratante” y el grano, se llena completamente con C-S-H. “Finalmente, el “C-S-H Exterior” se vuelve más fibroso y la hidratación avanza a una menor velocidad hasta alcanzar el grado de hidratación asintótica debido al agotamiento de los reactivos disponibles”¹³

¹¹ HOU, Dongshuai. *Molecular Simulation on Cement-Based Material*. Qingdao, China. Science Press.Beijing.2020. p. 7-8.

¹² *Ibid.* p. 9

¹³ P. Barnes, J. Bensted, *Structure and Performance of Cements, 2nd Edition*, Editorial Lenders, Nueva York 2002.

Figura 5. Mecanismos de hidratación del cemento



Fuente: HOU, Dongshuai. *Molecular Simulation on Cement-Based Material*. p. 9

A. Cemento sin hidratar **B.** 10 minutos **C.** 10 horas **D.** 18 horas **F.** Dos semanas

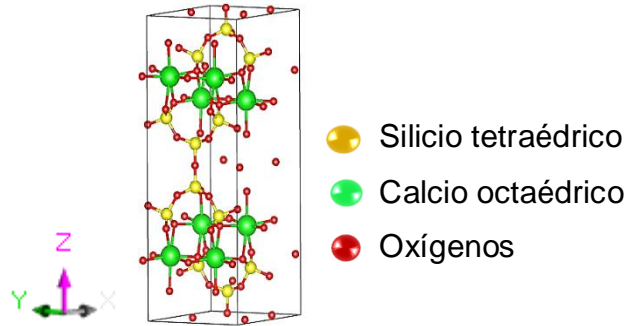
2.4. MINERALES ANÁLOGOS AL GEL C-S-H

La estructura inicial del gel C-S-H depende de varios factores, entre ellos su composición química, distribución del tamaño de partículas, la relación agua cemento, la temperatura, y la presencia de aditivos, generando morfologías muy diversas, más sin embargo existen algunos minerales en la naturaleza que al ser modificados adquieren una estructura muy similar, tal es el caso de la Tobermorita y Jennita.

2.4.1. Tobermorita. Durante el desarrollo de su investigación Hou¹⁴ señala que la Tobermorita pertenece a una familia de minerales arcillosos y que presenta varias topologías como la Tobermorita de 9, 11 y 14 Å, valores que corresponden a sus diferentes espaciamientos basales, más sin embargo las 3 Tobermoritas están formadas por silicios tetraédricos con calcio octaédricos, ver Figura 6.

¹⁴ HOU, Dongshuai. *Molecular Simulation on Cement-Based Material*. Qingdao, China. Science Press. Beijing. 2020. p. 19-21.

Figura 6. Estructura molecular de Tobermorita

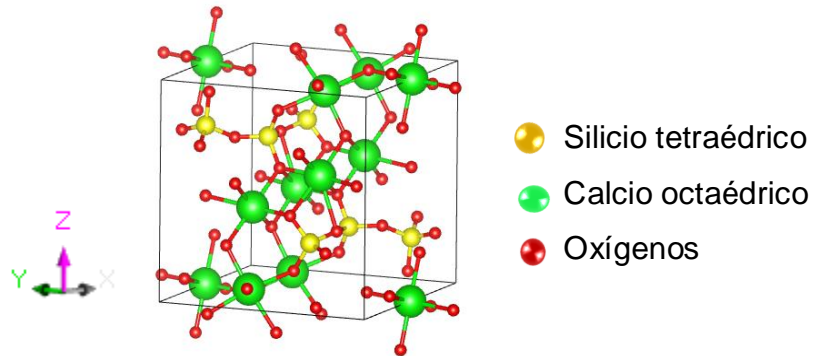


Fuente: HOU, Dongshuai. *Molecular Simulation on Cement-Based Material*. p. 21

La estructura molecular de la Tobermorita presenta gran similitud con el gel C-S-H, y es tomada como base para estudios con simulaciones de dinámica molecular.

2.4.2. Jennita. Es un mineral de silicato natural y raro que se ha encontrado en varias regiones en el mundo como Israel, Alemania y Japón, el estudio de su estructura cristalina se inicia en 2004, utilizando datos de difracción de rayos X. La configuración atómica de la Jennita se representa en la figura 7.

Figura 7. Estructura molecular de la Jennita



Fuente: HOU, Dongshuai. *Molecular Simulation on Cement-Based Material*. p. 22

La Jennita Es un silicato hidroxilado de calcio muy hidratado, conocido como cemento en la industria por su capacidad elevada de reaccionar con el agua produciendo endurecimiento químico.

3.0. PROPIEDADES MECÁNICAS

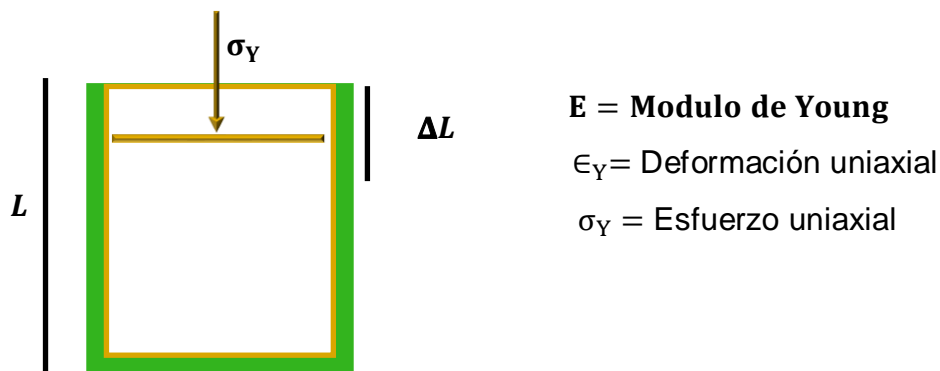
Las propiedades mecánicas más importantes de materiales a base de cemento son las deformaciones a corto plazo controladas por el módulo de Bulk, Shear, Young y la relación de Poisson, estas propiedades describen cómo responde el material a pequeñas deformaciones reversibles.

3.1. MÓDULO DE YOUNG

Se describe como “la constante de proporcionalidad o gradiente de la curva en una gráfica de esfuerzo vs deformación axial, que mide la rigidez de un material elástico y se define como la relación entre el esfuerzo uniaxial aplicado y la deformación sufrida a lo largo del eje de aplicación del esfuerzo”¹⁵ ver figura 8.

$$E = \frac{\sigma_Y}{\epsilon_Y} \quad \text{Ecu. 3}$$

Figura 8. Módulo de Young



Fuente: CALDERON CARRILLO, Zuly. *Introducción a la mecánica de rocas y sus aplicaciones en la industria del petróleo.* p.155.

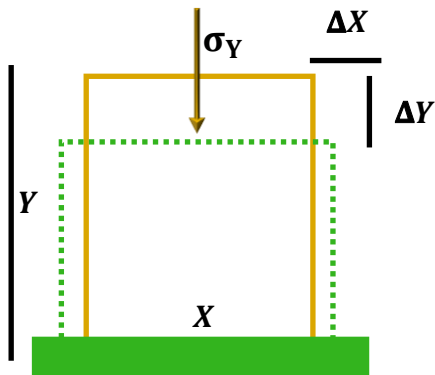
¹⁵ CALDERON CARRILLO, Zuly. *Introducción a la mecánica de rocas y sus aplicaciones en la industria del petróleo.* Bucaramanga, Santander. Ediciones universidad industrial de Santander. p. 155.

3.2. RELACIÓN DE POISSON

“La relación de Poisson es un parámetro adimensional y se define como la relación entre la deformación lateral (deformación perpendicular al esfuerzo aplicado), sobre la deformación longitudinal, (deformación en la dirección del esfuerzo aplicado) en una muestra sometida a un esfuerzo uniaxial”¹⁶ ver figura 9.

$$V = \frac{\sigma_X}{\epsilon_Y} \quad \text{Ecu. 4}$$

Figura 9. Relación de Poisson



V = Relación de Poisson

σ_X = Deformación Lateral

ϵ_Y = Deformación Longitudinal

Fuente: CALDERON CARRILLO, Zuly. *Introducción a la mecánica de rocas y sus aplicaciones en la industria del petróleo.* p. 156.

La relación de Poisson para diferentes materiales elásticos varía entre 0 y 0.5, entre más se aproxime a 0 el material es más compresible; siendo los materiales con ν igual a 0.5, materiales incompresibles o materiales que mantienen el volumen constante independientemente del esfuerzo aplicado.

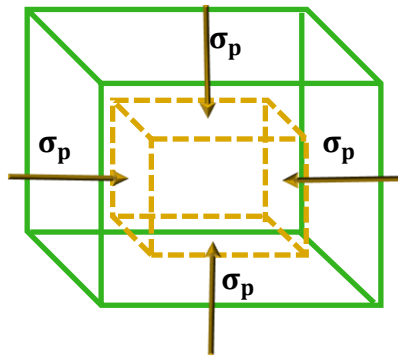
¹⁶ CALDERON CARRILLO, Zuly. *Introducción a la mecánica de rocas y sus aplicaciones en la industria del petróleo.* Bucaramanga, Santander. Ediciones universidad industrial de Santander. p. 155.

3.3. MÓDULO BULK

“El módulo de Bulk mide la resistencia a la compresión uniforme y se define como la relación del esfuerzo hidrostático ($\sigma_x = \sigma_y = \sigma_z$). La deformación volumétrica se da cuando la deformación es un cambio de volumen. Resultado de aplicar una carga hidrostática a una muestra, midiendo posteriormente su deformación volumétrica”¹⁷ ver figura 10.

$$K = \frac{\sigma_p}{\epsilon_v} \quad \text{Ecu. 5}$$

Figura 10. Módulo de Bul



k = Módulo Bulk

σ_p = Esfuerzo hidrostático

ϵ_v = Deformación Volumétrica

Fuente: CALDERON CARRILLO, Zuly. *Introducción a la mecánica de rocas y sus aplicaciones en la industria del petróleo.* p. 158.

Entre las metodologías para el cálculo del módulo de Bulk en simulaciones computacionales, se encuentran las teorías de Voight y Reuss, donde se cumple que:

$$K_R \leq K \leq K_V$$

los sufijos V y R denotan valores calculados en las teorías de Voight y Reuss.

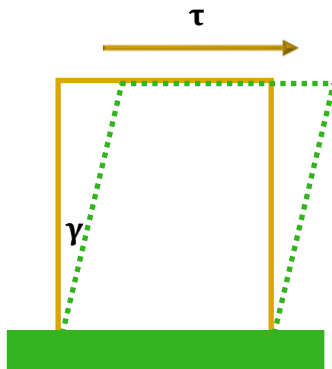
¹⁷ CALDERON CARRILLO, Zuly. *Introducción a la mecánica de rocas y sus aplicaciones en la industria del petróleo.* Bucaramanga, Santander. Ediciones universidad industrial de Santander. p. 158.

3.4. MÓDULO DE SHEAR

“Se define como la relación entre el esfuerzo y la deformación de corte, representa la deformación elástica de una muestra y la relación constitutiva para el módulo de Young”¹⁸ ver figura 11.

$$G = \frac{\tau}{\gamma} \quad \text{Ecu. 6}$$

Figura 11. Módulo de Shear



G = Módulo de Shear

τ = Esfuerzo de corte

γ = Deformación de corte

Fuente: CALDERON CARRILLO, Zuly. *Introducción a la mecánica de rocas y sus aplicaciones en la industria del petróleo.* p.157.

“Existen diferentes metodologías para el cálculo del módulo de Shear para simulaciones computacionales, las de mayor relevancia se obtiene por medio de las teorías de Voight y Reuss, donde se cumple que.”¹⁹

$$G_R \leq G \leq G_V$$

los sufijos V y R denotan valores calculados en las teorías de Voight y Reus

¹⁸ MAVKO, Gary, et al. *The Rock Physics Handbook.2 edition.2009.* p. 21-22.

¹⁹ R, HILL. *The Elastic Behavior of a Crystalline Aggregate. Bristol Summer School. Physical Society. 1951.* p. 350-351.

4.0. NANOTUBOS DE CARBONO

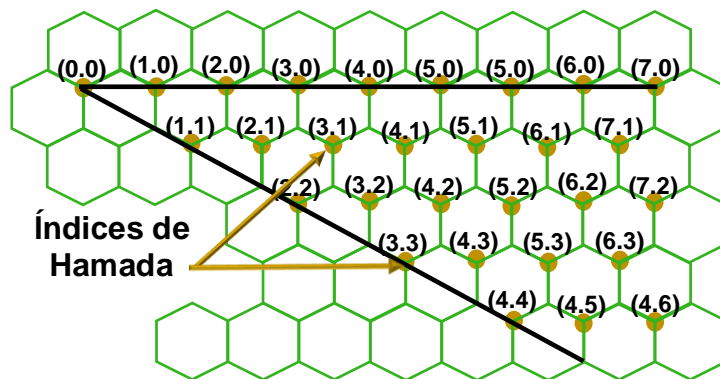
Según Matsuda²⁰ entre los alótropos del carbono, los nanotubos de carbono descubiertos en 1991 por S. Limija, exhiben una combinación electrónica, mecánica, y propiedades químicas únicas, que prometen una amplia gama de aplicaciones potenciales en sectores industriales claves como la ingeniería y la ciencia convirtiéndose en el centro de atracción de las investigaciones modernas.

4.1. ESTRUCTURA NANOTUBOS DE CARBONO

Realizar una investigación de la estructura atómica de los diferentes NTC es de gran importancia ya que su geometría y la gran parte de sus propiedades están asociadas a su diámetro y vector quiral (**c** y **d**) ver ecuaciones 7 y 8,

La figura 12 muestra el esquema de una hoja de grafeno, donde la estructura del nanotubo de carbono se puede formar conectando el origen (0, 0) con los índices de Hamada (n, m).

Figura 12. Estructura nanotubos de carbono



Fuente: Tomado y modificado de K. Matsuda. *Fundamental optical properties of carbon nanotubes and Graphene*. p.5

²⁰ K. Matsuda. *Fundamental optical properties of carbon nanotubes and graphene* Woodhead Publishing Limited, 2013. Kyoto University, Japan. p.1-2.

Cálculo del vector Quiral **C**

$$C = na_1 + ma_2 \quad \text{Ecu. 7}$$

Donde **C** representa al vector quiral y a_1 y a_2 son vectores unitarios, y **n**, **m** se conocen como los índices de Hamada.

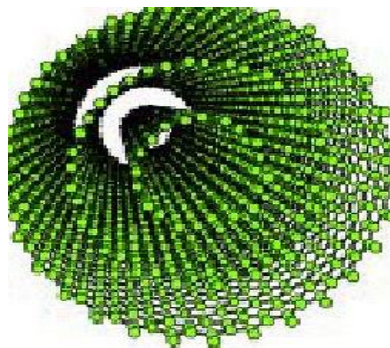
El diámetro **d** de los diferentes nanotubos de carbono también están en función de los índices de Hamada (n, m).

$$d = a \frac{\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{\pi} \quad \text{Ecu. 8}$$

Habitualmente se distinguen dos grandes grupos de nanotubos de carbono. Los que están conformados únicamente por una sola capa (SWNTS) y los nanotubos que presentan múltiples capas en su estructura (MWNTS).

4.1.1. Nanotubos de capa múltiple (MWNT). “Están conformados por 2 a 50 capas de grafeno concéntricas de forma cilíndrica, tienen un diámetro interior de 1.3 a 4 nm, un diámetro externo de 20-50 nm y la distancia entre sus capas se encuentra en rangos de 0.27-0.42 nm, similar a la separación entre las láminas de grafito ver figura 13”²¹.

Figura 13. Nanotubo de carbono de capa múltiple

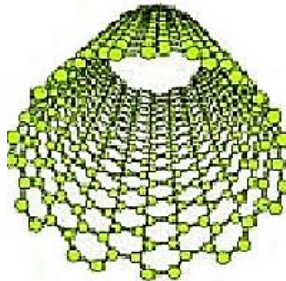


Fuente: ALCCA, Fernando. *Estructura y síntesis de nanotubos de carbono*. p. 3.

²¹ K. MATSUDA. *Fundamental optical properties of carbon nanotubes and graphene* Woodhead Publishing Limited, 2013. Kyoto University, Japan. p.5-6.

4.1.2. Nanotubos de una sola capa (SWNT). “Son los que se pueden describir como una capa bidimensional de grafeno enrollada formando un cilindro de décimas de micrones de longitud y radio del orden de nanómetros con diámetros aproximadamente de 0.51-3 nm.”²² ver figura 14.

Figura 14. Nanotubo de carbono de capa única.



Fuente: ALCCA, Fernando. *Estructura y síntesis de nanotubos de carbono*. p. 3.

Dependiendo del ángulo de enrollamiento de la hoja de grafeno existen tres tipos de nanotubos de carbono, Tipo Armchair, tipo Zigzag y tipo Quiral, ver figura 15.

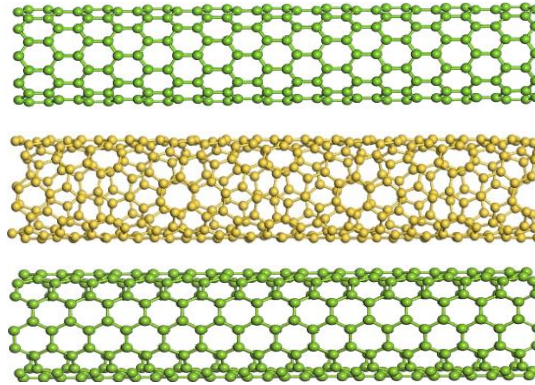
4.1.2.1. Nanotubos Armchair. La estructura atómica de este tipo de nanotubos se caracteriza por presentar una helicidad de $\varphi = 0$ con índices de Hamada $n = m$, lo que genera una simetría de reflexión y son isomorfos.

4.1.2.2. Nanotubos Zigzag. Caracterizado por presentar una helicidad de $\varphi = 30^\circ$, con índices de Hamada $m = 0$ y $n > 0$ lo que genera una simetría de reflexión, además son isomorfos.

²² T. Maniecki at all. *Carbon Nanotubes: Synthesis, and application Fibre Chemistry*, Vol. 50, No. 4, November 2018. p. 298.

4.1.2.3. Nanotubos Quiral. Se caracteriza por que presenta una helicidad de $0^\circ < \varphi < 30^\circ$ con índices de hamada $n > m > 0$, además no tienen simetría de reflexión y son no isomorfos

Figura 15. Clasificación nanotubos de carbono de capa única.



Fuente: H. Qiu, J. Yang. *Structure and Properties of Carbon Nanotubes*. p. 50.

A. Nanotubo Zigzag **B.** Nanotubo Quiral **C.** Nanotubo Armchair

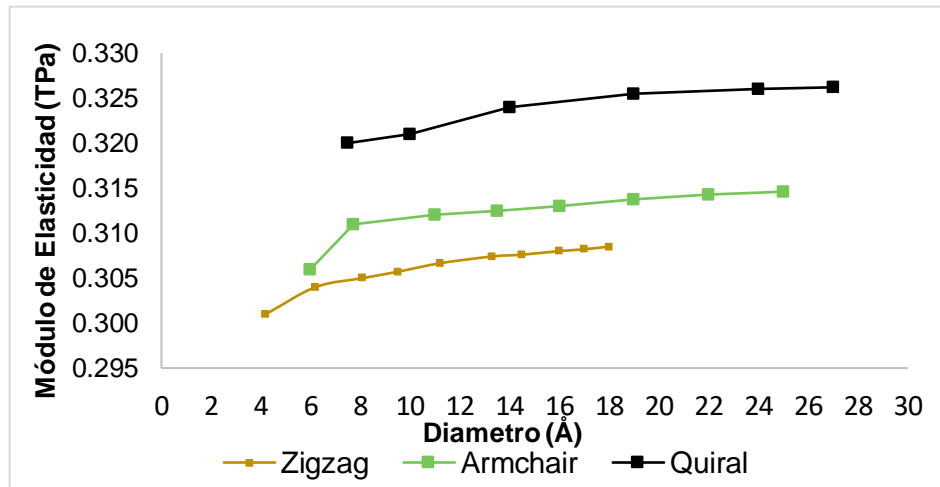
4.2. PROPIEDADES MECÁNICAS

Los nanotubos de carbono son materiales muy resistentes mecánicamente y de alta flexibilidad, Pérez²³ expresa que un cable de 1 cm² de grosor formado por nanotubos de carbono podría aguantar un peso de 1.500.000 Kg en comparación con un cable equivalente del mejor acero que únicamente puede soportar 20.000 Kg.

