

Estudio de Dinámica Molecular de la Reactividad de Cementos en Ambientes
Enriquecidos en CO₂.

Diego Alberto Rangel Niño

Trabajo de Grado para Optar al Título de Ingeniero de Petróleos

Director

Gustavo Emilio Ramírez Caballero

Ph.D. Ciencia y Tecnología de los Materiales

Codirector

Emiliano Ariza León

Ph.D. Ingeniería Química

Héctor Rojas Santos

Ingeniero de Petróleos

Andrés Camilo López Meza

Químico

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingeniería Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería de Petróleos

Ingeniería de Petróleos

Bucaramanga

2022

Dedicatoria

A mi madre, Blanca Susana Niño Navarro, quien es mi motor y la persona más importante en mi vida. Mi padre, Francisco Alberto Rangel Becerra y mi hermano mayor, Ferney Francisco Javier Rangel Niño, por estar presente siempre apoyándome durante todo este camino, brindándome sus consejos y alentándome a seguir adelante, siempre queriendo que cumpla cada una de mis metas propuestas, para que se sientan orgullosos junto conmigo de poder cumplir este logro.

A mi sobrinita consentida, Luciana José Rangel Vera, a quien amo con todo mi corazón y es mi motivo de inspiración. A pesar de las difíciles pruebas y quebrantos de salud que has pasado en esta vida, no te rindes y continuas adelante combatiendo con toda la actitud que te caracteriza. Vas a ser una mujer con un futuro excepcional y quiero estar presente viéndote feliz, apoyándote en cada objetivo o meta que te propongas.

Por último, pero no menos importante, a todos mis seres queridos que estuvieron pendientes de mi progreso académico, ayudando a mi madre y a mí, a cargar con todas las dificultades que los últimos años hemos pasado por causa de la problemática de salud pública, los quiero mucho.

Agradecimientos

A mi Dios, por ser quien soy, a pesar de todas las dificultades que he pasado, siempre me ha bendecido en todo este camino recorrido, me has dado sabiduría, perseverancia y salud para no rendirme y siempre seguir luchando por mis objetivos.

A la Universidad Industrial de Santander, mi alma mater, al que estoy muy orgulloso de pertenecer, por brindarme excelentes bases académicas para mi formación como ingeniero de petróleos. Estoy muy contento de ser un egresado de una de las mejores universidades del país.

A los profesores y compañeros del grupo de investigación de estabilidad de pozos de la escuela de ingeniería de petróleos, en especial al Químico Andrés Camilo López Meza, los cuales estuvieron dispuestos con su apoyo y orientación para el desarrollo de este proyecto de grado.

A Texas A&M University, por ofrecerme sus herramientas tecnológicas, para la realización de cada una de las pruebas computacionales y así, poder culminar con este proyecto investigativo.

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción	13
1. Objetivos	15
1.1 Objetivo General	15
1.2 Objetivos Específicos.....	15
2. Cementación de Pozos	16
2.1 Cementación Primaria.....	17
2.2 Cementación Correctiva.....	18
2.2.1 Cementación por Compresión.....	18
2.2.2 Cementación por Tapones.....	19
3. Cemento Portland.....	20
3.1 Composición Química del Cemento Portland.....	20
3.2. Fabricación del Clinker.....	21
3.3 Proceso de Hidratación	21
3.3.1 Hidratación de Fases Silicato.....	22
3.3.2 Cinética de Hidratación del Cemento	22
3.3.3 Periodos de Hidratación.....	23
3.3.3.1 Periodo de Preinducción	24
3.3.3.2 Periodo de Inducción.	24
3.3.3.3 Periodo de Aceleración y Desaceleración.....	25
3.3.3.4 Periodo de Difusión.	25
3.4 Principales Productos Hidratados	25

3.5 Propiedades Mecánicas del Cemento.....	26
3.5.1 Modulo de Young (E)	26
3.5.2 Relación de Poisson (ν)	27
3.5.3 Modulo Volumétrico (Bulk) (K).....	28
3.5.4 Módulo de Shear o Módulo de Corte (G)	28
4. Estudio de la Integridad del Cemento en Ambientes con CO ₂	28
4.1 Inyección de CO ₂ en Formaciones Geológicas.....	29
4.2 Efecto del CO ₂ en el Cemento.....	30
4.2.1 Procesos Reactivos entre el Cemento y el CO ₂	31
4.3 Falla en el Cemento a Causa de la Presencia de CO ₂	32
4.4 Evolución de la Dinámica de Reacción Cemento-CO ₂	34
5. Modelado del Gel C-S-H con Dinámica Molecular	35
5.1 Minerales Análogos al Gel C-S-H	35
5.1.1 Tobermorita.....	35
5.1.2 Jenita	37
5.2 Características Estructurales del Gel C-S-H.....	37
5.2.1 Morfología	37
5.2.2 Relación Calcio/Silicio (C/S).....	39
5.2.3 Relación Agua/Silicio (W/S) y Densidad	40
5.3 Simulación de Dinámica Molecular.....	40
5.3.1 Campos de Fuerza.....	43
5.3.1.1 Campo de Fuerza ClayFF.	43
5.3.1.2 Campo de Fuerza EPM-2.....	46