Los nanotubos de carbono muestran como una de sus propiedades de mayor relevancia un alto valor en su módulo de Young (**V**) que integra una medida de lo rígido o flexible de un material, para este caso el valor se encuentra en el orden de TPa ver grafica 2, además también presentan un elevado módulo de corte (G) ver gráfica 3.

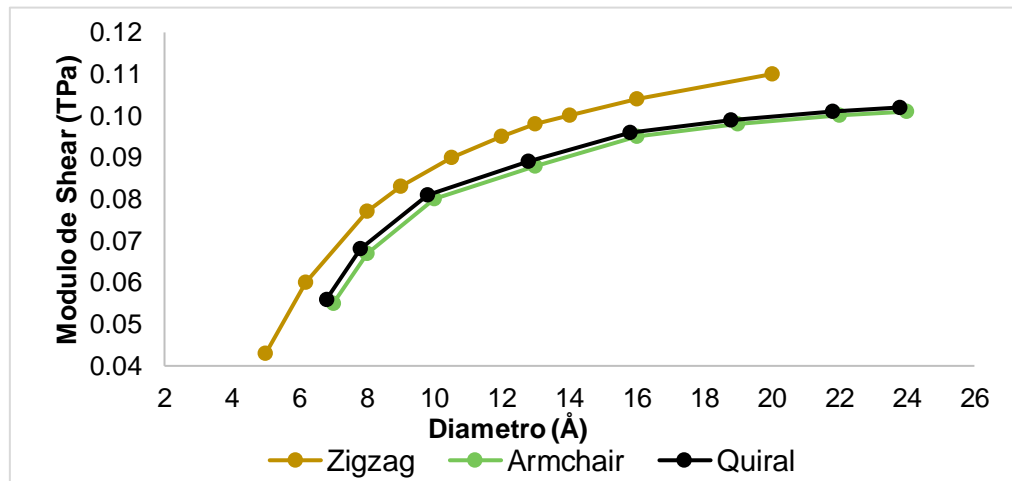
²³ PÉREZ CORIMAYTA Alex. *Nanotubos de carbono*. *Revista de información, tecnología y sociedad, Scielo*. La Paz, Bolivia, noviembre 2010. p 6-9.

Grafica 2. Módulo de Young (V) vs Diámetro



Fuente: LOZANO Alfonso. *Estudio de propiedades mecánicas en nanotubos de carbono mediante FEA.* p. 13-21.

Grafica 3. Módulo de Shear (G) vs Diámetro



Fuente: LOZANO Alfonso. *Estudio de propiedades mecánicas en nanotubos de carbono mediante FEA.* p. 13-21.

La relación de Poisson es un parámetro de gran importancia y depende significativamente de la quiralidad, y se reduce ligeramente con respecto al radio.

“su valor para los nanotubos de carbono equivale aproximadamente a $V = 0.31-35$, otorgándole gran resistencia a la tensión”²⁴

Cuadro 3. Propiedades comparativas del NTC con otros materiales

Propiedad	NTC	Comparación
Densidad	Valores en el rango de 1.33 hasta 1.40 g/cm ³	El Aluminio presenta una densidad de 2.70 g/cm ³
Resistencia a la tracción	Alrededor de 45.00 Mpa	Las aleaciones de acero pueden romperse con 2.00 MPa
Elasticidad	Se doblan a grandes ángulos y vuelven a su estado original sin daño	Los metales y las fibras de carbono se fracturan ante similares esfuerzos
Capacidad de transporte de corriente	Estimada en 100 millones de amperios por cm ²	Los alambres de cobre se funden a 1 millón de Amperios por cm ²
Transmisión de calor	Valores cercanos a 6000 W/mK	El diamante transmite 3320 W/mK
Estabilidad térmica	Estables aun a 3073 K en el vacío, y 1030 K en el aire.	Los alambres metálicos pueden funden entre 873 y 1273 K

Fuente: Tomado y modificado de Alcalá. estructura y síntesis de los NTC. p. 36.

4.3. APLICACIONES

A continuación, se realizará una descripción de las aplicaciones más importantes de los NTC en el campo de la ciencia como.

²⁴ LOZANO LUNA, Alfonso, RAZÓN GONZÁLEZ, Juan Pablo y TAPIA-TINOCO, Guillermo. Estudio de propiedades mecánicas en nanotubos de carbono mediante FEA. Revista de Simulación y Laboratorio 2017. p. 13-21.

Electroquímica. Ansón²⁵ expresa que los NTC son útiles en aplicaciones que involucren almacenamiento de energía, con una alineación vertical pueden ofrecer formas muy regulares que combinan la larga durabilidad y alta potencia de los súper condensadores comerciales.

Electrónica. Los NTC pueden transportar densidades de corriente muy elevadas. Por eso, pueden usarse como inter conectores entre los transistores de un circuito integrado o directamente para construir transistores de efecto de campo (FETs).

Aplicaciones industriales. los NTC en los procesos de cementación pueden aportar características relevantes a la pasta de cemento. Según Rafael Guzmán²⁶ e investigadores de la universidad Federal de Mina Gerais identificaron que con la adición de pequeñas cantidades de NTC de hasta 5% en peso, las propiedades mecánicas del cemento se incrementan, generando mayor resistencia a la tracción y compresión produciendo una construcción autógena, la cual es capaz de disminuir fisuras que normalmente se generan por los poros que se producen en el concreto. En el estudio de B.S. Sindu y Saptarshi Sasmal²⁷ se llevan a cabo simulaciones de dinámica molecular (MD) para investigar el efecto de la dispersión de nanotubos de carbono junto con surfactantes en el gel C-S-H, determinando el comportamiento de sus propiedades mecánicas como el Módulo de Bulk Voight, Bulk Reuss, Shear

²⁵ ANSÓN CASAOS, Alejandro, *Nanotubos de carbono: estructura porosa y sus implicaciones en el campo de la energía. Tesis Doctoral. Universidad de Zaragoza. Zaragoza 2005. p.10-12.*

²⁶ GUZMAN SUAREZ, Rafael. *EL uso de nanotubos de carbono en el concreto para mejorar su desempeño y durabilidad. Universidad nacional autónoma de México. Programa de maestría y doctorado en ingeniería. México 2012. p. 34-40.*

²⁷ B.S. Sindu y SASMAL Saptarshi. *Molecular dynamics simulations for evaluation of surfactant compatibility and mechanical characteristics of carbon nanotubes incorporated cementitious composite. Academy of Scientific and Innovative Research, India. El Sevier 2020. p.1-13.*

Voight, Shear Reuss, Relación de Poisson y el Módulo de Young, demostrando que la incorporación de NTC en el sistema C-S-H cambia el compuesto de naturaleza frágil a dúctil.

En la investigación de MEHDI Eftekhari y SOHEIL Mohammadi²⁸ se demuestra que al adicionar NTC a la estructura molecular del gel C-S-H se genera una mayor resistencia a los esfuerzos de flexión y compresión.

Entre estudios experimentales que abordan la influencia de los nanotubos de carbono en la lechada de cemento, se encuentra la investigación realizada por Musso S et al²⁹ demuestran que al adicionar NTC a la pasta de cemento se pueden mejorar la resistencia a la flexión y a la compresión del cemento entre 10% y 20%.

²⁸ MEHDI Eftekhari y SOHEIL Mohammadi. *Molecular dynamics simulation of the nonlinear behavior of the CNT-reinforced calcium silicate hydrate (C-S-H) composite*. Department of Civil Engineering, Rasht Branch, Islamic Azad University, Rasht, Iran. Elsevier 2015. p.78-86.

²⁹ MUSSO S, TULLIANI J-M, FERRO G, TAGLIAFERRO A. *Influence of carbon nanotubes structure on the mechanical behavior of cement composites*. *Compos Sci Technol* 2009, p. 1985–1990.

5.0. SIMULACIÓN DINÁMICA MOLECULAR

Dentro de las metodologías computacionales más utilizadas en la actualidad para representar las interacciones químicas en un sistema se encuentra la dinámica molecular, una técnica de simulación atomística donde átomos interactúan a lo largo de un periodo, permitiendo que después de dicho periodo se pueda conocer sus nuevas posiciones y velocidades. Esta técnica a diferencia de la mecánica cuántica no tiene en cuenta el movimiento de los electrones, por lo tanto, no se puede acceder a su descripción electrónica, más sin embargo se han desarrollado diferentes métodos de simulación para obtener este tipo de parámetros.

La dinámica molecular en la era moderna es uno de los métodos de análisis microscópico de mayor relevancia, indispensable para construir nuevos materiales e investigar fenómenos físicos a nivel molecular, además según Satoh³⁰ es un buen complemento en los estudios experimentales debido a que se obtiene información detallada de su carácter atomístico sirviendo como refuerzo teórico y ofreciendo como resultado una óptima simbiosis entre teoría y experimento llevando a un desarrollo más profundo las investigaciones y permitiendo un mejor entendimiento de la ciencia de materiales.

5.1. METODOLOGÍA DE SIMULACIÓN

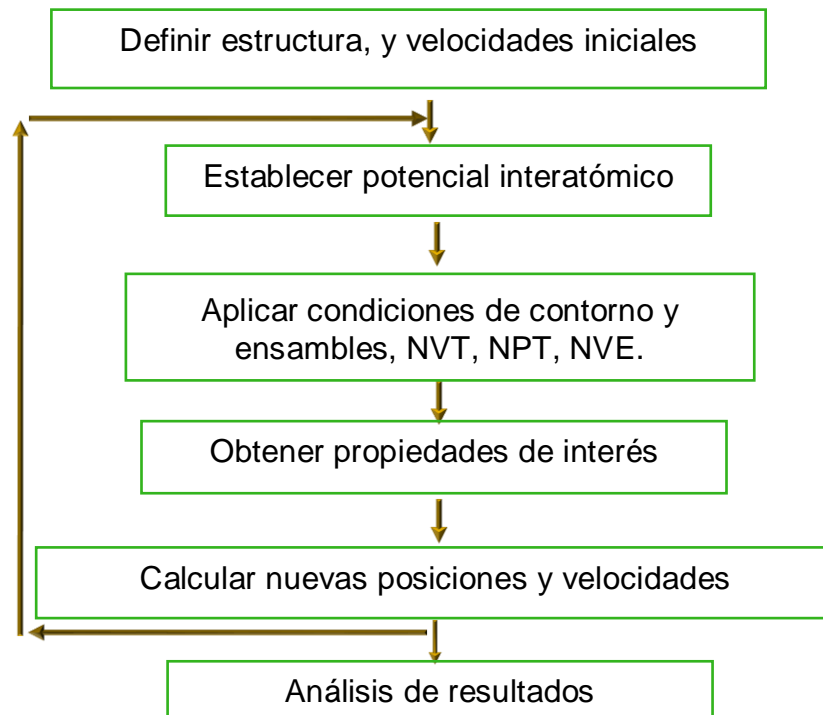
De acuerdo con la metodología propuesta por Summit Sharma³¹ es necesario establecer una configuración inicial del sistema, algunas veces se toma de datos experimentales como cristalografía de rayos X o Resonancia Magnética Nuclear, otras veces de modelos teóricos o una combinación de ambos. Una vez establecida

³⁰ AKIRA, Satoh. *Introduction to Practice of Molecular Simulation: Molecular Dynamics, Monte Carlo, Brownian Dynamics, Lattice Boltzmann, Dissipative Particle Dynamics*. Japan: ELSEVIER. 2011. p. 1.

³¹ SHARMA, Sumit. *Molecular Dynamics Simulation of Nanocomposites Using BIOVIA Materials Studio, Lammmps and Gromacs*. Dr. B. R. Ambedkar National Institute of Technology. Department of Mechanical Engineering. Jalandhar, India. February 2019. p. 1.

la configuración inicial de la estructura, se asignan velocidades iniciales y se selecciona un campo de fuerza que permita representar de manera acertada y de forma real las interacciones entre los átomos y moléculas que componen al sistema. finalmente se aplica unas condiciones de contorno y se mantiene fijas algunas variables de simulación como número de partículas (N), volumen (V), temperatura (T), presión (P) y energía del sistema (E). El anterior procedimiento se resume en la figura 16.

Figura 16. Metodología dinámica molecular



Fuente: Tomado y modificado de Asencio Martinez Jesus. Simulacion atomistica de manipulacion e irradiacion de grafito y grafeno. P.36.

El desarrollo de una simulación de dinámica molecular se compone de dos etapas. una etapa de preparación y una etapa de producción. En la etapa de preparación se monitorea durante un determinado tiempo variables como la energía, presión, y temperatura, hasta lograr su estabilización. En la etapa de producción se obtiene como resultado la estructura y propiedades finales. En dinámica molecular, cuanto

mayor sea el tiempo de simulación, se explorará más espacio conformacional y los resultados serán más precisos.

5.1.1. Condiciones iniciales. Se definen las condiciones iniciales, como la estructura del sistema y las velocidades iniciales de los átomos que lo conforman.

5.1.1.1. Estructura inicial. Está asociada a parámetros estructurales como tipo de átomos y su ubicación en el espacio, enlaces, ángulos, torsiones propias, torsiones impropias, encontradas experimentalmente con pruebas de RMN o DRX

5.1.1.2. Velocidad inicial. El movimiento de las partículas se describe siguiendo su posición y velocidad a lo largo del tiempo, las velocidades iniciales en Lammps pueden definirse mediante el comando *velocity create*, que asigna a las partículas velocidades asociadas a la temperatura introducida, utilizando la relación existente entre temperatura y energía cinética del teorema de equi-partición de energía ver ecuación 9.

$$V = \frac{3}{2}NK_B T \quad \text{Ecu. 9}$$

Donde T representa la Temperatura en K, V la velocidad, N la cantidad átomos involucrados, K_B es la constante desarrollada por Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ J/K).

5.1.2. Potencial interatómico. El desarrollo de simulaciones con dinámica molecular se basa en lo establecido por Born-Oppenheimer permitiendo separar los movimientos de núcleos y de electrones. En 1927 Born-Oppenheimer propuso considerar el átomo únicamente como núcleo, ya que la mayor cantidad de masa se encuentra en el núcleo por lo tanto los electrones pueden adaptarse al cambio de posición del núcleo.

Desde 1970 hasta la actualidad se han hecho varias investigaciones de una gran cantidad de campos de fuerza. Un campo de fuerza se conforma por dos tipos de interacciones una enlazante y otra no enlazante, ver figura 17. Las interacciones

enlazantes incluyen contribuciones asociados a los parámetros de distancia de enlace, ángulos y torsiones, ver ecuación 10.

$$E_{Enlazante} = E_{Enlace} + E_{Angulo} + E_{Torsion} \quad \text{Ecu. 10}$$

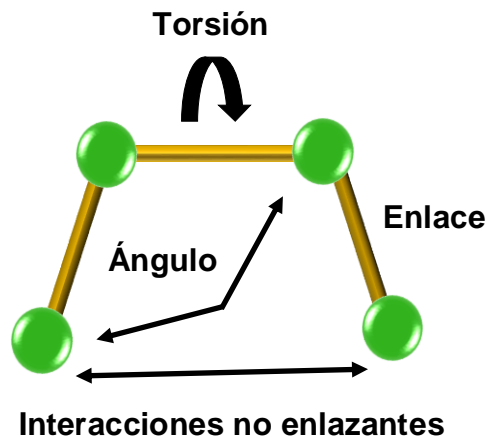
Las interacciones no enlazantes se definen por dos tipos de parámetros los cuales son las fuerzas de Van Der Waals expresadas por medio de un potencial del tipo Leonard-Jones y por las fuerzas electrostáticas que están en función de la ley de Culomb, ver ecuación 11.

$$E_{No\ enlazante} = E_{Electrostatica} + E_{Vander\ Waals} \quad \text{Ecu. 11}$$

Finalmente, la energía total del sistema se calcula sumando la energía enlazante y no enlazante ver ecuación 13

$$E_{Total} = E_{Enlazante} + E_{No\ enlazante} \quad \text{Ecu. 13}$$

Figura 17. Interacciones enlazantes y no enlazantes



Fuente: Construido a partir de SHARMA, Sumit. *Molecular Dynamics Simulation of Nanocomposites Using BIOVIA Materials Studio, Lammps and Gromacs.* p.6.

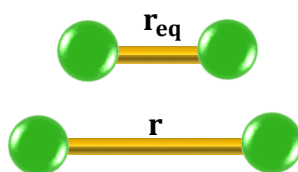
1.2.1. Interacciones intramoleculares.

Energía de Enlace. Según Arar³² el termino de enlace (*bond stretching*) consiste en mantener las longitudes de enlace cercanas a los valores de equilibrio medidos experimentalmente, ver ecuación 14 y su representación gráfica en la figura 18.

$$V_{\text{enlace}} = \frac{k_r}{2} (r - r_{\text{eq}})^2 \quad \text{Ecu. 14}$$

Donde V_{enlace} representa la energía de enlace, k_r constante de fuerza de enlace, r longitud instantánea y r_{eq} longitud de referencia de enlace.

Figura 18. Energía de Enlace



Fuente: Modificado de ARAR, Mohamed. *Elastic properties of cement phases using molecular dynamic simulation*. p.45.

En Dinámica Molecular rara vez los enlaces se desvían significativamente de sus valores de equilibrio, por ello se emplean expresiones simples como la ley de Hooke por la cual la energía varía en función del desplazamiento desde la longitud de referencia del enlace r_{eq}

Energía de Ángulo. Arar³³ enuncia que la variación de los ángulos (*angle bending*) con respecto a sus valores de referencia también se representa mediante un potencial armónico de Hook ver ecuación 15.

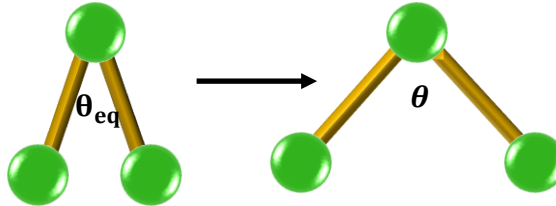
$$E_{\text{angulo}} = \frac{k_{\theta}}{2} (\theta - \theta_{\text{eq}})^2 \quad \text{Ecu. 15}$$

³² ARAR, Mohamed. *Elastic properties of cement phases using molecular dynamic simulation*. Master of Applied Science. B. Eng., INFORBA Institute Toronto, Ontario, Canada, 2016. p. 40.

³³ *Ibid.* p. 41.

Donde E_{angulo} representa la energía de ángulo, k_{θ} es la constante de fuerza de ángulo, θ_{eq} Angulo de equilibrio y θ Angulo instantáneo, ver figura 19.

Figura 19. Energía de Ángulo



Fuente: ARAR, Mohamed. *Elastic properties of cement phases using molecular dynamic simulation*. p.45.

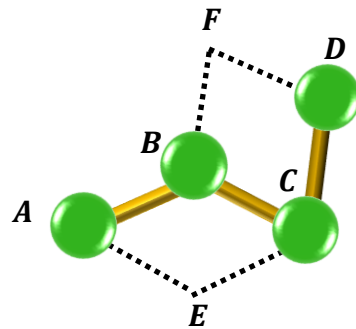
Energía de Torsión propia. Describe el termino de torsión como el cambio de la energía debido a la rotación alrededor del enlace B-C dentro de una configuración de cuatro átomos unidos A-B-C-D, visto de otra manera, representa la variación de energía de ángulo entre los planos E Y F, representado por la ecuación 16, y de forma gráfica en la figura 20.

$$E_{\text{torsional}} = \frac{V_n}{2} [1 + \cos (n\theta - \gamma)] \quad \text{Ecu. 16}$$

Según Arar³⁴ la constante V_n determina la altura de la barrera de torsión alrededor del enlace B-C, n describe la multiplicidad (el número de mínimos en la función cuando se rota 360°), ϕ el Angulo de torsión y γ el Angulo de fase (indica en que punto pasa la torsión por un mínimo de energía).

³⁴ARAR, Mohamed. *Elastic properties of cement phases using molecular dynamic simulation*. Master of Applied Science. B. Eng., INFORBA Institute Toronto, Ontario, Canada, 2016. p. 41.

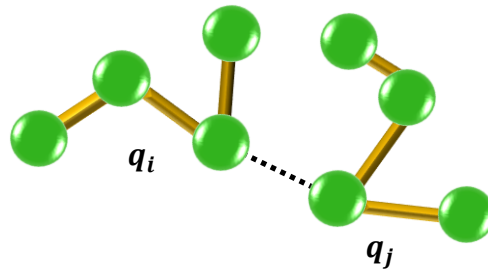
Figura 20. Energía de Torsión



Fuente: Modificado de ARAR. Mohamed. *Elastic properties of cement phases using molecular dynamic simulation*. p. 41.

5.1.2.2. Interacciones intermoleculares. Las partículas independientes q_i , q_j reaccionan entre sí por medio de interacciones que no tienen dependencia ni una relación específica de enlace entre átomos (ver figura 21), como las interacciones de Van der Waals y electrostáticas.

Figura 21. Interacciones intermoleculares



Fuente: Construido a partir de SHARMA, Sumit.. *Molecular Dynamics Simulation of Nanocomposites Using BIOVIA Materials Studio, LAMMPS and GROMACS*. p.6.

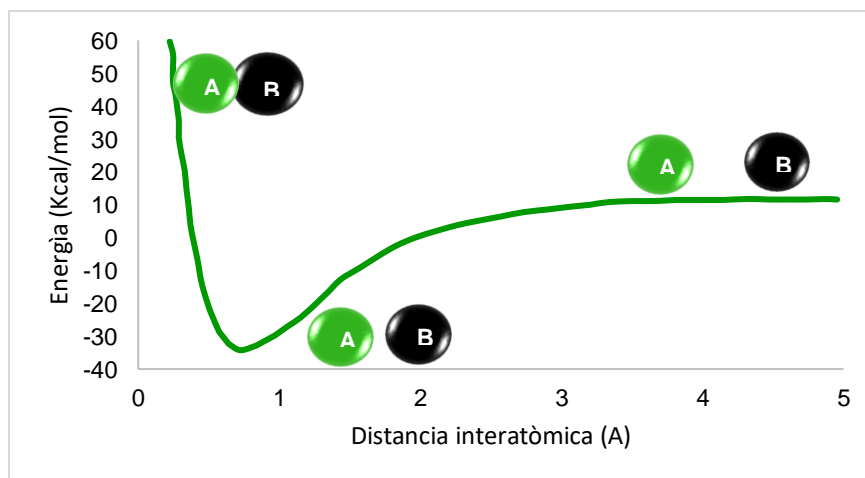
Interacciones de Van Der Waals. Alexander ³⁵ describe las interacciones de Van Der Waals como un balance entre fuerzas atractivas y repulsivas, donde la energía de interacción varía en función de la distancia entre ambos átomos, como muestra la figura 22, donde la energía de interacción es cero a una distancia interatómica infinita (e incluso despreciable a distancias relativamente cortas), al reducirse la distancia, la energía disminuye hasta llegar a un mínimo y finalmente la energía crece rápidamente si la distancia sigue disminuyendo.

Las interacciones de atracción y repulsión entre partículas se calculan usando mecánica cuántica, y para representar un amplio número de interacciones de Van dar Waals se utiliza la función de Lennard-Jones.

$$E_{vdw}(r_{AB}) = \frac{a_{AB}}{r_{AB}^{12}} - \frac{b_{AB}}{r_{AB}^6} \quad \text{Ecu. 17}$$

Donde a y b son dos constantes específicas del par de átomos A y B

Figura 22. Interacciones de Van Der Waals



Fuente: Modificado de Alexander Heinecke, Wolfgang Eckhardt. *Supercomputing for Molecular Dynamics Simulations*. p. 16.

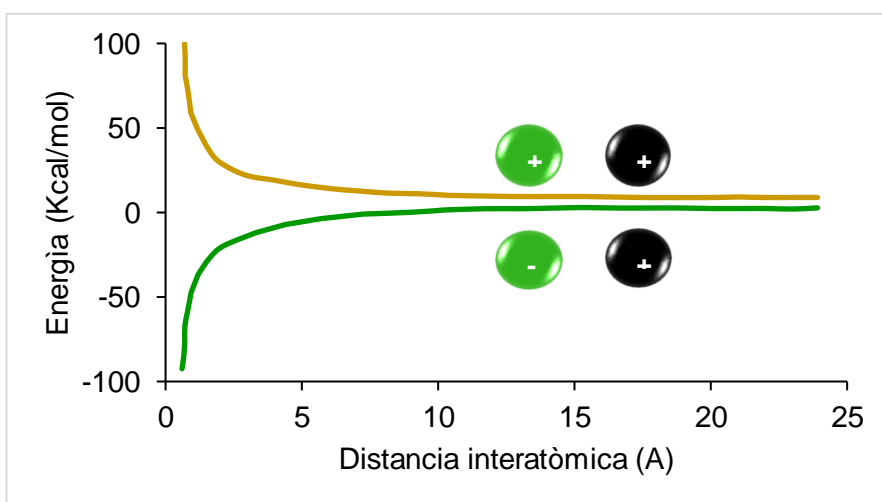
³⁵HEINECKE Alexander, WOLFGANG Eckhardt. *Supercomputing for Molecular Dynamics Simulations*. Springer briefs in computer science. New York Dordrecht London 2015. p. 16.

Interacciones electrostáticas. En el trabajo de investigación de Alexander³⁶ se establece que la distribución de la carga en una molécula se puede representar como una ordenación de las cargas puntuales, ver figura 23. Estas cargas reproducen las propiedades electrostáticas de la molécula. La interacción electrostática de una molécula se calcula, como la suma de las interacciones entre pares de cargas puntuales según la ley de Coulomb.

$$E_{elec}(r_{AB}) = \frac{q_A q_B}{4\pi\epsilon_0 r_{AB}} \quad \text{Ecu. 18}$$

q_A y q_B representan las cargas de cada átomo, r_{AB} la distancia entre sí y ϵ_0 la constante dieléctrica del medio que las separa. Si las cargas puntuales son del mismo signo se repelen, pero si las cargas de dos átomos son contrarias estos se atraerán.

Figura 23. Interacciones electrostáticas



Fuente: Modificado de Alexander Heinecke, Wolfgang Eckhardt. *Supercomputing for Molecular Dynamics Simulations*. p. 16.

³⁶HEINECKE Alexander, WOLFGANG Eckhardt. *Supercomputing for Molecular Dynamics Simulations*. Springer briefs in computer science. New York Dordrecht London 2015. p. 16.

5.1.2.3. Campo de fuerza ClayFF. Es un campo de fuerza adecuado para la simulación de sistemas minerales hidratados con multicomponentes, ampliamente efectivo para simulaciones moleculares de interfaces de fluidos con arcillas, en el cuadro 4 se consignan sus principales parámetros de simulación.

Cuadro 4. Parámetros campo de fuerza ClayFF

Átomo	Nomenclatura	Carga (e)	Peso (Uma)
Calcio estructura	<i>Ca_o</i>	1,36	40,08
Calcio adicionado	<i>Ca_w</i>	2,00	40,08
Hidrogeno hidroxilo estructura	<i>Ho</i>	0,43	1,01
Hidrogeno hidroxilo adicionado	<i>How</i>	0,43	1,01
Hidrogeno agua	<i>Hw</i>	0,41	1,01
Oxigeno puente	<i>Op</i>	-1,05	15,99
Oxigeno puente con sustitución octaédrica	<i>Opos</i>	-1,18	15,99
Oxigeno hidroxilo estructura	<i>Oh</i>	-0,95	15,99
Oxigeno hidroxilo adicionado	<i>Ohw</i>	-0,95	15,99
Oxigeno agua	<i>Ow</i>	-0,82	15,99
Silicio tetraédrico	<i>St</i>	2,10	28,08

Fuente: CYGAN, R. T. *et al.* *Molecular Models of Hydroxide, Oxyhydroxide, and Clay Phases and the Development of a General Force Field.* p. 1255–1266.

5.1.2.4. Campo de fuerza OPLS-AA. Es un potencial optimizado para simulaciones de líquidos, aplicable a una amplia gama de moléculas orgánicas como proteínas, ácidos nucleicos y carbohidratos con muchos grupos funcionales diferentes, presentan interacciones no enlazantes descritas por la ley de Coulomb y la función de Lennard-Jones, e interacciones enlazantes descritas por un término de enlace,

de ángulo y de torsión, el valor de estos parámetros para simulación de nanotubos de carbono se consigna en el cuadro 5.

Cuadro 5. Parámetros campo de fuerza OPLS-AA

Característica	Parámetro 1	Parámetro 2	Parámetro 3
Masa	12.00	-	-
Carga	0.00	-	-
interacción	0.07	3.55	-
Enlace	469.00	1.40	-
Angulo	63.00	120.00	-
Dihedral	0.00	0.75	0.00

Fuente: KRZYSZTOF Murzyn at all. Refined OPLS All-Atom Force Field Parameters for n-Pentadecane, Methyl Acetate, and Dimethyl Phosphate. p. 5.

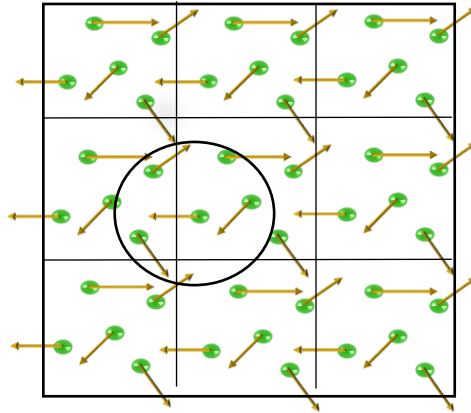
5.1.3. Condiciones de contorno o limite. “Las condiciones de contorno periódicas permiten que el sistema este rodeado por réplicas iguales en todas sus direcciones y el cálculo de la simulación se desarrolle como si el sistema fuera infinito en el espacio, ver Figura 24. La forma y tamaño de las cajas de simulación depende de la geometría del sistema, usándose cajas octaédricas y rectangulares”³⁷

5.1.4. Propiedades termodinámicas de simulación. “El control de variables de una simulación, como la temperatura, energía o la presión es de gran relevancia a la hora de llevar a cabo una simulación utilizando dinámica molecular, porque va a determinar el comportamiento termodinámico de dicho sistema, estableciendo las

³⁷ MARTINEZ ACENCIO, *Simulación atómica de manipulación e irradiación de grafito y grafeno. Tesis doctoral física aplicada. Alicante España. Enero 2018. p. 38.*

condiciones que describirán su física. Esto se realiza mediante la elección de ensambles NVE, NVT, NPT”.³⁸

Figura 24. Condiciones limite periódicas



Fuente: MARTINEZ ACENCIO. *Simulación atómica de manipulación e irradiación de grafito y grafeno*. p.38

5.1.4.1. NVE. Indica que durante la simulación se puede tener control en el número de partículas (N), el volumen (V) y la energía total, permitiendo fluctuar otras magnitudes como la presión o la temperatura. Se emplea para relajar el sistema mediante un proceso adiabático en el que no existe intercambio de calor

5.1.4.2. NVT. Permite tener control sobre el número de partículas (N), el volumen (V) y la temperatura (T), fluctuando tanto la presión como la energía total del sistema.

5.1.4.3. NPT. Este tipo de ensamble permite controlar el número de partículas (N), la temperatura (T) y la presión (P), cambiando únicamente la energía y volumen del sistema.

³⁸ MARTINEZ ACENCIO, *Simulación atómica de manipulación e irradiación de grafito y grafeno*. Tesis doctoral física aplicada. Alicante España. Enero 2018. p 46

5.2. CALCULO PROPIEDADES MECANICAS.

Corresponde al cálculo de los diferentes módulos elásticos, para conocer estos valores se sigue la metodología propuesta por Arar Mohamed³⁹ donde se parte de la relación entre el esfuerzo y la deformación descrita por la ley de Hooke, ecuación 19.

$$\sigma_i = \sum_{j=1}^6 L_{ij} \varepsilon_j \quad \text{Ecu. 19}$$

Donde L_{ij} son los coeficientes del tensor elástico, ε_j es la deformación.

El cálculo de las diferentes constantes elásticas (L_{ij}) se puede obtener mediante la segunda derivada de la densidad de energía (Energía / Volumen) con respecto a los componentes de la deformación ecuación 20.

$$L_{ij} = \frac{1}{v} \left[\frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j} \right] \quad \text{Ecu. 20}$$

Dónde: ε_i , ε_j son componentes de deformación, U es energía potencial y V es el volumen de la celda de simulación. Finalmente se obtienen la matriz L_{ij} de los coeficientes del tensor elástico.

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

Los parámetros de la matriz (R) se pueden obtener encontrando la matriz inversa de L_{ij} .

³⁹ ARAR, Mohamed. *Elastic properties of cement phases using molecular dynamic simulation. Master of Applied Science. B. Eng., INFORBA Institute Toronto, Ontario, Canada, 2016. p. 52-54.*

5.2.3.1. Módulo Bulk (K) y módulo Shear (G) Se pueden calcular a partir del coeficiente del tensor elástico.

Las K y G en el Reuss son:

$$K_{Reuss} = [(R_{11} + R_{22} + R_{33}) + 2(R_{12} + R_{13} + R_{23})]^{-1} \quad \text{Ecu. 21}$$

$$G_{Reuss} = \frac{15}{4} [(R_{11} + R_{22} + R_{33} - R_{12} - R_{13} - R_{23}) + 3(R_{44} + R_{55} + R_{66})]^{-1} \quad \text{Ecu. 22}$$

Las definiciones de Voight para K y G son:

$$K_{voight} = \frac{1}{9} [L_{11} + L_{12} + L + 2(L_{12} + L_{13} + L_{23})] \quad \text{Ecu. 23}$$

$$G_{voight} = \frac{1}{15} [(L_{11} + L_{12} + L_{33}) + 3(L_{44} + L_{55} + L_{66}) - L_{12} - L_{13} - L_{23}] \quad \text{Ecu. 24}$$

El módulo de Bulk (K) y Shear (G) de Reuss y Voight representan los límites superior e inferior. El promedio del valor de Reuss y Voight representa el promedio de Hill, ecuaciones 25 y 26.

$$k_{Hill} = \frac{k_{voight} + k_{Reuss}}{2} \quad \text{Ecu. 25}$$

$$G_{Hill} = \frac{G_{voight} + G_{Reuss}}{2} \quad \text{Ecu. 26}$$

5.2.3.2. Módulo de Young y relación de Poisson. Con los valores encontrados para el módulo de Bulk (K) y Shear (G) se calculan el Módulo de Young (E) y la relación de Poisson (V).

$$E = \frac{9G}{3 + \frac{G}{K}} \quad \text{Ecu. 27}$$

$$V = \frac{3 - \frac{2G}{K}}{6 + \frac{2G}{K}} \quad \text{Ecu. 28}$$

6.0. EVALUACION PROPIEDADES MECANICAS DEL CEMENTO CON LA INCLUSIÓN DEL NANOTUBO DE CARBONO

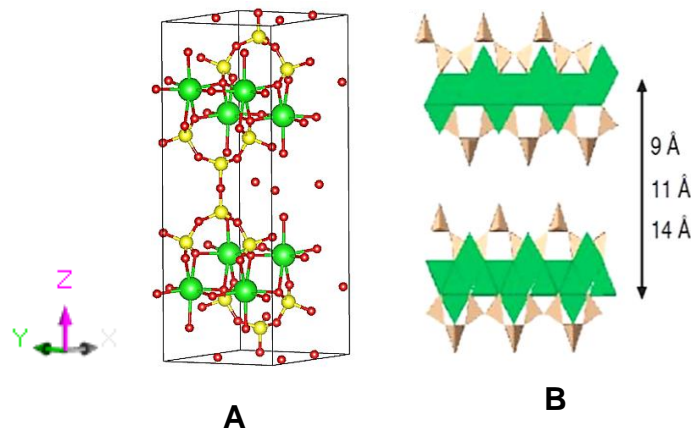
El desarrollo de la metodología del presente proyecto de investigación se divide en 3 etapas. En la primera etapa se construye el modelo de gel C-S-H. Este modelo debe pasar por un proceso de validación que se realiza a través de datos encontrados en literatura. En la segunda etapa se construyen 3 estructuras de los NTC de única capa, los de tipo Armchair, Zigzag y Quiral y se selecciona el nanotubo que presenta mejores propiedades mecánicas, por último, se introduce el nanotubo de carbono seleccionado en la estructura de gel C-S-H con la finalidad de determinar su influencia en las propiedades mecánicas. Para el desarrollo de la simulación se emplean softwares de uso libre como LAMMPS, OVITO, VESTA Y VMD

6.1. CONSTRUCCION ESTRUCTURAS MOLECULARES

La estructura molecular del gel C-S-H tiene una alta similitud con la estructura molecular de la Tobermorita 14 Å, y realizando algunas modificaciones a la estructura de este mineral se puede llegar a obtener el gel C-S-H. Por otra parte para la construcción de los NTC se emplean los parámetros n,m conocidos como índices de Hamada.

6.1.1. Construcción estructura molecular gel C-S-H. Se parte inicialmente de la Tobermorita 14 Å tipo Merlino (figura 25 A) caracterizada por ser laminar, donde cada lamina es independiente y está constituida por cadenas de hasta 6 silicios tetraédricos coordinados con calcio octaédricos y oxígenos, ver en la figura 25 B esta representación gráfica.

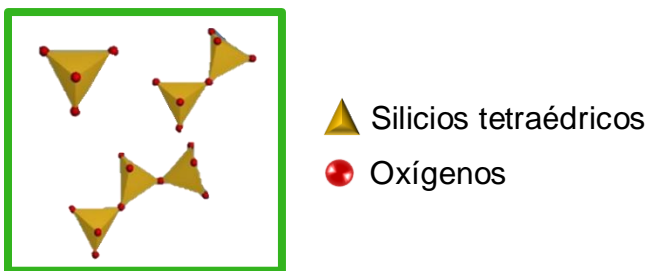
Figura 25. Estructura molecular Tobermorita



A. Tobermorita 14 Å **B.** Tobermorita con Silicios tetraédricos-calcios octaédricos

En la presente metodología se hace necesario disminuir la longitud de las cadenas de silicio mediante la eliminación de forma aleatoria de átomos de silicio, con el fin de reducir las cadenas largas a cadenas de 0,1,2 silicios, y llegar a los parámetros Q_0 , Q_1 , Q_2 reportados experimentalmente en las pruebas de RMN y DRX, ver figura 26.