5.3.2 Desplazamiento Cuadrático Medio.....	47
5.3.3 Propiedades Elásticas a Partir de Técnicas de Simulación en Dinámica Molecular	47
6. Metodología de Investigación.....	49
6.1 Construcción del Modelo de Gel C-S-H.....	49
6.2 Detalles de la simulación	54
6.3 Inclusión del CO ₂ al Modelo de Gel C-S-H.....	55
6.4 Detalles de Simulación del Modelo C-S-H/CO ₂	56
7. Análisis de Resultados	56
7.1 Modelo de Gel C-S-H.....	56
7.1.1 Estabilidad del Modelo	57
7.1.2 Dinámica Molecular (Simulated Annealing) – Estructura Final.	59
7.1.3 Desplazamiento Cuadrático Medio (MSD)	61
7.1.4 Propiedades Mecánicas del Gel C-S-H.....	62
7.2 Modelo C-S-H/CO ₂	65
7.2.1 Estabilidad del modelo C-S-H/CO ₂	65
7.2.2 Dinámica Molecular del Modelo CSH/CO ₂ – Estructura Final.	68
7.2.3 Desplazamiento Cuadrático Medio (MSD) del Modelo C-S-H/CO ₂	72
7.2.4 Propiedades mecánicas del Modelo C-S-H/CO ₂	75
8. Conclusiones.....	82
9. Recomendaciones	83
Referencias Bibliográficas	84
Apéndices.....	87

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. Composición mineralógica del Clinker	20
Tabla 2. Criterio de selección de yacimiento para inyección de CO ₂	30
Tabla 3. Parámetros de no enlace para el campo de fuerza ClayFF	45
Tabla 4. Parámetros de enlace para el campo de fuerza ClayFF	45
Tabla 5. Parámetros de ángulo de enlace para el campo de fuerza ClayFF.....	46
Tabla 6. Parámetros del campo de fuerza EPM-2 para el CO ₂	46
Tabla 7. Parámetros estructurales del gel C-S-H.....	52
Tabla 8. Relaciones CO ₂ /S en el gel C-S-H.....	55
Tabla 9. Densidades del modelo de gel C-S-H.....	58
Tabla 10. Resultados de porosidad del modelo de gel C-S-H	60
Tabla 11. Coeficiente de difusión de las moléculas de la zona interlaminar del gel C-S-H.....	62
Tabla 12. Propiedades mecánicas del gel C-S-H calculadas con LAMMPS.....	63
Tabla 13. Datos comparativos de propiedades mecánicas del gel C-S-H.....	64
Tabla 14. Datos de densidades del modelo C-S-H/CO ₂	67
Tabla 15. Propiedades mecánicas del modelo C-S-H/CO ₂ relación W/S:1.8.....	75
Tabla 16. Propiedades mecánicas del modelo C-S-H/CO ₂ relación W/S:2.0.....	75
Tabla 17. Propiedades mecánicas del modelo C-S-H/CO ₂ relación W/S:2.2.....	76
Tabla 18. Porcentaje de reducción del módulo de Bulk del Gel C-S-H/CO ₂	77
Tabla 19. Porcentaje de reducción del módulo de Shear modelo C-S-H/CO ₂	79
Tabla 20. Porcentaje de reducción del módulo de Young del modelo C-S-H/CO ₂	81

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1. Cementación primaria de pozos de hidrocarburos	17
Figura 2. Aplicaciones de una cementación por compresión	18
Figura 3. Inyección de taponés de cemento	19
Figura 4. Proceso de hidratación del cemento	23
Figura 5. Evolución de la tasa de hidratación del cemento.....	24
Figura 6. Principales productos hidratados en el cemento Portland	26
Figura 7. Prueba de compresión uniaxial.....	27
Figura 8. Inyección de CO ₂ en un yacimiento como método de recobro mejorado	29
Figura 9. Procesos reactivos en el cemento provocado por el CO ₂	31
Figura 10. Posibles fallas del cemento en ambientes corrosivos	33
Figura 11. Avance del frente de carbonatación del CO ₂	34
Figura 12. Estructura molecular de la tobermorita	36
Figura 13. Estructura molecular de la jenita	37
Figura 14. Estructura molecular de la tobermorita 11Å y el gel C-S-H	38
Figura 15. Distribución del tamaño de poro para tobermorita y el gel C-S-H.....	39
Figura 16. Histograma de frecuencia de relaciones C/S en el cemento Portland	39
Figura 17. Algoritmo de simulación en dinámica molecular.....	42
Figura 18. Estructura cristalina de la tobermorita 14 Å modificada.....	51
Figura 19. Celda unitaria del gel C-S-H relación C/S:1.8	53
Figura 20. Estructura replicada del gel C-S-H relación C/S:1.8.....	53