Figura 26. Longitud cadenas de Silicio gel C-S-H

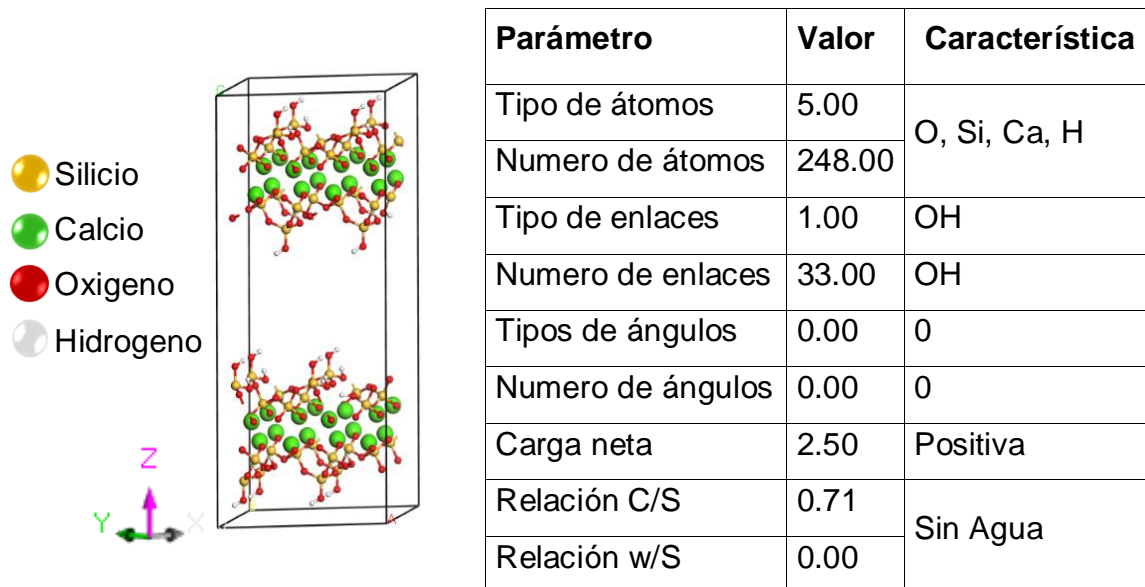


Fuente: ARAR, Mohamed. *Elastic properties of cement phases using molecular dynamic simulation.* p. 20.

Continuando con la construcción del gel C-S-H, se realiza un clip en el plano 0 0 1 en la estructura molecular de la Tobermorita 14 Å, para así incrementar el espacio

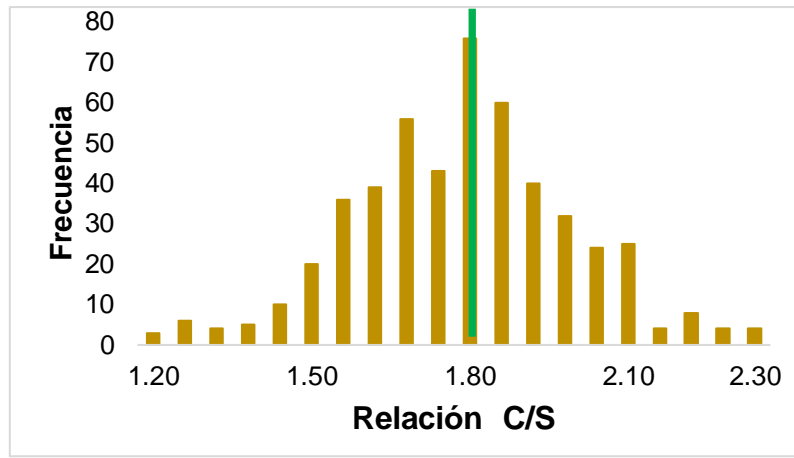
interlaminar en 10 Å, dando como resultado la denominada estructura base del gel C-S-H de la figura 27, donde además se consignan sus parámetros de mayor interés.

Figura 27. Estructura base del gel C-S-H



Otro de los parámetros de mayor relevancia es la determinación de las relaciones Calcio/Silicio (C/S) y Agua/Silicio (W/S), ya que estas relaciones tienen gran influencia en el comportamiento de las propiedades mecánicas. Al analizar la figura 28, la cual representa el histograma de frecuencias y hace referencia a las distintas relaciones C/S que componen el cemento, se puede observar que la relación C/S de mayor frecuencia corresponde a 1.8, por tal motivo se ha seleccionado para el desarrollo del diseño experimental. Con respecto a las relaciones W/S asociadas a los periodos de hidratación del cemento, se tiene un rango de relación W/S desde 1.0 a 2.5. En el presente trabajo de investigación se ha seleccionado 7 relaciones que corresponden a W/S de 1.1, 1.3, 1.5, 1.8, 2.0, 2.2 y 2.5, estos valores junto con los parámetros de mayor relevancia del diseño experimental se consignan en el cuadro 6.

Figura 28. Histograma de frecuencias relación C/S gel C-S-H



Fuente: HOU, Dongshuai. "Molecular Simulation on Cement-Based Material". p.12.

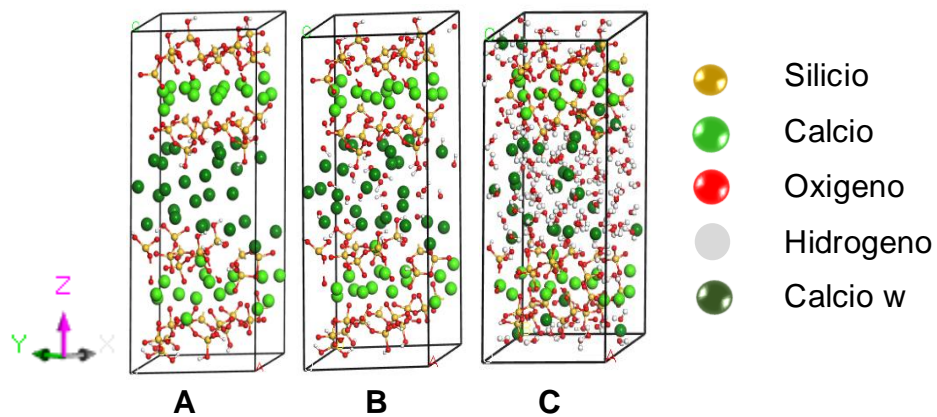
Cuadro 6. Diseño experimental simulación gel C-S-H

Estructura C/S:1.8	Tipo de átomos	Numero de átomos	Numero de Enlaces	Masa atómica (uma)	Moléculas de agua	Condiciones de simulación
W/S:1.1	Cao, Caw, Ho, How, Hw, Op, Opos, Oh, Ohw, Ow, St.	9956	1200 H ₂ O 2692 OH	130875	600	Tiempo 4.384 ns Presión 1atm Ensamblés NVT-NPT Temperatura 300K-1000K 1000K-300K
W/S:1.3		10280	1416 H ₂ O 2692 OH	132820	708	
W/S:1.5		10604	1632 H ₂ O 2692 OH	134766	816	
W/S:1.8		11072	1944 H ₂ O 2692 OH	137576	972	
W/S:2.0		11396	2160 H ₂ O 2692 OH	139522	1080	
W/S:2.2		11900	2496 H ₂ O 2692 OH	142548	1248	
W/S:2.5		12224	2712 H ₂ O 2692 OH	144494	1356	

La construcción del diseño experimental inicia con la adición de átomos de calcio en los espacios vacíos de la estructura base del gel C-S-H (figura 27), para pasar

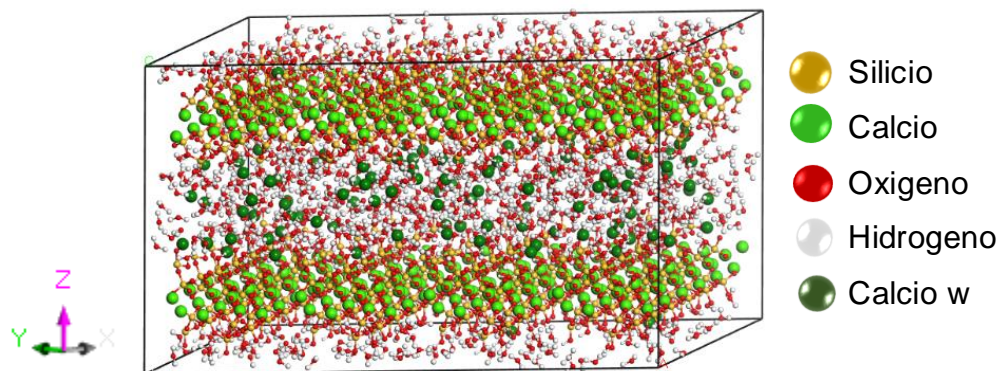
de una relación C/S de 0.71 a 1.8 (figura 29 A), este procedimiento genera una carga neta inestable, y se introduce iones hidroxilo para estabilizar dicha carga (figura 29 B). Por último, se agrega el número ya determinado de moléculas de agua con el fin de llegar a las relaciones W/S establecidas, (figura 29 C)

Figura 29. construcción estructura molecular gel C-S-H



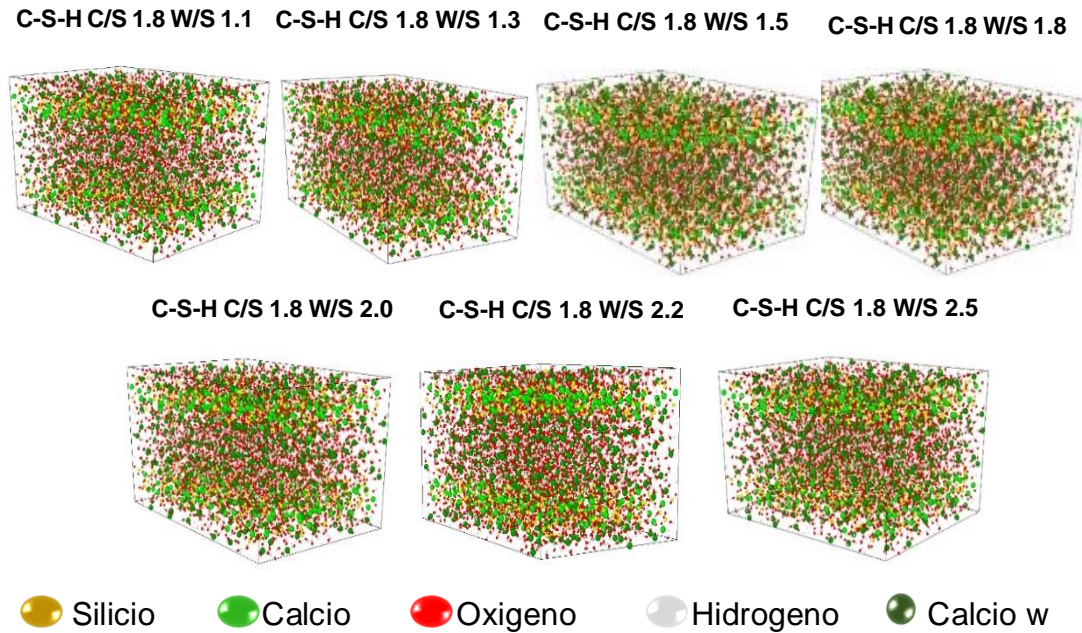
La estructura de gel C-S-H construida, se replica 4 veces en dirección X y 3 veces en dirección Y, con el objetivo de tener una estructura más representativa, figura 31.

Figura 30. Estructura final gel C-S-H replicada



Las 7 estructuras finales de gel C-S-H con una relación C/S 1.8 y relaciones W/S 1.1, 1.3, 1.5, 1.8, 2.0, 2.2, 2.5, se pueden visualizar en la figura 31.

Figura 31. Diseño experimental gel C-S-H



Con la construcción de las estructuras del diseño experimental, por medio de VMD se generan archivos XYZ, con el objetivo de identificar y renombrar los átomos presentes en la estructura, para así asociarlos con los parámetros del campo de fuerza ClayFF. Con los átomos asociados al campo de fuerza ClayFF, nuevamente con VMD se genera los 7 archivos .data, que son los archivos finales de entrada a LAMMPS.

6.1.2. Construcción estructura molecular de nanotubos de carbono. El desarrollo de este trabajo de investigación se enfoca en conocer la influencia de los nanotubos de carbono al ser adicionados a la lechada de cemento, sin embargo, se aclara que el estudio no se enfoca en determinar la cantidad optima de nanotubos de carbono a adicionar, sin embargo, se agrega un 3.8 % en masa de nanotubos, valor que se encuentra dentro del rango de hasta 5% en masa que son cantidades máximas experimentales encontradas en literatura.

Existen tres estructuras de NTC de capa única, los de tipo Zigzag, Armchair, Quiral, para la construcción de las tres topologías se emplea el software VMD donde se

adiciona la longitud y los parámetros m y n conocidos como índices de Hamada asociados a la estructura de cada nanotubo de carbono ver figura 32.

Nanotubos Armchair con índices de Hamada $n=6$ y $m=6$

Nanotubos Zigzag con índices de Hamada $n=10$ y $m=0$

Nanotubos Quiral. con índices de Hamada $n=7$ y $m=4$

Figura 32. Construcción Nanotubos de Carbono en VMD

Topology Building Options:	
Material:	C-C
Length of bond (nm):	0.1418
<input checked="" type="checkbox"/> Bonds	<input checked="" type="checkbox"/> Angles
<input checked="" type="checkbox"/> Dihedrals	<input checked="" type="checkbox"/> Impropers
Nanotube Building Options:	
Nanotube chiral index n:	
Nanotube chiral index m:	
Nanotube length (nm):	
Generate Nanotube	

Al finalizar la construcción de los nanotubos de carbono se generan las estructuras mostradas en la figura 33, además, en el cuadro 7, se muestran las dimensiones utilizadas.

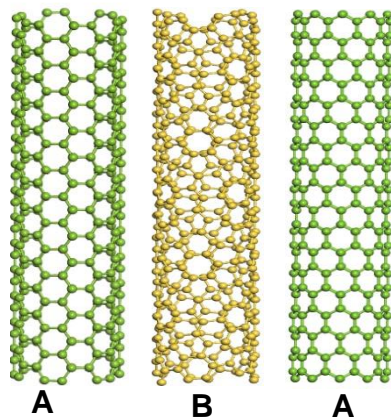
Cuadro 7. Dimensiones construcción Nanotubos de Carbono

Parámetro	Valor (Å)
Diámetro Å	8.3
Longitud Å	40

En el histograma de frecuencias de diámetros de nanotubos de la figura 34, se observa que el nanotubo de 1.05 nm es el que más se repite, sin embargo, no se utiliza esta dimensión por ser una estructura demasiado grande para ser incrustada en el gel C-S-H, generando relaciones carbono/cementos superiores al 5% en

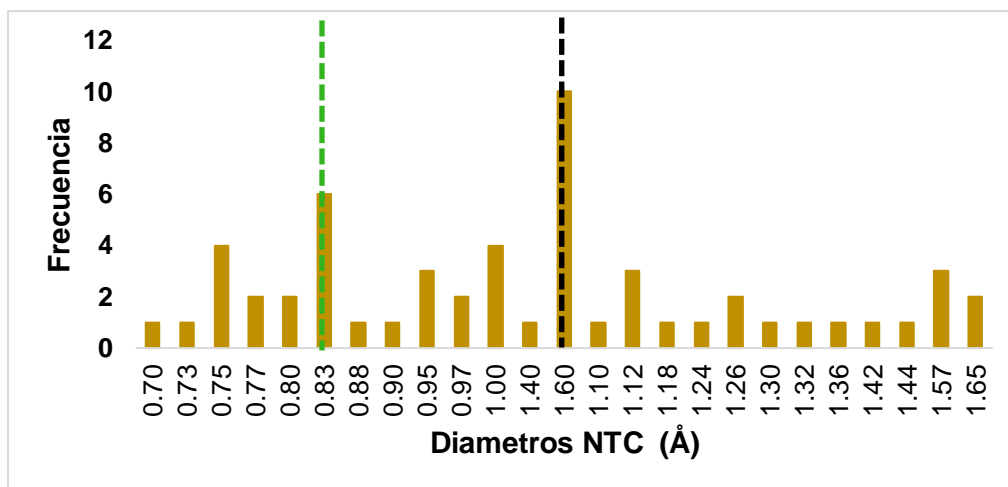
masa, que es la cantidad máxima encontrada en literatura, y se decide seleccionar el diámetro de nanotubos que en dimensiones es el segundo de mayor abundancia de valor 8.3 Å.

Figura 33. Estructuras moleculares nanotubos de Carbono



A. nanotubos Armchair **B.** nanotubo Quiral **C.** nanotubos Zigzag

Figura 34. Distribución de diámetros de NTC

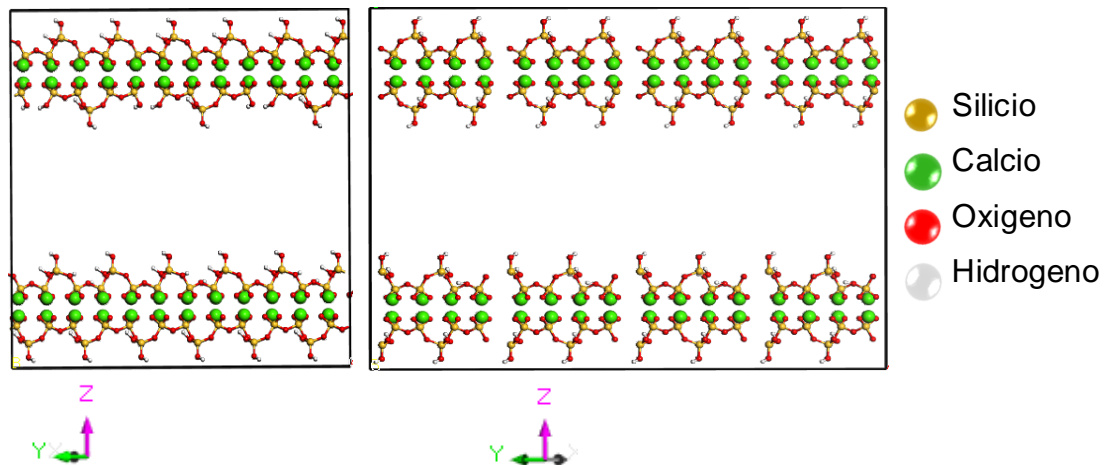


Fuente: Fuente: Tomado de Alcalá. Estructura y síntesis de los NTC. p. 36.

Después de construidas las 3 estructuras, se genera por medio de VMD los archivos .data con el objetivo de asociar los átomos con la topología del campo de fuerza OPLS-AA.

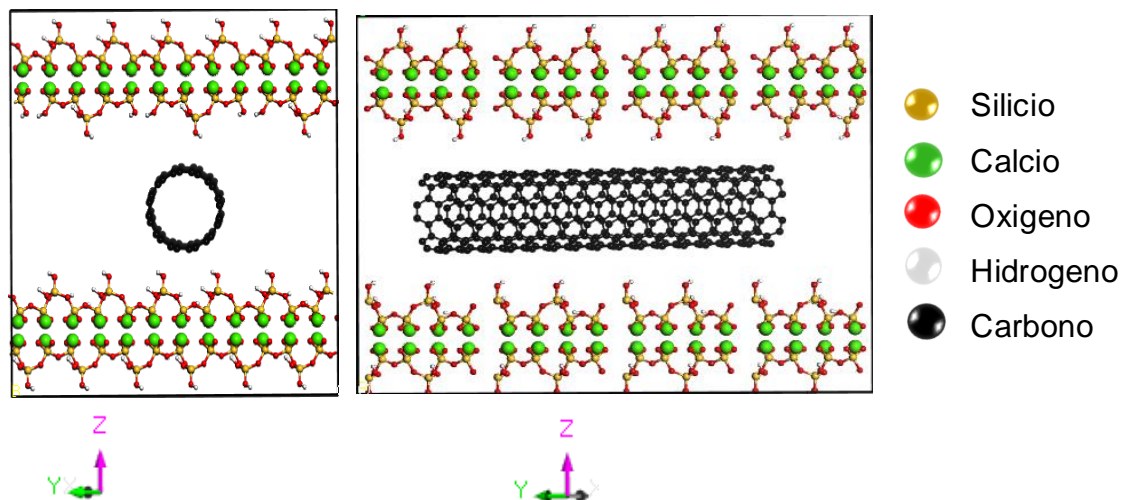
6.1.3. Construcción estructura molecular gel C-S-H con NTC. Para el estudio del efecto de los nanotubos de carbono en el cemento, se parte de la estructura base del gel C-S-H (figura 27) y se la réplica 4 en dirección X, y 3 en dirección Y ver figura 35.

Figura 35. Estructura molecular base del gel C-S-H replicada



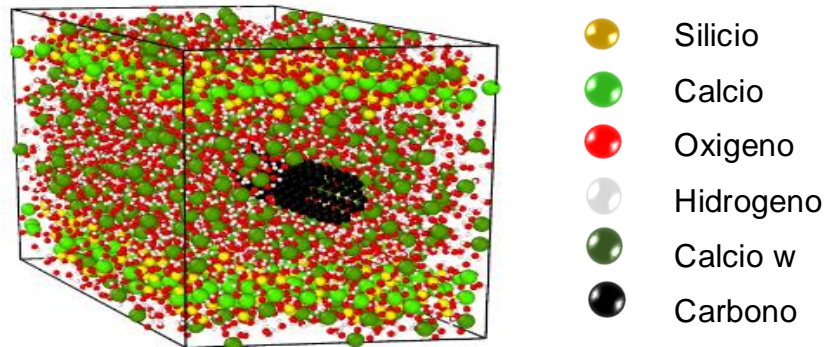
Posteriormente, se incrusta el nanotubo que contiene 384 átomos de carbono en la estructura del gel C-S-H replicada, En la figura 36, se representa el esquema final del procedimiento.

Figura 36. Estructura molecular gel C-S-H con NTC



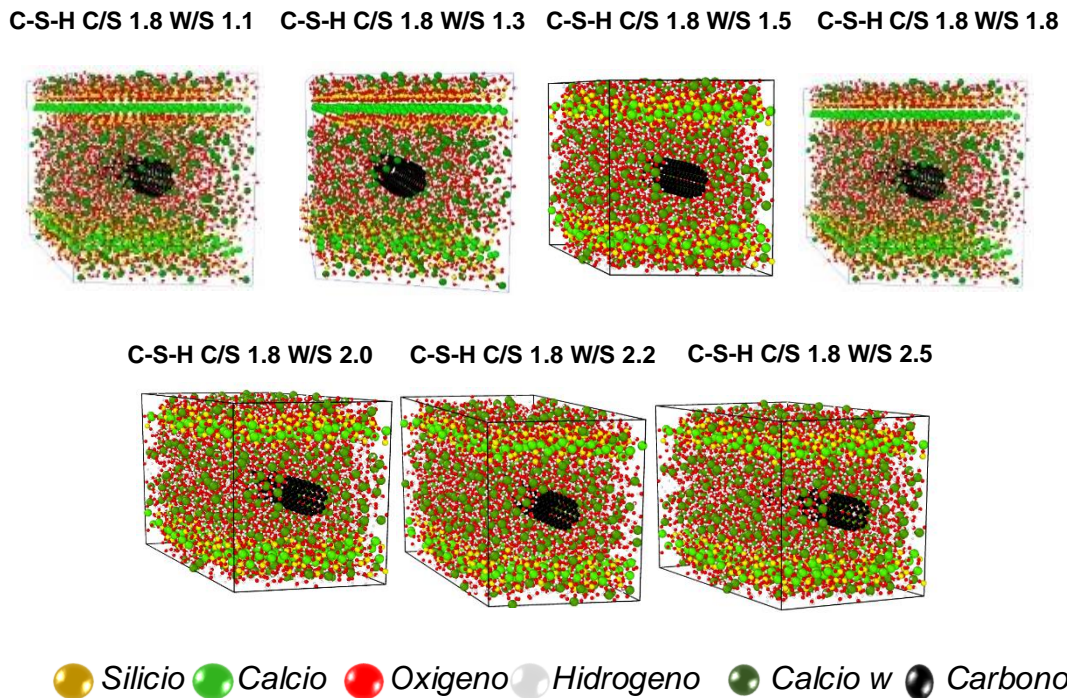
Incluido el nanotubo dentro del gel C-S-H se introducen átomos de Calcio, hidroxilos y moléculas de agua (figura 37) para llegar a los parámetros establecidos en el diseño experimental.

Figura 37. Estructura final C-S-H con NTC



Las 7 estructuras finales de gel C-S-H con relación C/S 1.8 y relaciones W/S 1.1, 1.3, 1.5, 1.8, 2.0, 2.2, 2.5, se pueden visualizar en la figura 38.

Figura 38. Estructuras gel C-S-H con nanotubos Armchair



6.2. CONSTRUCCIÓN ETAPAS DE SIMULACIÓN.

El desarrollo de la simulación del presente trabajo de investigación se realiza en 2 etapas: una etapa de preparación de la estructura y una etapa final de producción.

6.2.1. Etapa de preparación de la simulación. La preparación del sistema se divide en dos periodos, un periodo inicial de estabilización y un periodo de aumento y reducción de temperatura conocido como recocido simulado.

6.2.1.1. Periodo de estabilización de temperatura. se inicia la simulación con un ensamble NVT que dura 100 ps, donde se permite la variación de la energía y presión, para así llevar el sistema a una temperatura de 300 K manteniendo un volumen constante. Seguido a este procedimiento se emplea un ensamble NPT que permite mantener la temperatura en 300 K y llevar la presión a 1 atm variando volumen y energía para así estabilizar el sistema, este periodo dura 200 ps

6.2.1.2. Periodo de recocido simulado. Se implementa el método de recocido simulado (Simulated Annealing) que consiste en generar un calentamiento abrupto, seguido de una etapa de equilibrio y posteriormente una etapa de enfriamiento durante un tiempo controlado, esta rampa de temperatura se realiza para eliminar la uniformidad en las láminas del gel C-S-H y generar la porosidad propia del cemento.

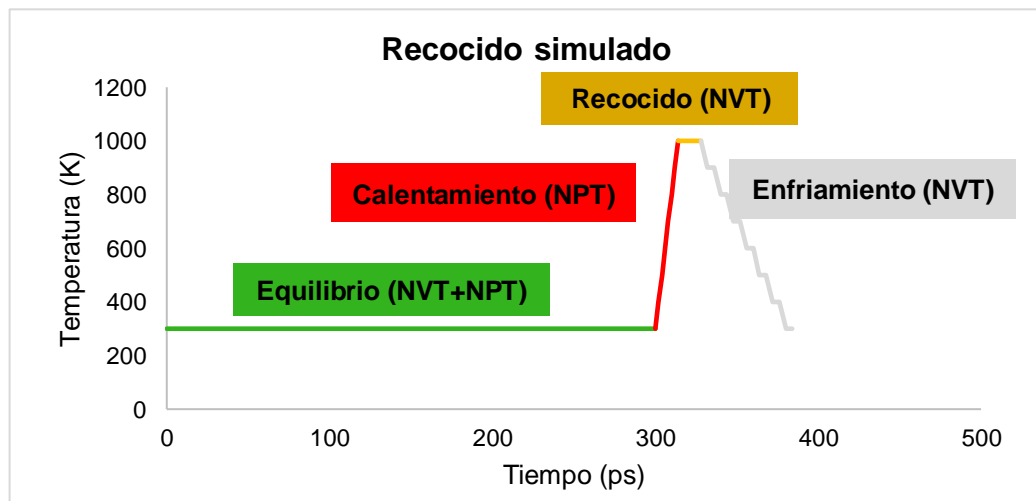
Incremento de temperatura. Inicia con un ensamble NPT donde se mantiene la presión a 1 atm y se lleva al sistema de 300 K a 400 K con variación del volumen y energía, esta etapa dura 2 ps, de igual manera se lleva la estructura de 400 K a 500 K y así sucesivamente, con incrementos de 100 K hasta llegar a 1000 K. El aumento de temperatura de 300 K a 1000 K dura 14 ps.

Recocido. Se desarrolla en la temperatura de 1000 K aplicando un ensamble NVT que dura 14 ps, donde varía la energía y la presión para así estabilizar el sistema a una temperatura de 1000 K, pero manteniendo un volumen constante

Reducción de temperatura. Con el sistema en 1000 K se lo lleva a 900 K durante 8 ps mediante ensambles NVT, y así sucesivamente con decrementos de 100 K hasta llegar nuevamente a 300 K. La disminución de la temperatura de 1000 K a 300 K dura 56 ps.

Después de la etapa de preparación del sistema, se da como finalizada la construcción del gel C-S-H y se da paso a la etapa final de la simulación conocida como etapa de producción

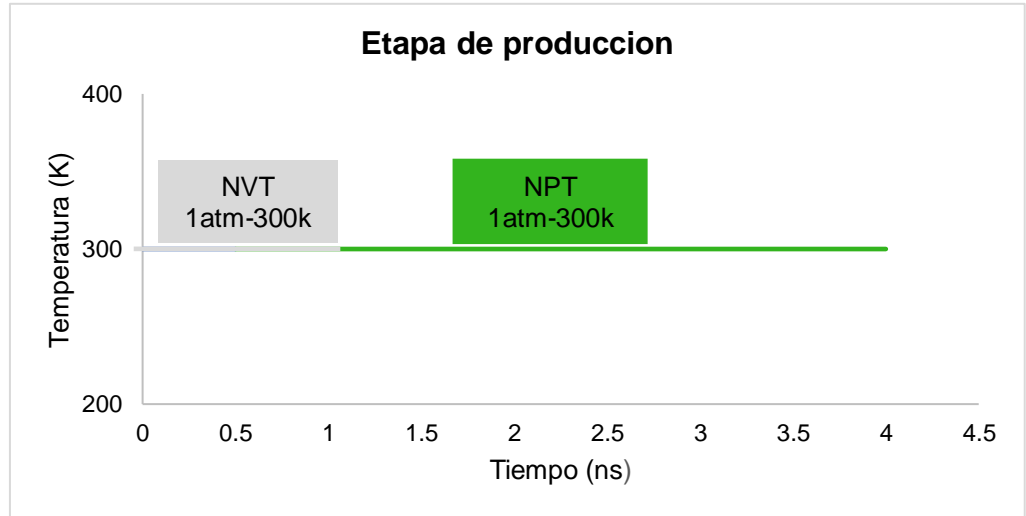
Figura 39. Periodo de recocido simulado ((Simulated Annealing))



6.2.2. Etapa de producción de la simulación.

Inicia con un ensamble NVT que dura 1 ns, donde se varía la energía y la presión, manteniendo constante el volumen y estabilizando el sistema a una temperatura a 300 K, después se emplea un ensamble NPT de 3 ns, donde se mantiene la temperatura de 300 K y se lleva a una presión de 1 atm por medio de la variación del volumen y la energía.

Figura 40. Etapa de producción



6.3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Como primer paso se validan los resultados obtenidos de las 7 estructuras de gel C-S-H, después es necesario validar y seleccionar el NTC con mejores propiedades mecánicas, finalmente se evalúa la influencia de este nano material en el cambio de sus propiedades mecánicas.

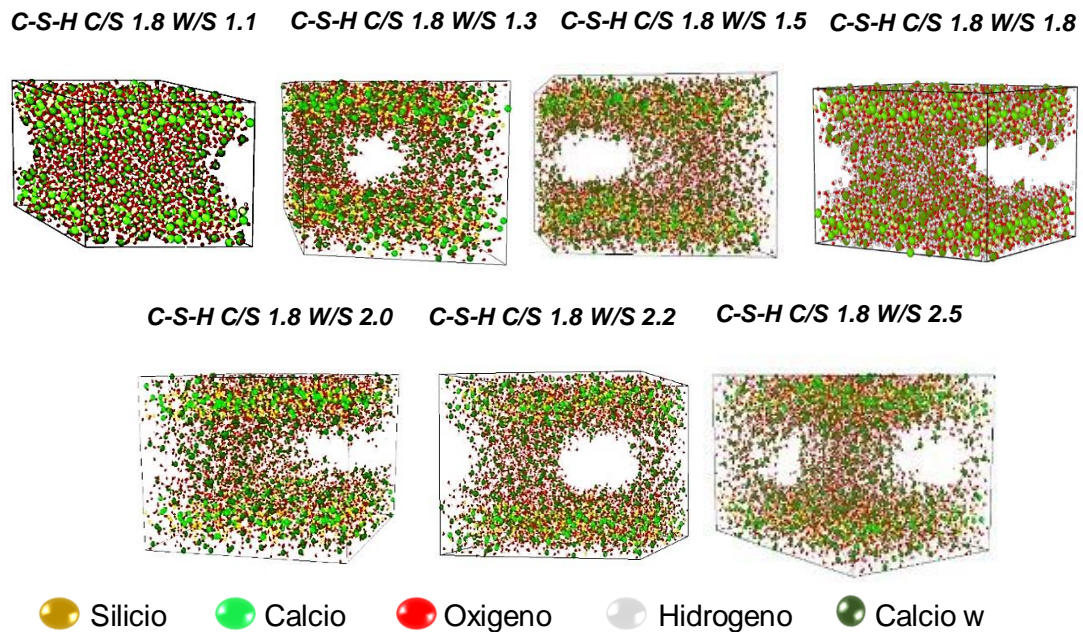
6.3.1. Resultados gel C-S-H. Finalizada la simulación se obtiene el resultado de las 7 estructuras del diseño experimental mostradas en la figura 41.

6.3.1.1. Estabilidad gel C-S-H. La energía cinética y potencial del sistema se asocia a la estabilidad de cada modelo. En la gráfica 4 se puede evidenciar el comportamiento de las dos curvas donde se establece:

1. Cuando inicia la simulación existe una disminución de energía potencial y cinética durante los primeros 300 ps, seguido de un aumento y finalmente un periodo de disminución y estabilización, ocasionando el reordenamiento de las especies químicas y llegando a niveles mínimos de energía, por ejemplo si se analiza la etapa final se obtiene que con la relación $W/S = 1.1$ se tiene una energía cinética y

potencial de 8573 Kcal/mol y -1106550 Kcal/mol respectivamente que representan los niveles más bajos de energía, por otra parte para una relación W/S= 2.5 se presentan los niveles máximos de energía cinética y potencial de 9959 Kcal/mol y -1088600 Kcal/mol respectivamente.

Figura 41. Estructuras finales gel C-S-H



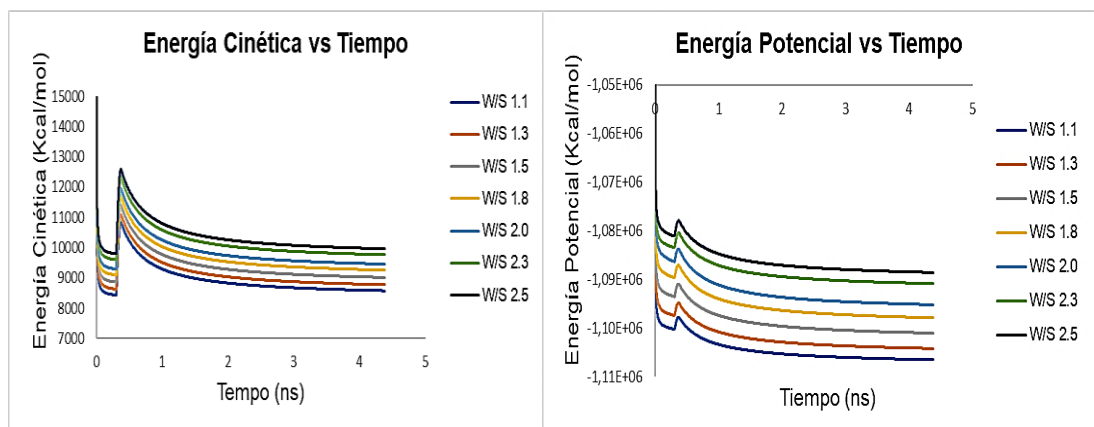
2. En el periodo de 300 y 328 ps se exhibe un incremento de energía cinética con un pico máximo para la relación W/S 1.1 de 10835 Kcal/mol, para W/S 1.3 de 11086 Kcal/mol, para W/S 1.5 de 11390 Kcal/mol, para W/S 1.8 de 11695 Kcal/mol, para W/S 2.0 de 11946 Kcal/mol, para W/S 2.2 de 12336 Kcal/mol y W/S 2.5 de 12587 Kcal/mol, asociado al aumento progresivo de temperatura desde 300 K a 1000 K.

3. Igualmente para el periodo comprendido entre 300 y 328 ps se presenta un incremento de energía potencial con un pico máximo para la relación W/S 1.1 de -1097850 Kcal/mol, para W/S 1.3 de -1094930 Kcal/mol, para W/S 1.5 de -1091040 Kcal/mol, para W/S 1.8 de -1087150 Kcal/mol, para W/S 2.0 de -1083880 Kcal/mol,

para W/S 2.2 de -1080480 Kcal/mol y W/S 2.5 de -1077980 Kcal/mol, fenómeno asociado al aumento progresivo de temperatura desde 300 K a 1000 K.

4. Finalizada la rampa de temperatura sigue la etapa de producción donde se observa que en las 7 estructuras del gel C-S-H la energía cinética y potencial disminuyen hasta 3.6 ns de simulación, de 3.6 a 4.384 ns se evidencia la estabilización garantizando de esta manera estructuras finales estables.

Grafica 4. Comportamiento de energía diseño experimental gel C-S-H

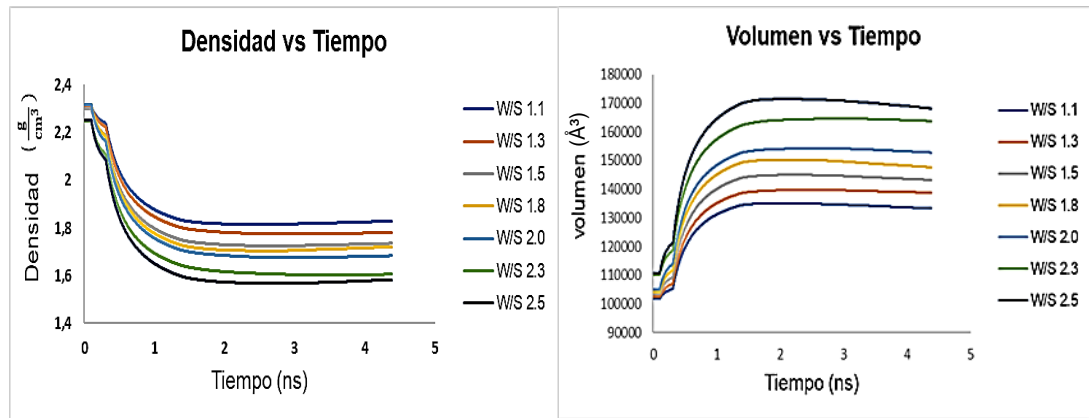


6.3.1.2. Validación gel C-S-H. La validación de los modelos se realiza comparando los resultados obtenidos para la densidad, el volumen y las propiedades mecánicas con datos encontrados en literatura. La validación de los resultados del diseño experimental inicia con el análisis del comportamiento de las curvas de volumen y densidad de la gráfica 5, determinando que:

1. Antes de iniciar la simulación la densidad de las 7 estructuras del gel C-S-H varía entre 2.2 y 2.3 g/cm³, cuando se inicia la simulación se permite al sistema expandirse y aumentar su volumen, generando una reducción de densidad, sin embargo las densidades se estabilizan en 3.6 ns de simulación obteniendo valores finales para W/S 1.1 de 1.82 g/cm³, W/S 1.3 de 1.78 g/cm³, W/S 1.5 de 1.74 g/cm³,

W/S 1.8 de 1.72 g/cm³, W/S 2.0 de 1.68 g/cm³, W/S 2.2 de 1.62 g/cm³ y W/S de 2.5 1.60 g/cm³. Al realizar el cálculo del promedio aritmético da como resultado una densidad de aproximadamente 1.71 g/cm³ que corresponde a un cemento de baja densidad.