Figura 21. Proceso de simulación en LAMMPS para el modelo gel C-S-H	54
Figura 22. Estabilidad del modelo de gel C-S-H	57
Figura 23. Estructuras finales del gel C-S-H obtenidas con dinámica molecular	59
Figura 24. Perfiles del MSD para las moléculas de la zona interlaminar del gel C-S-H.....	61
Figura 25. Comportamiento de las propiedades mecánicas del gel C-S-H.....	63
Figura 26. Evolución temporal de la energía potencial del modelo C-S-H/CO ₂	66
Figura 27. Evolución temporal de la energía cinética del modelo C-S-H/CO ₂	67
Figura 28. Estructura molecular del modelo C-S-H/CO ₂ relación W/S: 1.8	69
Figura 29. Estructura molecular del modelo C-S-H/CO ₂ relación W/S: 2.0	70
Figura 30. Estructura molecular del modelo C-S-H/CO ₂ relación W/S: 2.2	71
Figura 31. Perfil del MSD del modelo C-S-H/CO ₂ relación W/S:1.8	72
Figura 32. Perfil del MSD del modelo C-S-H/CO ₂ relación W/S:2.0	73
Figura 33. Perfil del MSD del modelo C-S-H/CO ₂ relación W/S:2.2	74
Figura 34. Resultados del módulo de Bulk del modelo C-S-H/CO ₂	77
Figura 35. Resultados del módulo de Shear del modelo C-S-H/CO ₂	78
Figura 36. Resultados de relación de Poisson del modelo C-S-H/CO ₂	79
Figura 37. Resultados del módulo de Young del modelo C-S-H/CO ₂	80

Lista de Apéndices

	pág.
Apéndice A. Input de LAMMPS para el modelo de Gel C-S-H	87
Apéndice B. Input de LAMMPS para el modelo C-S-H/CO ₂	93
Apéndice C. Estructura Molecular del Gel C-S-H Relación C/S: 1.8 y W/S: 1.8	96
Apéndice D. Estructura Molecular del Gel C-S-H Relación C/S: 1.8 y W/S: 2.0	98
Apéndice E. Estructura Molecular del Gel C-S-H Relación C/S: 1.8 y W/S: 2.2	100
Apéndice F. Estructura Molecular del Modelo C-S-H/CO ₂ Relación W/S: 1.8 y CO ₂ /S: 1.5	102
Apéndice G. Estructura Molecular del Modelo C-S-H/CO ₂ Relación W/S: 1.8 y CO ₂ /S: 2.0 ...	103
Apéndice H. Estructura Molecular del Modelo C-S-H/CO ₂ Relación W/S: 1.8 y CO ₂ /S: 2.5 ...	104
Apéndice I. Estructura Molecular del Modelo C-S-H/CO ₂ Relación W/S: 2.0 y CO ₂ /S: 1.5	105
Apéndice J. Estructura Molecular del Modelo C-S-H/CO ₂ Relación W/S: 2.0 y CO ₂ /S: 2.0	106
Apéndice K. Estructura Molecular del Modelo C-S-H/CO ₂ Relación W/S: 2.0 y CO ₂ /S: 2.5 ...	107
Apéndice L. Estructura Molecular del Modelo C-S-H/CO ₂ Relación W/S: 2.2 y CO ₂ /S: 1.5	108
Apéndice M. Estructura Molecular del Modelo C-S-H/CO ₂ Relación W/S: 2.2 y CO ₂ /S: 2.0 ...	109
Apéndice N. Estructura Molecular del modelo C-S-H/CO ₂ Relación W/S: 2.2 y CO ₂ /S: 2.5	110

Resumen

Título: Estudio de Dinámica Molecular de la Reactividad de Cementos en Ambientes Enriquecidos en CO₂*

Autor: Diego Alberto Rangel Niño, Emiliano Ariza León, Héctor Rojas Santos, Andrés Camilo López Meza, Gustavo Emilio Ramírez Caballero.**

Palabras Clave: Dinámica molecular, Cemento, Dióxido de Carbono, CO₂, Tobermorita, Gel C-S-H, Propiedades mecánicas.