Grafica 5. Comportamiento Volumen y Densidad gel C-S-H



2. El volumen de los modelos de gel C-S-H se encuentra inicialmente entre 101702 Å³ y 110743 Å³, pero cuando inicia la simulación, se permite al sistema expandirse aumentando su volumen y reordenando las especies químicas para así llegar a niveles mínimos de energía, en el ns 3.6 de simulación el volumen se estabiliza con valores finales de entre 133327 Å³ y 168205 Å³.

3. Finalizada la simulación se tiene que para la relación W/S = 1.1 se presenta la mayor densidad con un valor de 1.82 g/cm³ acompañada del menor volumen de 133327 Å³, a diferencia de la relación W/S = 2.5 donde se presenta la menor densidad final con un valor de 1.6 g/cm³ acompañada del mayor volumen de 168205 Å³. Este fenómeno se puede evidenciar en la vida real ya que de alguna manera si a cierta cantidad de cemento se adiciona cada vez un volumen mayor de agua, se va a ir obteniendo una densidad menor, pero un volumen mayor de cemento. Para finalizar la validación de los resultados, se realiza el cálculo de 6 propiedades mecánicas entre las que se encuentran: Modulo de Bulk Voight, Bulk Reuss, Shear

Voight, Shear Reuss, Relación de Poisson y el Módulo de Young, (cuadro 8), donde para cada estructura de gel C-S-H se realizaron 3 simulaciones cada una con un *seed* de velocidades diferentes, con el objetivo de garantizar la repetitividad y confiabilidad en los resultados.

Cuadro 8. Propiedades mecánicas gel C-S-H.

SIMULACIÓN C/S:1.8		MÓDULO VOIGHT BULK (GPA)	MÓDULO REUSS BULK (GPA)	MÓDULO REUSS SHEAR (GPA)	MÓDULO VOIGHT SHEAR (GPA)	RELACIÓN DE POISSON	MÓDULO DE YOUNG (GPA)
W/S:1.1	Seed1	39.6	38.2	30.5	31.3	0.17869	73.9
	Seed2	38	35.8	32.57	31.3	0.17786	73.5
	Seed3	40.5	38	32.4	30.4	0.17674	73.6
W/S:1.3	Seed1	38.2	36.9	31.5	28.8	0.17815	70.8
	Seed2	38.9	36.6	31.1	29.4	0.18515	71.6
	Seed3	38.3	37.4	31.4	28.8	0.17704	71.3
W/S:1.5	Seed1	37.2	35.2	29.6	27.9	0.17995	69.2
	Seed2	37.9	35.6	29.2	28.5	0.18213	69.4
	Seed3	37.5	35.9	29.8	28.1	0.17985	69.4
W/S:1.8	Seed1	36.6	34.4	29.8	26.5	0.19536	67
	Seed2	36.1	34.8	29.4	26.7	0.18904	66.5
	Seed3	36.5	34.3	28.7	27	0.18908	66.2
W/S:2.0	Seed1	37.1	34.9	27.7	26.6	0.19521	66.4
	Seed2	36.7	33.6	27.8	26.1	0.19431	66.2
	Seed3	36	34.5	29.7	26.7	0.19738	67.7
W/S:2.3	Seed1	37.7	32.6	27.5	25.9	0.19367	61.5
	Seed2	35.5	33.3	26.8	24.6	0.19872	60.8
	Seed3	35.6	33.4	26.7	25.6	0.19993	61.3
W/S:2.5	Seed1	34.7	32.8	25.7	24.1	0.20702	59.6
	Seed2	34.3	33.1	26.3	24.5	0.20703	59.3
	Seed3	34.1	33.7	26.2	24.5	0.20953	62.5

1. Las 3 simulaciones realizadas por cada una de las 7 estructuras presentan una variabilidad de máximo 2 GPa garantizando de esta manera repetitividad y confiabilidad en los resultados.

2. Al realizar un mapa de calor a los resultados por cada propiedad se observa que cuando la relación W/S decrece, el módulo Voight Bulk, Reuss Bulk, Reuss Shear,

Young aumentan, con valores máximos de estas propiedades para una relación W/S 1.1 y con valores menores para la relación W/S de 2.5.

3. De acuerdo con datos de literatura, la relación de Poisson establece que entre más se aproxime a 0 el material es más compresible, el valor mínimo de la relación de Poisson se da con una relación de W/S 1.1 *seed* 3 con un valor de 0.17674, presentando un comportamiento contrario al resto de propiedades mecánicas.

Finalmente se realiza un promedio aritmético de las propiedades mecánicas de las tres simulaciones de cada estructura, el resultado final se muestra en el cuadro 9.

Cuadro 9. Promedio aritmético propiedades mecánicas C-S-H

SIMULACIÓN C/S:1.8	MÓDULO VOIGHT BULK	MÓDULO REUSS BULK	MÓDULO REUSS SHEAR	MÓDULO VOIGHT SHEAR	RELACIÓN DE POISSON	MÓDULO DE YOUNG
	(GPa)	(GPa)	(GPa)	(GPa)		(GPa)
W/S:1.1	39.37	37.33	31.82	31.00	0.17776	73.67
W/S:1.3	38.47	36.97	31.33	29.00	0.18011	71.23
W/S:1.5	37.53	35.57	29.53	28.17	0.18064	69.33
W/S:1.8	36.40	34.50	29.30	26.73	0.19116	66.57
W/S:2.0	36.60	34.33	28.40	26.47	0.19563	66.77
W/S:2.3	36.27	33.10	27.00	25.37	0.19744	61.20
W/S:2.5	34.37	33.20	26.07	24.37	0.20786	60.47

Para validar los cálculos obtenidos se realiza una comparación de los datos de propiedades mecánicas reportados en literatura por HOU⁴⁰ (cuadro 10), con los datos del cuadro 9, el resultado se expresa como % de error en cuadro 11.

⁴⁰ HOU, Dongshuai. *Molecular Simulation on Cement-Based Material*. Qingdao, China. Science Press. Beijing, 2020. p. 60.

Cuadro 10. Propiedades mecánicas de literatura

Parámetros	Valor real
Módulo Voight Bulk (GPa)	53.40
Módulo Reuss Bulk (GPa)	52.40
Módulo Reuss Shear (GPa)	26.60
Módulo Voight Shear (GPa)	24.80
Relación de Poisson	0.190
Módulo de Young (GPa)	66.40

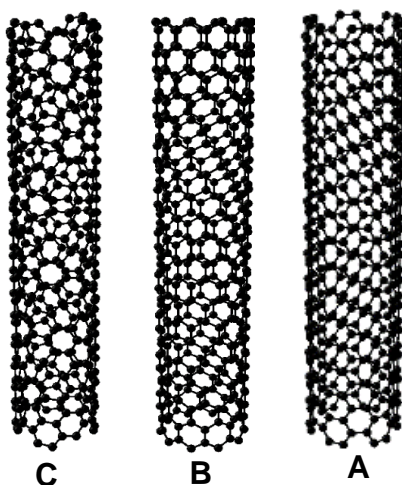
Cuadro 11. Porcentaje de error diseño experimental

SIMULACIÓN C/S:1.8	MÓDULO VOIGHT BULK	MÓDULO REUSS BULK	MÓDULO REUSS SHEAR	MÓDULO VOIGHT SHEAR	RELACIÓ N DE POISSON	MÓDULO DE YOUNG
	%	%	%	%	%	%
W/S:1.1	26.28	28.75	19.64	25.00	6.44	10.94
W/S:1.3	27.97	29.45	17.79	16.94	5.20	7.28
W/S:1.5	29.71	32.12	11.03	13.58	4.92	4.42
W/S:1.8	31.84	34.16	10.15	7.80	0.61	0.25
W/S:2.0	31.46	34.48	6.77	6.72	2.96	0.55
W/S:2.3	32.08	36.83	1.50	2.28	3.92	7.83
W/S:2.5	35.64	36.64	2.01	1.75	9.40	8.94

En los resultados del cuadro 11 se tiene un error relativo máximo correspondiente a 36.83% en el módulo Reuss Bulk que corresponde a la estructura **C/S:1.8-W/S:2.3**, y un error relativo mínimo de 0.25% en el módulo de Young que corresponde a la estructura **C/S:1.8-W/S:1.8**, Además se evidencia que la estructura más acorde con los resultados de Hou es la **C/S:1.8-W/S:2.0**, la cual es tomada como modelo base de comparación.

6.3.2. Resultados nanotubos de carbono. Finalizada la simulación de los diferentes NTC se tienen las siguientes estructuras mostradas en la figura 42.

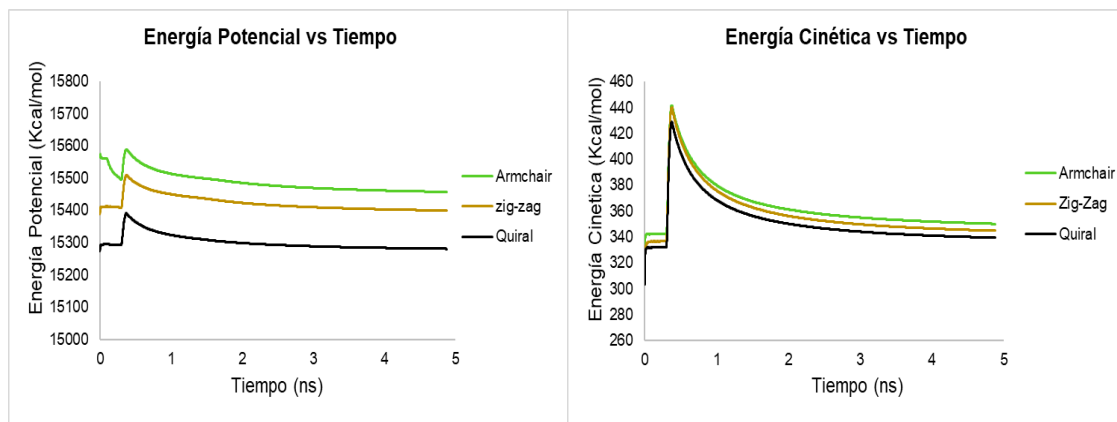
Figura 42. Estructuras finales NTC



A. nanotubo Armchair **B.** nanotubos Zigzag **C.** nanotubos Quiral

6.3.2.1. Estabilidad nanotubos de carbono. Como primer paso se evalúa la estabilidad de los modelos mediante el análisis de la energía cinética, y potencial.

Gráfica 6. Comportamiento energía nanotubos de carbono



1. Durante los primeros 300 ps la energía Potencial presenta un comportamiento constante, para el nanotubo tipo Armchair de 15518 Kcal/mol, Zigzag 15410 Kcal/mol y Quiral 15291 Kcal/mol, asociado a distribuciones atómicas optimas entre los átomos de carbono que conforman a los diferentes nanotubos, y no se realiza una reorganización atómica.

2. Después de 300 ps existe un incremento de energía potencial llegando a un pico máximo para el nanotubo tipo Armchair de 15589 Kcal/mol, Zigzag 15510 Kcal/mol y Quiral 15391 Kcal/mol, asociado al incremento de energía producto del aumento de temperatura de 300 K a 1000 K.

3. De manera similar después de 300 ps existe un incremento de energía cinética llegando a un pico máximo para el nanotubo tipo Armchair de 442 Kcal/mol, Zigzag 441 Kcal/mol y Quiral 430 Kcal/mol, asociado principalmente al incremento de energía producto de la rampa de temperatura.

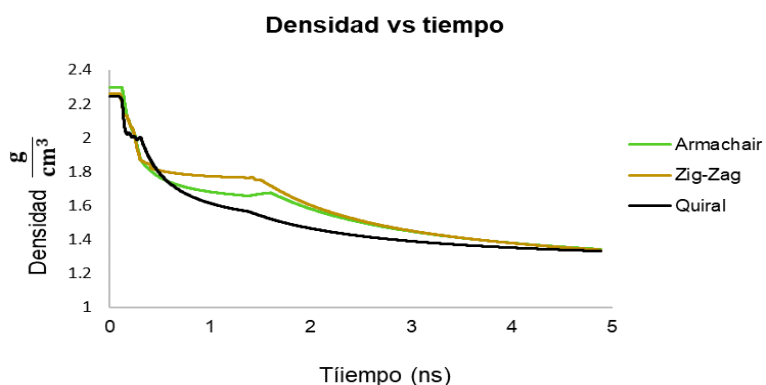
4. Finalizada la rampa de temperatura la energía cinética y potencial disminuyen y se estabilizan a partir de aproximadamente de 3.4 ns de simulación, garantizando así la estabilidad en las 3 estructuras de NTC.

6.3.2.2. Validación nanotubos de carbono. Seguido a lo anterior se establece la validez de los resultados mediante el analisis de parametros como, la densidad, modulo de young, Shear, y relación de Poisson comparandolos con datos experimentales encontrados en literatura.

Para la validación de la densidad que de acuerdo con la gráfica 7 se estabiliza en los 3 NTC en 1.34 g/cm^3 , se concluye que es una densidad representativa y real

que se encuentra dentro del rango reportado por ALCCA⁴¹ que varía desde 1.33 g/cm³ a 1.4 g/cm³

Grafica 7. Densidad vs Tiempo nanotubos de carbono



Continuando con la validación se realiza el cálculo de 3 propiedades mecánicas entre las que se encuentran: Modulo de Young, de Shear y Relación de Poisson. ver cuadro 12.

Cuadro 12. Propiedades mecánicas nanotubos de carbono

ESTRUCTURA	RELACIÓN DE POISSON (V)	MÓDULO DE YOUNG E (GPa)	MÓDULO DE SHEAR (GPa)
Zigzag	0.2571	244.2	93.5
Armchair	0.2590	249.4	90.2
Quiral	0.2565	242.2	87.9

⁴¹ ALCCA QUISPE, Fernando. *Estructura y síntesis de nanotubos de carbono*. Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Facultad de Ciencia Físicas. EAP. de Física Lima, 2005 Capitulo 3, p. 36.

Para validar los cálculos obtenidos se propone realizar una comparación con los datos de propiedades mecánicas de nanotubos de carbono reportados en literatura, para el módulo de Young y Shear se tiene como referencia los resultados de Lozano⁴². Para la relación de Poisson se toma el valor reportado por Morales Ruiz

43

Cuadro 13. Comparación propiedades mecánicas nanotubo tipo Zig-Zag.

ZIGZAG			
Parámetro	Valor real	Valor calculado	Error Relativo
Relación de Poisson	0.310	0.257	17.1 %
Módulo de Young (GPa)	305.0	244.2	20.0 %
Módulo de Shear (GPa)	75.0	93.5	24.6 %

Cuadro 14. Comparación propiedades mecánicas nanotubo tipo Armchair

ARMCHAIR			
Parámetro	Valor real	Valor calculado	Error Relativo
Relación de Poisson	0.310	0.259	16.4%
Módulo de Young (GPa)	314.0	249.4	20.6%
Módulo de Shear (GPa)	71.0	90.2	27.2%

⁴² LOZANO LUNA, Alfonso, RAZÓN-GONZÁLEZ, Juan Pablo y TAPIA-TINOCO, Guillermo. *Estudio de propiedades mecánicas en nanotubos de carbono mediante FEA. Revista de Simulación y Laboratorio. 2017. p. 19.*

⁴³ MORALES RUIZ, Leobardo. *Propiedades mecánicas de los nanotubos de carbono. Tesis doctoral en ingeniería mecánica. Escuela superior de ingeniería mecánica y eléctrica. México. Junio del 2012. p. 162.*

Cuadro 15. Comparación propiedades mecánicas nanotubo tipo Quiral

QUIRAL			
Parámetro	Valor real	Valor calculado	Error Relativo
Relación de Poisson	0.310	0.256	17.2
Módulo de Young e (GPa)	320.0	242.2	24.3
Módulo de Shear g (GPa)	71.0	87.9	23.8

Nanotubo tipo Zigzag. Tiene un error relativo máximo del 24.6 % en el módulo de Shear y un error mínimo de 17.1% en la relación de Poisson, que, sumado a los resultados de energía cinética, energía potencial y densidad, se concluye que se representa de una manera acertada su comportamiento real.

Nanotubo tipo Armchair. Tiene un error relativo máximo en el módulo de Shear del 27.2% y un error mínimo de 16.4% en la relación de Poisson, junto con los resultados de energía cinética, potencial, y densidad se concluye que se representa de una manera acertada su comportamiento real.

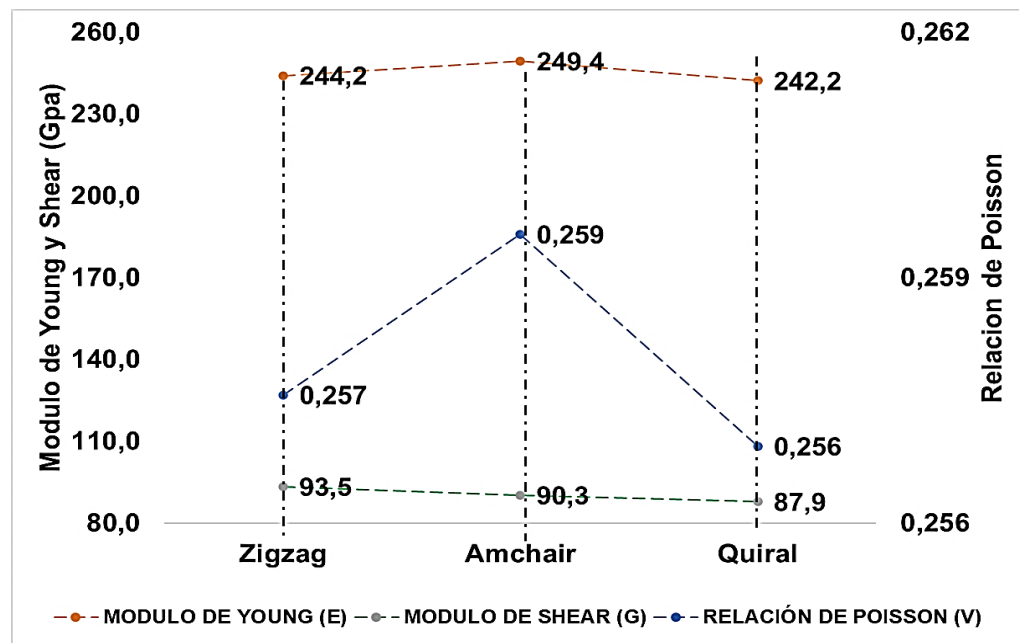
Nanotubo tipo Quiral. Presenta un error relativo máximo del 23.8% en el módulo de Shear y un error mínimo de 17.2% en la Relación de Poisson, que sumado a los análisis de energía potencial y densidad se concluye que se representa de una manera acertada su comportamiento real.