Descripción: La cementación de pozos de petróleo es una técnica de gran importancia dentro de las operaciones en la industria. Durante la vida productiva de un pozo, se requiere mantener su integridad ante diferentes condiciones de operación. Por lo tanto, para cumplir con este objetivo, se debe elegir un cemento resistente y de larga duración. Una de las condiciones operacionales que se hace énfasis es a la presencia de gases corrosivos como el CO₂. En los yacimientos, en los últimos años se ha incrementado el uso de técnicas como el almacenamiento de CO₂ o EOR (Enhanced Oil Recovery) para un recobro mejorado de crudo. Debido a esto, el cemento puede sufrir cambios en sus propiedades mecánicas que afectaría la estabilidad del pozo. En el presente trabajo se estudió el efecto del CO₂ sobre los coeficientes de difusión y propiedades mecánicas del gel C-S-H. El estudio anterior se realizó implementando técnicas de dinámica molecular usando el campo de fuerza ClayFF. La construcción de los modelos de gel C-S-H se realizó modificando la tobermorita de 14 Å, en los cuales se construyeron modelos con relaciones C/S 1.8 y W/S 1.8, 2.0 y 2.2. Del mismo modo, la incorporación de las moléculas de CO₂ se realizó para llegar a las relaciones CO₂/S de 1.5, 2.0 y 2.5. Al final se logra identificar un aumento del coeficiente de difusión desde $1.6 \cdot 10^{-10}$ hasta valores alrededor de $3.5 \cdot 10^{-9}$ y se evidencia una disminución de las propiedades mecánicas entre el rango de 0.25% hasta un 16.7%.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Ingeniería de Petróleos. Director: Gustavo Emilio Ramírez Caballero. Ph.D. Ciencia y tecnología de los materiales. Codirector: Emiliano Ariza León. Ph.D. Ingeniería Química. Héctor Rojas Santos. Ingeniero de Petróleos. Andrés Camilo López Meza. Químico.

Abstract

Title: Study of Molecular Dynamics of the Reactivity of Cements in Environments Enriched in CO₂.*

Author(s): Diego Alberto Rangel Niño, Emiliano Ariza León, Héctor Rojas Santos, Andrés Camilo López Meza, Gustavo Emilio Ramírez Caballero.**

Key Words: Molecular Dynamics, Cement, Carbon Dioxide, CO₂, Tobermorite, Gel C-S-H, Mechanical Properties.

Description: Cementing oil wells is a technique of great importance within the industry's operations. During the productive life of a well, it is required to maintain its integrity under different operating conditions. Therefore, to meet this objective, a strong and long-lasting cement must be chosen. One of the operational conditions that is emphasized is the presence of corrosive gases such as CO₂. In reservoirs, in recent years, the use of techniques such as CO₂ storage or EOR (Enhanced Oil Recovery) for enhanced oil recovery has increased. Due to this, the cement may suffer changes in its mechanical properties that would affect the stability of the well. In the present work, the effect of CO₂ on the diffusion coefficients and mechanical properties of the C-S-H gel was studied. The above study was performed by implementing molecular dynamics techniques using the ClayFF force field. The construction of the C-S-H gel models was performed by modifying the 14 Å tobermorite, in which models with C/S ratios 1.8 and W/S 1.8, 2.0 and 2.2 were constructed. Similarly, the incorporation of CO₂ molecules was performed to arrive at CO₂/S ratios of 1.5, 2.0 and 2.5. In the end, an increase of the diffusion coefficient from $1.6 \cdot 10^{-10}$ to values around $3.5 \cdot 10^{-9}$ is identified and a decrease of the mechanical properties between the range of 0.25% to 16.7% is evidenced.

* Degree Work

**School of Physicochemical Engineering. School of Petroleum Engineering. Petroleum Engineering. Director: Gustavo Emilio Ramírez Caballero. Ph.D. Materials Science and Technology. Co-Director: Ph.D. Chemical Engineering. Héctor Rojas Santos. Petroleum Engineer. Andrés Camilo López Meza. Chemist.

Introducción

La cementación de pozos es uno de los procesos operativos de gran importancia a la hora de perforar un pozo. Para lograr una buena cementación, se debe realizar un buen diseño de plan para determinar los procesos y materiales, por ejemplo, el tipo de cemento a implementar. El cemento Portland utilizado en la cementación de pozos, es un material compuesto de diferentes fases, entre estas se encuentran la Alita (C₃S), Belita (C₂S), Aluminato (C₃A) y Ferrita (C₃AF). Cuando el cemento en polvo se mezcla con agua, la reacción de hidratación da lugar a los principales productos químicos, como el gel de Silicato de Calcio Hidratado (Gel C-S-H), el Hidróxido de Calcio, Ettringita y Monosulfato. El gel C-S-H puede estar presente hasta un 70% de los compuestos cementantes e influye altamente en las propiedades mecánicas del cemento.

Por otro lado, una de las dificultades que preocupan a los operadores de campo, es el deterioro que se presenta en el cemento a través del tiempo (Ansarizadeh et al., 2015). Por lo tanto, se ha inducido un amplio interés en el estudio de los diversos procesos que pueden producir gases ácidos como el CO₂ en un pozo petrolero, especialmente en las zonas de contacto con el cemento, debido a que la interacción de este gas con el cemento ocasiona problemas de corrosión, provocando una serie de reacciones químicas, que alteran su composición química y sus propiedades físicas o mecánicas, reduciendo así su resistencia.

Actualmente, existen diversas investigaciones y proyectos utilizando gran variedad de ayudas tecnológicas, que permiten analizar más detalladamente la dinámica de las estructuras moleculares que hacen parte de la matriz del cemento. Lo cual se ha logrado un avance muy grande, debido a que se crean una serie de modelos de acuerdo con lo que se quiere estudiar y a condiciones inicialmente planteadas que al final, pueden arrojar resultados significativos.

Por lo tanto, en el presente proyecto de investigación, se realizarán simulaciones con dinámica molecular, con el fin de evaluar el comportamiento de las propiedades mecánicas al incluir el CO₂ en matrices de gel C-S-H, que es el principal componente del proceso de hidratación del cemento Portland, con el objetivo de encontrar un cemento de mayor durabilidad y resistencia, ante la presencia de gases corrosivos como el CO₂.

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Estudiar mediante técnicas de simulación en dinámica molecular, la reactividad de los cementos en ambientes enriquecidos en CO₂.

1.2 Objetivos Específicos

Identificar los cambios en la integridad del cemento Portland debido al ataque del CO₂ a partir de investigaciones reportadas en la literatura.

Construir el modelo molecular de una estructura análoga del Gel C-S-H a partir del modelo teórico de la tobermorita.

Determinar los procesos reactivos generados en el cemento Portland expuesto al CO₂, por medio de técnicas de simulación en dinámica molecular.

Evaluar el efecto del ataque químico del CO₂ sobre la resistencia del cemento mediante técnicas de simulación en dinámica molecular.

2. Cementación de Pozos

La cementación es una etapa de gran importancia a la hora de construir un pozo petrolero. Estos trabajos, se realizan después de haber perforado un intervalo de formación geológica y brinda una estabilidad mecánica al pozo, además de aislar determinadas zonas que lo requieran. Para realizar un correcto trabajo de cementación, se necesita de un adecuado diseño. Es decir, se debe tener en cuenta todas las condiciones que influyan en el rendimiento del estado mecánico del cemento y del pozo como tal, para elegir los correctos materiales y herramientas a emplear en el proceso.

En operaciones de cementación, primero se estabiliza el pozo inyectando lodo. Posteriormente se procede a bombear una serie de fluidos de prelavado, los cuales limpian el pozo y separan el lodo del cemento (Lavrov, 2016). Finalmente, se bombea el cemento entre el casing y la formación de roca donde después pasa al proceso de fraguado y sellado en la pared del pozo, al crear un anillo de cemento entre el revestimiento y la formación.

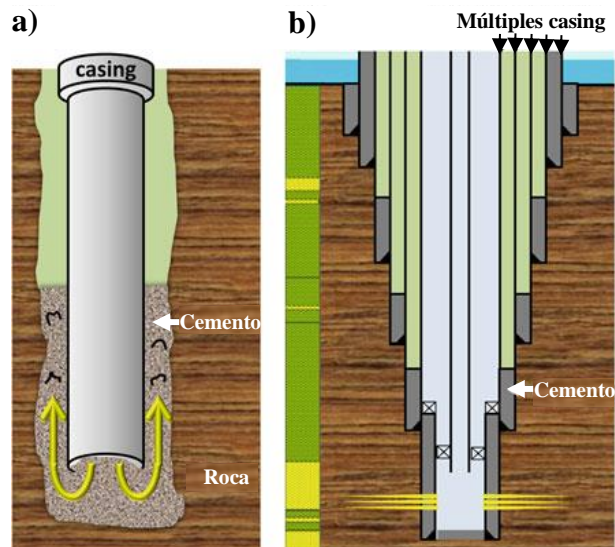
Además del proceso de construcción de un pozo, ya sea on-shore u off-shore, la vida productiva de este se extiende por muchos años hasta su posterior abandono. Un buen trabajo de cementación influye en la viabilidad económica del pozo (Erik B. Nelson, 2006). Por tal motivo, los procesos de cementación de pozos son cruciales a la hora de preservar una buena integridad por mucho tiempo, incluso garantizando la integridad después de su abandono. La cementación de pozos se divide en dos tipos; cementación primaria y cementación correctiva.

2.1 Cementación Primaria

La cementación primaria, es todo proceso de introducir un determinado volumen de cemento en el espacio anular del pozo, entre el casing y la formación de roca, como muestra la Figura 1. Por ende, estos trabajos de cementación se realizan a medida que se va construyendo el pozo. Dentro de los principales objetivos en una cementación primaria, está el de adherir el revestimiento a la roca, para evitar derrumbes a medida que se realizan los procesos de terminación, debido a que el cemento soporta cargas axiales dentro del hueco brindando una estabilidad mecánica al pozo. Otro objetivo importante de la cementación primaria es el realizar un buen aislamiento zonal, evitando filtración de fluidos hacia otras partes del pozo.