6.3.2.3. Selección nanotubo de carbono. Con los resultados de los tres NTC representados en la figura 43, se determina cuál de estas estructuras será utilizada para ser adicionada al gel C-S-H, por tanto, se establece las siguientes premisas.

1. El módulo de Young más alto está asociado al nanotubo de tipo Armchair con un valor de 249.4 GPa y un valor mínimo para el nanotubo tipo Quiral con un valor de 242.2 GPa. La relación de Poisson más alta está asociada al nanotubo de tipo Armchair con un valor de 0.259032 y un valor mínimo para el nanotubo tipo Quiral

de 0,25654. El módulo de Shear más alto está asociado al nanotubo de tipo Zigzag con un valor de 93.5 GPa y el valor mínimo para el nanotubo tipo Quiral con un valor de 87.9 GPa. En ese orden de ideas se evidencia que el nanotubo con propiedades mecánicas más bajas es el tipo Quiral y es el primer nanotubo descartado.

Figura 43. Comparación propiedades mecánicas nanotubos de carbono



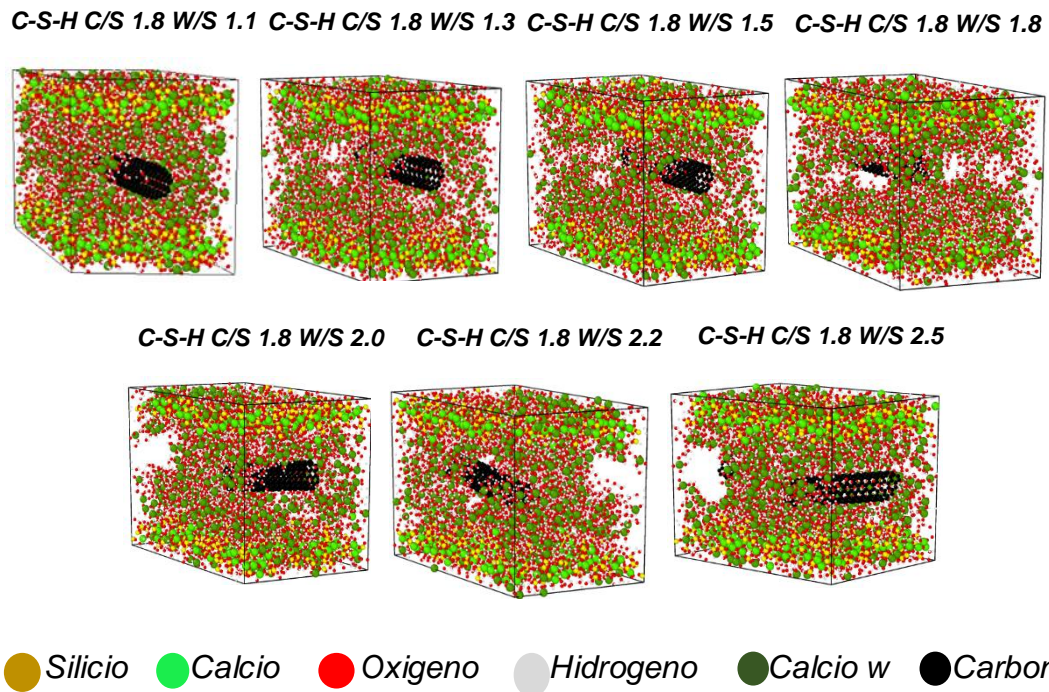
2. El nanotubo tipo Zigzag y tipo Armchair tienen propiedades muy similares entre sí, y no hay una tendencia marcada para determinar cuál de las dos estructuras tiene mejores propiedades mecánicas, pero al remitirse a literatura según el estudio de MEHDI Eftekhari⁴⁴ el nanotubo de carbono que tiene una mayor influencia en el mejoramiento de las propiedades mecánicas del cemento es el tipo Armchair.

De acuerdo con las anteriores dos premisas se selecciona el nanotubo de carbono tipo Armchair.

⁴⁴ MEHDI Eftekhari y SOHEIL Mohammadi. *Molecular dynamics simulation of the nonlinear behavior of the CNT-reinforced calcium silicate hydrate (C-S-H) composite*. Department of Civil Engineering, Rasht Branch, Islamic Azad University, Rasht, Iran. Elsevier 2015. p. 81.

6.3.3. Resultados gel C-S-H con nanotubo de carbono. Finalizada la simulación se obtienen las estructuras mostradas en la figura 44.

Figura 44. Estructuras finales gel C-S-H con NTC



6.3.3.1. Estabilidad del gel C-S-H con NTC. El comportamiento de la energía cinética y potencial del sistema está asociado a la estabilidad de cada modelo. En la gráfica 8 se puede evidenciar la tendencia que siguen estas dos curvas donde se establece lo siguiente:

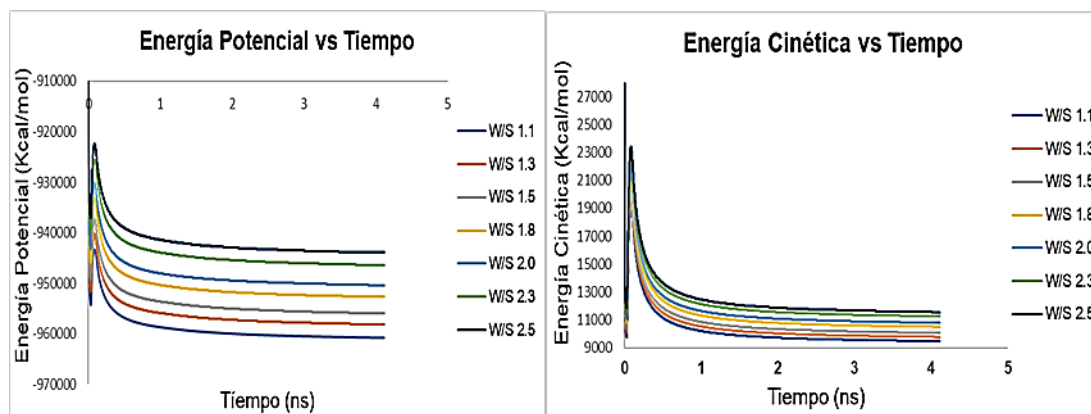
1. En la simulación existe una disminución de energía potencial y cinética en las 7 estructuras de gel C-S-H con el NTC durante los primeros 300 ps, asociado a la etapa de minimización y estabilización, esto se debe a que en el sistema se están reordenando las especies químicas para así llegar a niveles mínimos de energía.

2. En el periodo comprendido entre 300 y 328 ps presenta un incremento de energía cinética con un pico máximo para la relación W/S 1.1 de 19100 Kcal/mol, W/S 1.3 de 19721 Kcal/mol, W/S 1.5 de 20329 Kcal/mol, W/S 1.8 de 21217 Kcal/mol, W/S 2.0 de 21840 Kcal/mol, W/S 2.2 de 22800 Kcal/mol, y W/S 2.5 2341 Kcal/mol, asociado al incremento de temperatura de 300 K a 1000 K.

3. En el periodo comprendido entre 300 y 328 ps se presenta igualmente un incremento de energía potencial con un pico máximo para la relación W/S 1.1 de -943308 Kcal/mol, W/S 1.3 de -940167 Kcal/mol, W/S 1.5 de -937237 Kcal/mol, W/S 1.8 de -933072 Kcal/mol, W/S 2.0 de -930144 Kcal/mol, W/S 2.2 de -925445 Kcal/mol y W/S 2.5 de -922367 Kcal/mol, asociado al incremento de temperatura de 300 K a 1000 K.

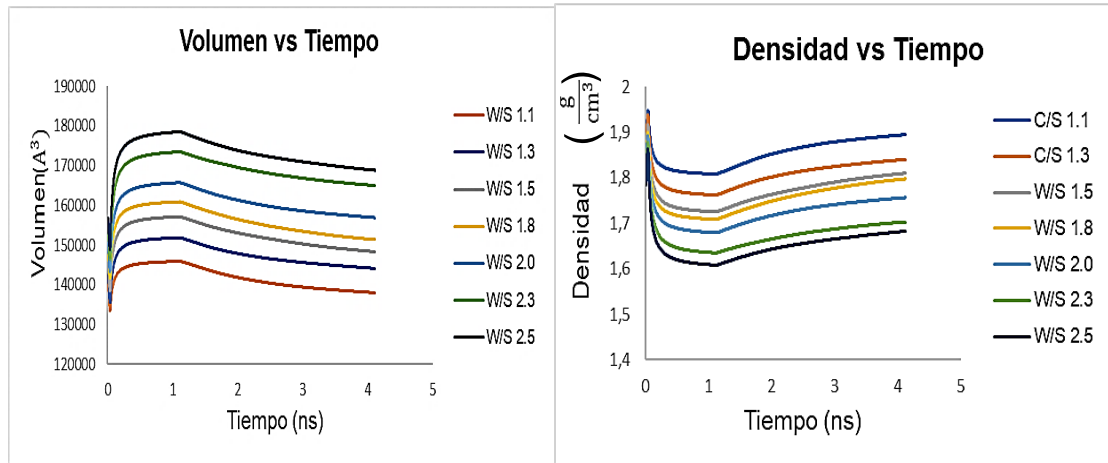
4. Finalizada la rampa de temperatura las energías cinética y potencial empiezan a disminuir hasta 3.6 ns, después de este periodo hasta finalizada la simulación se evidencia la estabilización de los dos tipos de energías garantizando estructuras finales estables. Por ejemplo, para relación W/S = 1.1 se tiene una energía cinética y potencial de 9480 Kcal/mol y -960804 Kcal/mol respectivamente que representan los niveles mínimos de energía finales de las 7 estructuras y para una relación W/S= 2.5 con una energía cinética y potencial de 11563 Kcal/mol y -943941 Kcal/mol respectivamente, se presentan los niveles máximos de energías

Grafica 8. Comportamiento energías gel C-S-H con NTC



El volumen y la densidad son dos parámetros de gran relevancia en el cemento y requieren un respectivo análisis, en la gráfica 9, se puede observar el comportamiento de estas variables en las 7 estructuras:

Gráfica 9. Comportamiento Volumen y Densidad gel C-S-H con NTC



1. Se observa que durante todo el tiempo de simulación la menor relación de agua (W/S 1.1) presenta los valores más altos de densidad y valores más bajos de volumen, por el contrario la mayor relación de agua (W/S 2.5) presenta los valores más bajos de densidad y más altos de volumen, por ejemplo si se analiza los datos obtenidos al finalizar la simulación se tiene que para una relación W/S = 1.1 se presenta la mayor densidad de 1.89 g/cm³ acompañada del menor volumen de 137995 Å³, a diferencia de la relación W/S = 2.5 donde se presenta una menor densidad con valor de 1.68 g/cm³ acompañado de un mayor volumen 168792 Å³.

2. El volumen inicial de las estructuras del gel C-S-H se encuentra entre 142843 Å³ y 156834 Å³, correspondiente a las relaciones W/S 1.1 y W/S 2.5 respectivamente, pero cuando se inicia la simulación se permite al sistema expandirse aumentando su volumen y reordenando las especies químicas para así llegar a niveles mínimos de energía, en el ns 3.6 de simulación el volumen se estabiliza con un valor final para las relaciones W/S 1.1 y W/S 2.5 de 157995 Å³ y 168792 Å³ respectivamente.

3. Las estructuras de gel C-S-H presentan una densidad mínima inicial de 1,78 g/cm³ y máxima inicial de 1,84 g/cm³, que corresponden a las relaciones W/S 1,1 y W/S 2.5 respectivamente, cuando se simula, se permite al sistema expandirse y aumentar su volumen, generando una disminución de densidad en los primeros 3.6 ns de simulaciones, después del ns 3.6 la densidad se estabiliza y se mantiene constante hasta finalizar la simulación con valores para relación W/S 1.1 de 1.89 g/cm³, W/S 1.3 de 1.84 g/cm³, W/S 1.5 de 1.80 g/cm³, W/S 1.8 de 1.79 g/cm³, W/S 2.0 de 1.77 g/cm³, W/S 2.2 de 1.71 g/cm³, W/S 2.5 1.68 g/cm³. Al realizar el cálculo del promedio aritmético da como resultado una densidad de aproximadamente 1.79 g/cm³ que corresponde a un cemento de baja densidad

Finalmente se realiza el cálculo de 6 propiedades mecánicas (Cuadro 16) entre las que se encuentran: Modulo de Bulk Voight, Bulk Reuss, Shear Voight, Shear Reuss, Young y la relación de Poisson, donde para cada estructura de gel C-S-H se realizaron 3 simulaciones cada una con un *seed* de velocidades diferentes, con el objetivo de garantizar la repetitividad y confiabilidad en los resultados.

Cuadro 16. Propiedades mecánicas gel C-S-H con NTC

SIMULACIÓN		MÓDULO VOIGHT BULK (GPa)	MÓDULO REUSS BULK (GPa)	MÓDULO REUSS SHEAR (GPa)	MÓDULO VOIGHT SHEAR (GPa)	RELACION DE POISSON	MÓDULO DE YOUNG (GPa)
C/S:1.8- W/S:1.1	Seed1	58.9	54.6	39.8	36	0.23521	91.2
	Seed2	57.4	56.4	37.2	35.6	0.23515	92.9
	Seed3	59.6	55.8	38.9	36.5	0.236	92.4
C/S:1.8- W/S:1.3	Seed1	58	53.6	38	35.2	0.23655	91.3
	Seed2	57.9	54.9	38.1	34.4	0.23597	90.1
	Seed3	58.4	55.1	37.4	35	0.23699	90.2
C/S:1.8- W/S:1.5	Seed1	55.7	54.1	36.5	33.9	0.2403	87.5
	Seed2	56.6	54.6	37	33.5	0.23957	87.8
	Seed3	56.3	53.9	36.7	33	0.23907	87.8
C/S:1.8- W/S:1.8	Seed1	54.2	52.9	35.9	32.2	0.24189	86
	Seed2	54.9	53.3	35.4	32.8	0.24156	85.3
	Seed3	55.1	54.1	35.8	32	0.24226	85.6

C/S:1.8- W/S:2.0	Seed1	53.5	50.6	34.1	31.3	0.24197	85.4
	Seed2	52.8	51	34.8	31.4	0.24282	81.6
	Seed3	53.4	52.8	34.9	32.2	0.24195	81.5
C/S:1.8- W/S:2.2	Seed1	53.8	49	34.1	30.5	0.2439	79.8
	Seed2	51.6	48.2	33.6	30.9	0.24265	79.3
	Seed3	52.2	48.3	34.4	30.7	0.242	78.3
C/S:1.8- W/S:2.5	Seed1	49.7	46.8	30.7	29.3	0.24062	76.1
	Seed2	48.8	46.4	31.5	29.5	0.24211	78.7
	Seed3	46.8	45.2	33.1	29.5	0.24573	78.4

Finalmente se realiza un promedio aritmético de las propiedades mecánicas de las tres simulaciones de cada estructura, el resultado final se muestra en el cuadro 17

Cuadro 17. Promedio Aritmético propiedades mecánicas C-S-H con NTC

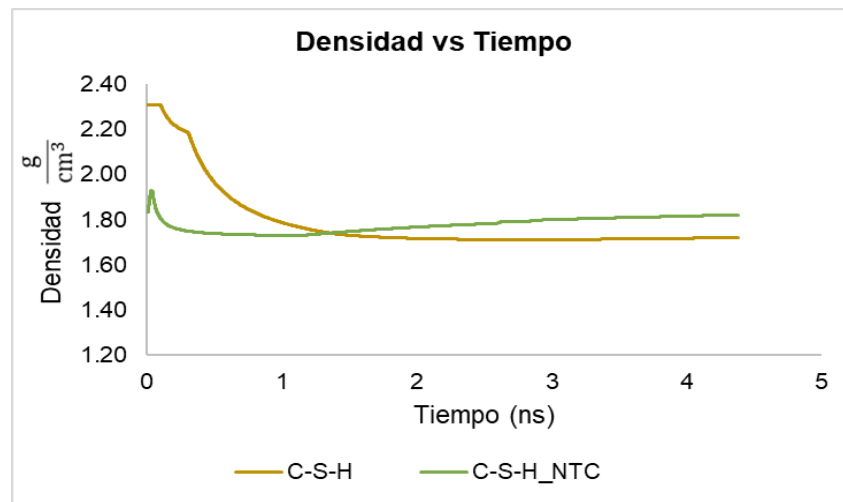
SIMULACIÓN C/S:1.8	MÓDULO VOIGHT BULK	MÓDULO REUSS BULK	MÓDULO REUSS SHEAR	MÓDULO VOIGHT SHEAR	RELACIÓN DE POISSON	MÓDULO DE YOUNG
	(GPa)	(GPa)	(GPa)	(GPa)		(GPa)
W/S:1.1	58.63	55.60	38.63	36.03	0.23545	92.17
W/S:1.3	58.10	54.53	37.83	34.87	0.23650	90.53
W/S:1.5	56.20	54.20	36.73	33.47	0.23965	87.70
W/S:1.8	54.73	53.43	35.70	32.33	0.24190	85.63
W/S:2.0	53.23	51.47	34.60	31.63	0.24225	82.83
W/S:2.2	52.53	48.50	34.03	30.70	0.24285	79.13
W/S:2.5	48.43	46.13	31.77	29.43	0.24282	77.73

6.4. COMPARACIÓN RESULTADOS GEL C-S-H Y GEL C-S-H CON NTC

Se realizará una comparación de densidad, volumen, y propiedades mecánicas, antes y después de la adición del NTC a la estructura molecular del gel C-S-H, con los resultados del gel **C/S:1.8-W/S:2.0** que tiene mayor similitud con los resultados reportados por Hou. La comparación de resultados inicia con el análisis de la densidad y volumen de las gráficas 10 y 11 respectivamente.

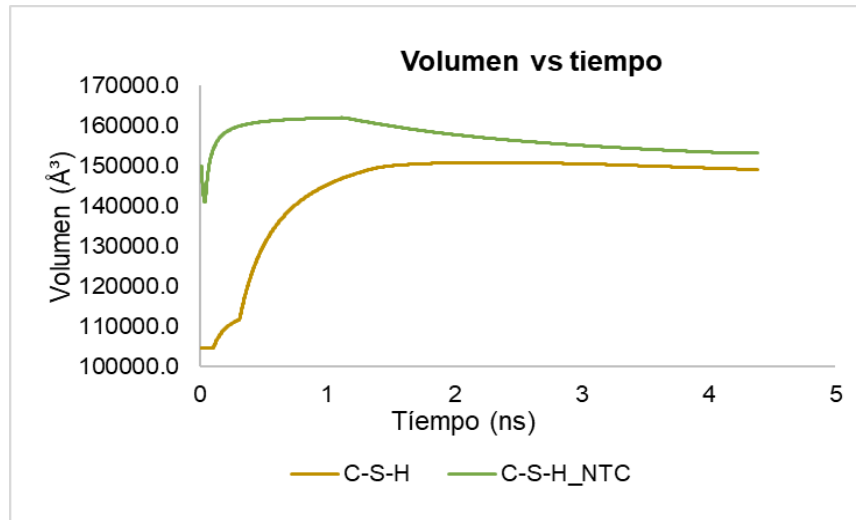
La curva café de la gráfica 10 representa la densidad del C-S-H que se estabiliza en aproximadamente 1.68 g/cm^3 y la curva verde representa la densidad del gel C-S-H con la inclusión del nanotubo de carbono estabilizándose en aproximadamente 1.77 g/cm^3 , la adición del nanotubo de carbono genera un aumento de aproximadamente $0,09 \text{ g/cm}^3$ que representa un incremento del 5.4 % en la densidad del cemento.