Figura 1

Cementación primaria de pozos de hidrocarburos



Nota. a) Inyección de cemento en el anular y b) Cementación de múltiples Casing a medida que se construye un pozo. Tomado y modificado de (Lavrov, 2016, p.3).

2.2 Cementación Correctiva

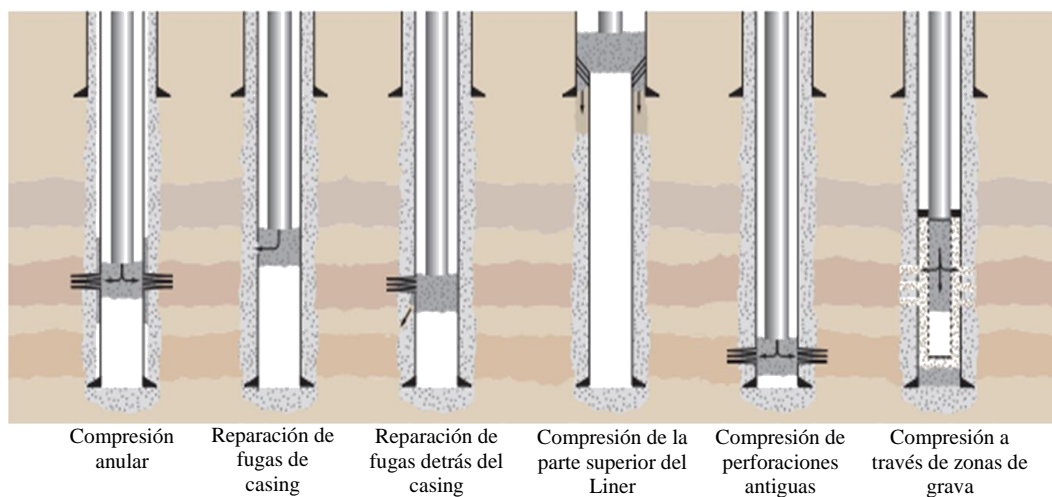
Durante la vida productiva de un pozo, desde su construcción hasta su abandono, se pueden producir diferentes problemas relacionados con la integridad del cemento. La cementación correctiva es comúnmente la única forma de reparar operaciones de cementación primaria deficientes, ya sea para permitir que prosiga la perforación del pozo o para proveer el respectivo aislamiento zonal requerido en procesos de producción (Erik B. Nelson, 2006). La cementación correctiva se divide en dos categorías; cementación por compresión y cementación por tapones.

2.2.1 Cementación por Compresión

La cementación por compresión consiste en forzar la lechada de cemento aplicando una presión hidráulica para deshidratarlo, provocando un endurecimiento acelerado en zonas o intervalos en donde el cemento colocado anteriormente presente fallas como orificios o fracturas en el espacio anular.

Figura 2

Aplicaciones de una cementación por compresión



Nota. Tomado y modificado de (Erik B. Nelson, 2006, p.3).

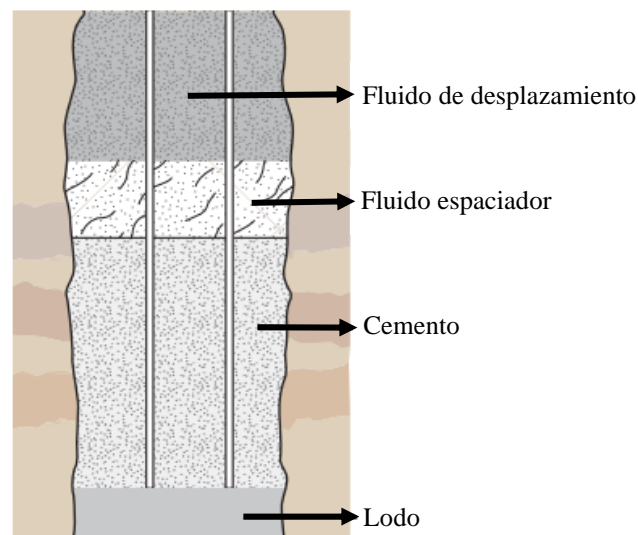
Entre las principales aplicaciones de una cementación por compresión, como ilustra la Figura 2, está la de obstruir canales o vías de fugas en el cemento o el casing, ya sea para evitar la producción de fluidos indeseables como el agua o para taponar zonas ya no productivas.

2.2.2 Cementación por Tapones

La cementación por tapones consiste en colocar un determinado volumen de cemento a una profundidad específica del pozo. Al igual que una cementación por compresión, un tapón de cemento se puede aplicar para diferentes objetivos dentro del pozo. Entre las principales aplicaciones, está la de sellado en los procesos de abandono, para evitar pérdidas de circulación de una sección o del pozo ya que, al momento de inyectar un tapón de cemento, sella el anular y evita fugas de fluidos por el casing. Este tipo de cementación también es utilizado en operaciones de desviación de pozos, donde se requiera aislar la zona anteriormente perforada y realizar una nueva perforación. A continuación, en la Figura 3, se muestra una imagen de un tapón de cemento.

Figura 3

Inyección de tapones de cemento



Nota. Tomado de (Erik B. Nelson, 2006, p.3).

3. Cemento Portland

3.1 Composición Química del Cemento Portland

El cemento Portland, se ha utilizado ampliamente en la industria Oil & Gas para operaciones de cementación durante muchos años. Para obtener dicho cemento, se necesitan diversos compuestos químicos que forman la materia prima inicial, la cual se ha denominado clinker.

Para formar el clinker de cemento Portland se requieren dos tipos de materias primas. Por un lado, provenientes de materiales calcáreos que contiene cal y por otro lado, de materiales arcillosos que contienen alúmina, sílice y óxido de hierro (Erik B. Nelson, 2006). La composición mineralógica del clinker de cemento Portland convencional se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1

Composición mineralógica del Clinker

Composición de Oxido	Notación de Cemento	Nombre Común	Concentración (wt%)
$3CaO * SiO_2$	C_3S	Alita	55-65
$2CaO * SiO_2$	C_2S	Belita	15-25
$3CaO * AlO_3$	C_3A	Aluminato	8-14
$4CaO * AlO_3 * Fe_2O_3$	C_3AF	Fase ferrita	8-12

Nota. Tomado de (Erik B. Nelson, 2006, p.24)

Con base en esto, los componentes de mayor abundancia que conforman el clinker son la Alita y la Belita teniendo gran participación en las propiedades fisicoquímicas del cemento y en los cuales, provienen la mayoría de los compuestos hidratados. “Las propiedades del cemento Portland están determinadas por la composición mineralógica del clinker. Para cementos

especiales, el contenido de C₃A y C₄AF puede diferir significativamente”(Erik B. Nelson, 2006, p.24).

3.2. Fabricación del Clinker

El proceso de fabricación del clinker se divide en etapas las cuales son: pulverización y mezclado, tratamiento térmico, enfriamiento, molienda y almacenamiento. Cada una de estas etapas, cumple un papel importante a la hora de obtener un producto con las características requeridas.

El clinker de cemento Portland, es una mezcla de varios componentes mineralógicos. Para la fabricación del cemento, se pulverizan y se mezclan cada uno de estos componentes en ciertas cantidades, dependiendo del tipo de cemento que se quiera fabricar obteniendo un polvo fino.

Esta materia prima pasa por un horno rotatorio donde recibe un tratamiento térmico. Posteriormente, se inicia un proceso de enfriamiento, donde se tiene en cuenta la velocidad que se realiza este con el fin de obtener la mejor calidad de clinker. Por último, se tritura con sulfato de calcio y se almacena en un sitio totalmente seco (Erik B. Nelson, 2006).

3.3 Proceso de Hidratación

Una vez que se forma el clinker, se procede a realizar el proceso de hidratación. “Los compuestos presentes en el cemento Portland son anhidros, que al entrar en contacto con el agua, reaccionan formando compuestos hidratados” (Erik B. Nelson, 2006, p.30). Este conjunto de reacciones químicas es la responsable del fraguado y de brindar las respectivas propiedades mecánicas claves, con el objetivo principal de crear un material duro, resistente y que cumpla con los requerimientos que se necesitan en una cementación de pozos.

Además, los materiales que conforman el cemento, tienen un alto grado de complejidad morfológica y estructural (A. Mohamed¹, R. Mohan¹, J. Rivas¹, A. Rajendran², W. Hodo³, K.

Flurchick1, 2014), por ende, el estudio morfológico de las diferentes estructuras moleculares presentes en la pasta de cemento, ha sido clave para entender el proceso de hidratación.

3.3.1 Hidratación de Fases Silicato

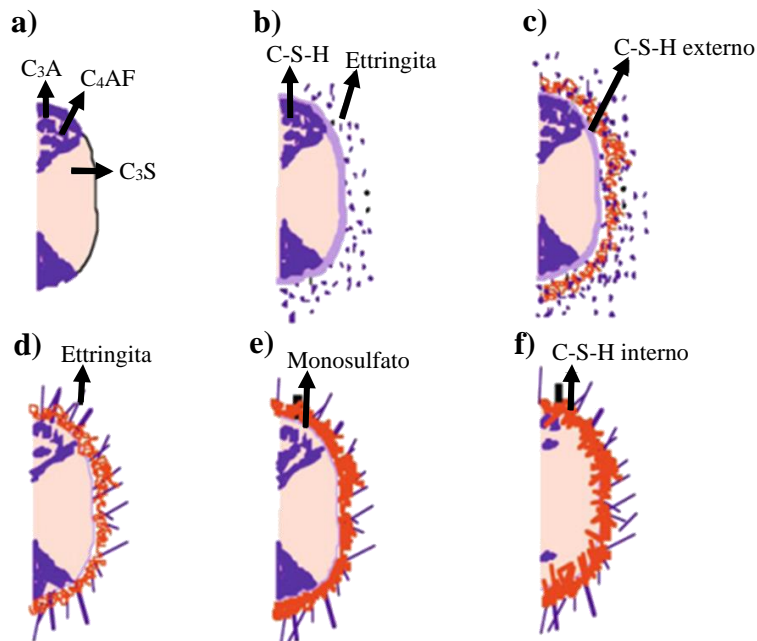
La hidratación de las fases silicatos son de gran importancia, ya que se forman los principales productos hidratados que conforman el cemento, los cuales son el gel de silicato de calcio hidratado (Gel C-S-H) y el hidróxido de calcio (Ca(OH)₂). Por ejemplo, las fases de silicato, comprende alrededor del 80% de los productos hidratados, ya que como se presenta en la Tabla 1, la Alita y la Belita, son los de mayor abundancia dentro de los componentes del clinker.