Gráfica 10. Comportamiento densidad C-S-H y C-S-H con NTC



La curva café de la gráfica 11 representa el volumen del gel C-S-H que se estabiliza en aproximadamente 148974 \AA^3 y la curva verde representa el volumen del gel C-S-H con el nanotubo de carbono estabilizándose en aproximadamente 153192 \AA^3 . La adición del nanotubo de carbono genera un aumento de 4218 \AA^3 que representa un incremento de 3% en volumen

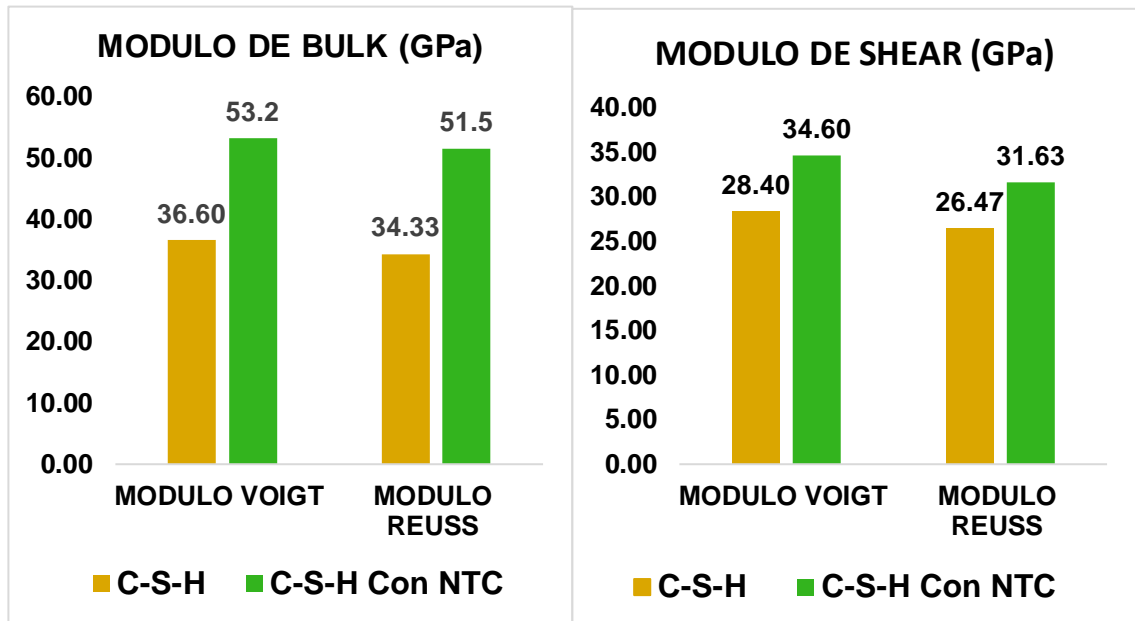
Grafica 11. Variación del volumen entre C-S-H y C-S-H con NTC



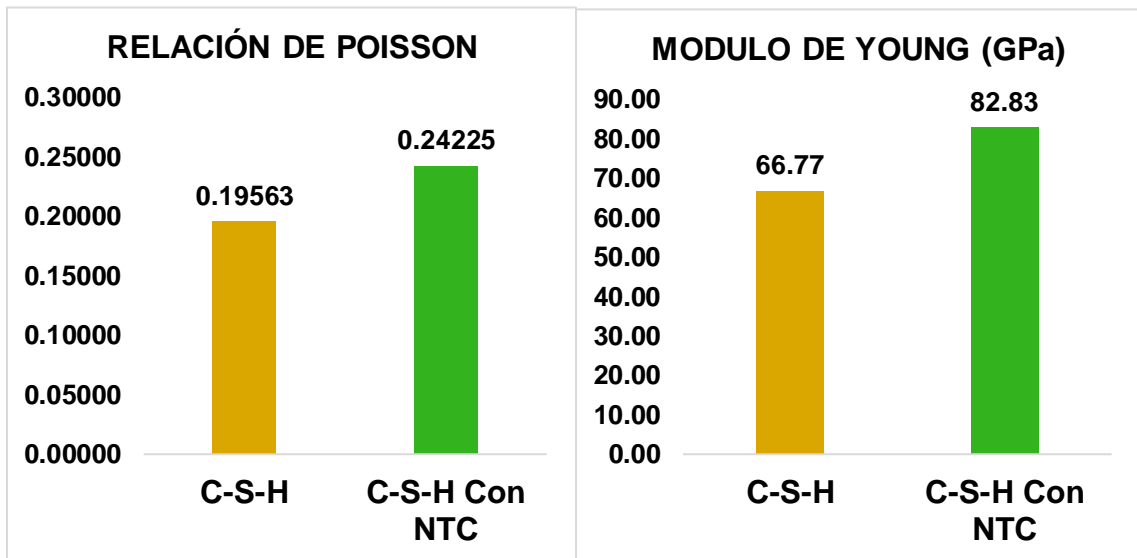
Con los resultados finales de las gráficas 10 y 11 se concluye, que cuando se adiciona nanotubos de carbono al cemento, la variable que se ve más afectada es la densidad con un incremento de 5.4%.

A continuación, en las gráficas 12 y 13 se presenta el comportamiento de las propiedades mecánicas, donde las barras cafés representan los valores calculados para el gel C-S-H **C/S:1.8-W/S:2.0** tomados del cuadro 11 y las barras verdes representan los resultados del gel C-S-H con NTC **C/S:1.8-W/S:2.0** tomados del cuadro 17.

Grafica 12. Módulo de Shear y Bulk

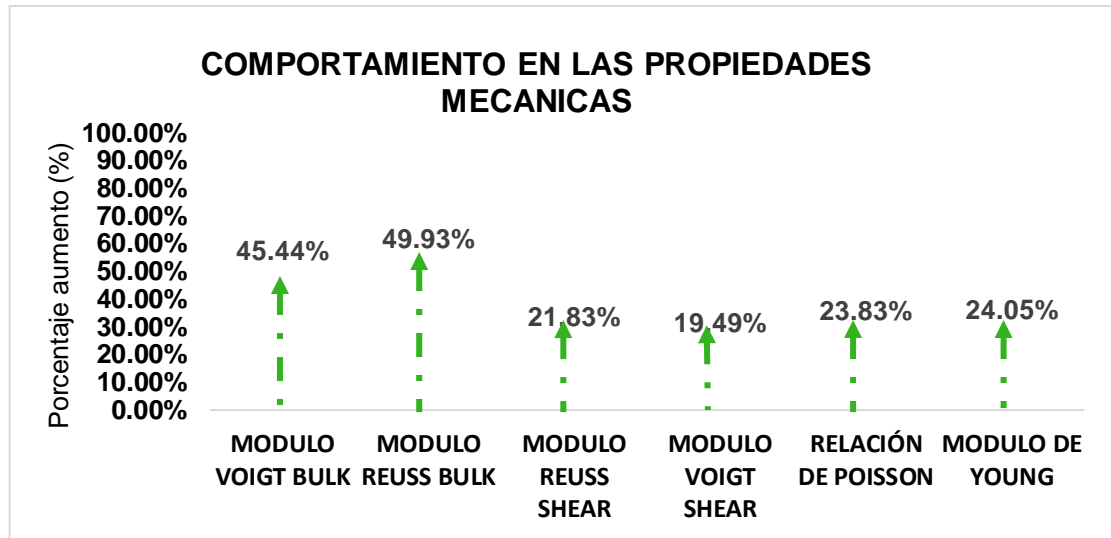


Grafica 13. Módulo de Young y Relación de Poisson



En la gráfica 12 y 13 se ve un aumento notable en el valor de todas las propiedades mecánicas cuando se agrega el NTC a la estructura del gel C-S-H, este aumento se cuantifica como porcentaje en la gráfica 14.

Grafica 14. Influencia del NTC sobre las propiedades mecánicas del C-S-H



La adición de nanotubos de carbono a la lechada de cemento genera un aumento considerable en todas sus propiedades, el mayor aumento se presenta en el módulo de Reuss Bulk pasando de 34.33 GPa a 51.5 GPa que representa un 50% de mayor resistencia, por otra parte, el aumento de menor magnitud se da en el módulo de Voight Shear pasando de 26.47 GPa a 31.63 GPa, que representa un aumento del 19.49%.

Finalmente se realiza el cálculo del índice de fragilidad del cemento $(G/K)^{45}$ que se obtiene de la relación entre los valores promedio del módulo de Shear (G) y el módulo de Bulk (K). Para el C-S-H se tiene un valor de G/K de 0.78 y para el C-S-H con NTC un valor de G/K de 0.63, resultado que demuestra que la adición de NTC disminuye la fragilidad del cemento en un 20%.

⁴⁵B.S. Sindu and Saptarshi Sasmal. *Molecular dynamics simulations for evaluation of surfactant compatibility and mechanical characteristics of carbon nanotubes incorporated cementitious composite.* Academy of Scientific and Innovative Research. El Sevier India 2020. p.11.

7.0. CONCLUSIONES

1. Los nanotubos de carbono al ser adicionados a la lechada de cemento mejoran considerablemente sus propiedades mecánicas. El módulo de Bulk Reuss pasa de 35 GPa a 52 GPa que representa un 50% en aumento, Bulk Voight de 37 GPa a 54.6 GPa con 46% en aumento, Shear Voight de 27.3 GPa a 32.6 GPa con 19% en aumento, Shear Reuss de 29.1 GPa a 35.6 GPa con 22% en aumento, Relación de Poisson de 0.19009 a 0.23626 con 24% en aumento y el Módulo de Young Voight Shear de 66.9 GPa a 84.4 GPa con 24% en aumento, hecho que puede cambiar la naturaleza frágil del cemento a una respuesta más dúctil que soporta una mayor cantidad de carga sin fracturarse.

2. El componente principal de los productos de hidratación que constituye una fracción volumétrica del 60-70% del cemento hidratado y juega un papel importante en sus propiedades mecánicas, es un gel rígido nano granular, llamado gel C-S-H. En los resultados de la presente investigación se encontró que cuando aumenta su número de moléculas de agua (relación W/S) aumenta el espacio entre sus capas de silicato de calcio y reduce la interacción entre sus átomos, causando una disminución de sus propiedades mecánicas, por lo tanto una relación W/S 1.1 tiene un Módulo de Bulk Voight 38.0 GPa, Bulk Reuss 35 GPa, Shear Voight 31.3 GPa, Shear Reuss 32.57 GPa, Relación de Poisson 0.17786 y un Módulo de Young 73.9 GPa que representan los valores más altos en propiedades mecánicas, por el contrario en la relación W/S 2,5 se tiene un Módulo de Bulk Voight 34.3 GPa, Bulk Reuss 32.0 GPa, Shear Voight 24.5 GPa, Shear Reuss 26.2 GPa, Relación de Poisson 0.20703 y un Módulo de Young de 59.6 GPa que representan los valores más bajos en propiedades mecánicas.

3. Existe un comportamiento variable con respecto a las propiedades químicas y mecánicas de los NTC, consecuencia directa de su estructura atómica, es decir de su espesor de capa, diámetro y quiralidad. Su funcionalidad depende directamente

de los objetivos que se persigan, por ejemplo, el módulo de Young más alto está asociado al nanotubo de tipo Armchair con un valor de 249.4 GPa. La relación de Poisson más alta está asociada al nanotubo de tipo Armchair con un valor de 0.259032. El módulo de Shear más alto está asociado al nanotubo de tipo Zigzag con un valor de 93.5 GPa.

4. La metodología de construcción y validación de la estructura del gel C-S-H y el NTC es fundamental para representar de manera acertada su comportamiento real. Para el C-S-H se tiene una densidad de 1.71 g/cm^3 que corresponde a un cemento de baja densidad, un Módulo de Bulk Voight de 31% , Bulk Reuss 33%, Shear Voight 10%, Shear Reuss 9 %, Relación de Poisson 34% y un Módulo de Young de 1% de error con respecto a su valor real, por otra parte el nanotubo de carbono tipo Armchair con densidad de 1.34 g/cm^3 , una relación de Poisson de 16.4%, módulo de Young 20.6% y un módulo de Shear de 27.2% de error con respecto a su valor experimental, estos resultados junto con el análisis de la estabilidad de la energía cinética y energía potencial, nos llevan a concluir que se construyeron estructuras representativas.

5. El cemento tiene la característica de ser poroso, mientras más poroso sea, menor son las capacidades de carga, con la adición de NTC los poros se forman a su alrededor por lo cual el cemento con NTC se muestra más compacto lo que reduce su fragilidad en un 20% y genera un aumento en sus propiedades mecánicas.

8.0. RECOMENDACIONES

1. Realizar un análisis experimental para evaluar en laboratorio las propiedades mecánicas al adicionar NTC al cemento, a fin de correlacionar los resultados obtenidos con simulación molecular.
2. Continuar la investigación del efecto de NTC para la formulación de lechadas de cementos aplicados a pozos petroleros.
3. Evaluar la viabilidad de aplicación de un proyecto a escala de laboratorio o piloto de un campo petrolero colombiano donde se evalúe las condiciones operativas y de costos.
4. Evaluar el efecto de algunas especies agresivas como el magnesio, CO₂, o el ácido sulfúrico que pueden afectar considerablemente la nanoestructura del gel C-S-H reduciendo sus propiedades mecánicas y como implementar nanomateriales para mejorar sus propiedades bajos estos ambientes.

BIBLIOGRAFÍA

AKIRA, Satoh. Introduction to Practice of Molecular Simulation: Molecular Dynamics, Monte Carlo, Brownian Dynamics, Lattice Boltzmann, Dissipative Particle Dynamics. Japan: ELSEVIER. 2011. p. 1.

ALCCA QUISPE, Fernando. Estructura y síntesis de nanotubos de carbono. Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Facultad de Ciencia Físicas. EAP. de Física Lima, 2005 Capitulo 3, p. 1.

A. Mohamed, et al. Molecular Dynamics Modeling of Hydrated Calcium-Silicate-Hydrate (C-S) Cement Molecular Structure. 298(0704), 2–171.

ANSÓN CASAOS, Alejandro, Nanotubos de carbono: estructura porosa y sus implicaciones en el campo de la energía. Tesis Doctoral. Universidad de Zaragoza. Zaragoza 2005. p.10-12.

ARAR, Mohamed. elastic properties of cement phases using molecular dynamic simulation. Master of Applied Science. B. Eng., INFORBA Institute Toronto, Ontario, Canadá, 2016 p.12-55.

CALDERON CARRILLO, Zuly. Introducción a la mecánica de rocas y sus aplicaciones en la industria del petróleo. Bucaramanga, Santander. Ediciones universidad industrial de Santander. p. 155-158.

CWIRZEN A, HABERMEHL-CWIRZEN K, PENTTALA V. Surface decoration of carbon nanotubes and mechanical properties of cement/carbon nanotube composites. 2008, p. 65-73.

Cygan, R. T. et al. Molecular Models of Hydroxide, Oxyhydroxide, and Clay Phases and the Development of a General Force Field. Geochemistry Department and Department Geology. Illinois 2004, p. 1255–1266.

DELGADO, G., TAKEUCHI, N., & LÓPEZ, R. Nanociencias y nanotecnología. Revista interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología. 2014.

BARROS Eduardo. et al. Review on the symmetry-related properties of carbon nanotubes. Departamento de Física, Universidad Federal do Ceará, Physics Reports 431 Elsevier. Brasil 24 de mayo 2006. p. 261–302.

GUZMAN SUAREZ, Rafael. EL uso de nanotubos de carbono en el concreto para mejorar su desempeño y durabilidad. Universidad nacional autónoma de México. Programa de maestría y doctorado en ingeniería. México 2012. p. 34-40.

HEINECKE Alexander, WOLFGANG Eckhardt. Supercomputing for Molecular Dynamics Simulations. Springer briefs in computer science. New York Dordrecht London 2015. p.16.

HOU, Dongshuai. Molecular Simulation on Cement-Based Material. Qingdao, China. Science Press. Beijing, 2020. p. 4-30.

H. Qiu, J. Yang. Structure and Properties of Carbon Nanotubes. University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai, Elsevier. China 2017. p.46-51.

J. W. Bullard, A determination of hydration mechanisms for tricalcium silicate using a kinetic cellular automaton model. Journal of the American Ceramic Society 91, 2008. p 2088–2097

K. L. Scrivener, H. Van Damme, Construction Materials: From Innovation to Conservation, MRS Bulletin 29. 2004. p. 308–313.

K. MATSUDA. Fundamental optical properties of carbon nanotubes and graphene Woodhead Publishing Limited, 2013. Kyoto University, Japan. p.1-2.

LEETH, Richard y SOLUTIONS, Cased hole. Properly run and interpreted, cement-bond logs (CBL) provide reliable estimates of well integrity and zone isolation. geology & well technology section fall 2015 well logging workshop. Septiembre 2, 2015. p. 2-8.

LOZANO-LUNA, Alfonso, RAZÓN-GONZÁLEZ, Juan Pablo y TAPIA-TINOCO y Guillermo. Estudio de propiedades mecánicas en nanotubos de carbono mediante FEA. p. 13-21.

MARTINEZ ACENCIO, Simulación atomística de manipulación e irradiación de grafito y grafeno. Tesis doctoral física aplicada. Alicante España. Enero 2018. p. 38-46.

MAVKO, Gary, et al. The Rock Physics Handbook.2 edition.2009. p. 21-22.

MEHDI Eftekhari y SOHEIL Mohammadi. Molecular dynamics simulation of the nonlinear behavior of the CNT-reinforced calcium silicate hydrate (C–S–H) composite. Department of Civil Engineering, Rasht Branch, Islamic Azad University, Rasht, Iran. Elsevier 2015. p. 81-86.

MUSSO S, TULLIANI J-M, Ferro G, TAGLIAFERRO A. Influence of carbon nanotubes structure on the mechanical behavior of cement composites. Compos Sci Technol 2009, p. 1985–1990.

NELSON, Erik B. y GUILLOT, Dominique. Well Cementing. Schlumberger. 2da edition. Sugar Land, Texas. 2006.p. 1-504.

P. Barnes, J. Bensted (Eds.), Structure and Performance of Cements, 2nd Edition, Spon Press, Editorial Lenders, Nueva York 2002.

PÉREZ CORIMAYTA Alex. Nanotubos de carbono. Revista de información, tecnología y sociedad, revista Scielo. La Paz, Bolivia, noviembre 2010. p 6-9.

PDH Glan nacional de desarrollo. Balance de resultados 2018. Bogotá D.C. Departamento Nacional de Planeación, abril de 2019. p. 54-55.

R, HILL. The Elastic Behavior of a Crystalline Aggregate. Bristol Summer School. Physical Society. 1951. p. 350-351.

RUIZ MARTINEZ, Miguel ángel. Desarrollo y aplicación de los registros acústicos. Tesis ingeniería geofísica. División ciencias de la tierra. México, ciudad de México. Marzo 2012. P. 125-126.

SAMUDIO LIZCANO, Marcos E. Modelling of an oil well cement paste from early age to hardened state: hydration kinetics and poromechanical behavior. Tesis Doctorado. Géotechnique. University Paris-Est, 2017. p. 4.

SANJUÁN BARBUDO, Miguel Ángel. Introducción a la fabricación y normalización del cemento portland. San Vicente del Raspeig, España. LA universidad de alicante. p. 22-24.

SHARMA, Sumit. Molecular Dynamics Simulation of Nanocomposites Using BIOVIA Materials Studio, Lammps and Gromacs. Dr. B. R. Ambedkar National Institute of Technology. Department of Mechanical Engineering. Jalandhar, India. February 2019. p. 1-6.

T. Maniecki at all. Carbon Nanotubes: Synthesis, and application Fibre Chemistry, Vol. 50, No. 4, November 2018. p. 297-298.