A continuación, las ecuaciones 1 y 2, ilustra las reacciones químicas de la Alita (C₃S) y la Belita (C₂S) respectivamente con el agua (Arar, 2016), donde se puede observar la formación del gel C-S-H y el hidróxido de calcio.



3.3.2 Cinética de Hidratación del Cemento

La cinética de hidratación del cemento, es un tema bien conocido y estudiado (Hou, 2020). Por ejemplo, en la Figura 4, se muestra un esquema que describe la formación de diferentes compuestos resultantes, producto de la reacción con el agua a medida que avanza el proceso de hidratación.

Figura 4*Proceso de hidratación del cemento*

Nota. Proceso de hidratación a través del tiempo. a) 1 minuto, b) 10 minutos, c) 10 horas, d) 18 horas, e) 1 a 3 días, y f) 2 semanas. Tomado de (Hou, 2020 p.9).

A partir de la tasa de liberación de energía producto de las reacciones químicas, se puede determinar la cinética de hidratación. La Figura 5, se observa cómo cambia la reactividad en función del tiempo de hidratación proporcional a la tasa de evolución de calor, donde se observa, que las primeras fases la reactividad es baja, posteriormente en tiempos de hidratación de horas, la reactividad es alta. Por último, después de unos cuantos días, la reactividad baja notoriamente.

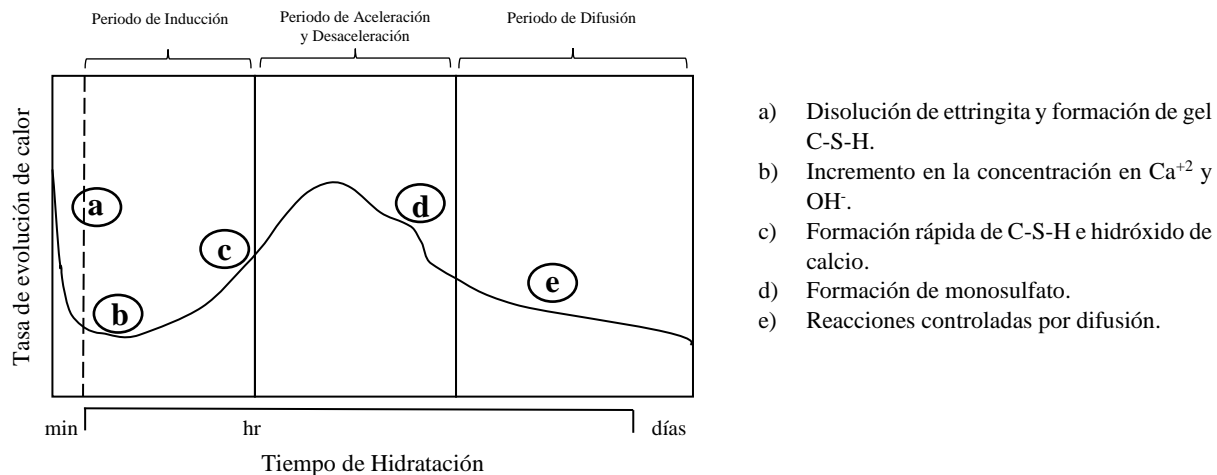
3.3.3 Periodos de Hidratación

Se ha identificado periodos de hidratación del cemento, comenzando por un periodo denominado de preinducción, seguido de un periodo de inducción, un periodo de aceleración y

desaceleración y un periodo de difusión. Cada uno de estos procesos se caracterizan por tener ciertos intervalos de tiempo.

Figura 5

Evolución de la tasa de hidratación del cemento



Nota. Modificado de (Erik B. Nelson, 2006 p.31).

3.3.3.1 Periodo de Preinducción. Este periodo es muy corto, tiene una duración de algunos minutos después de la agregación de agua al clinker. Como se muestra en la Figura 4-a y la Figura 4-b, las fases de aluminio-ferrita comienzan a reaccionar con el yeso formando barras de ettringita (Hou, 2020). En este periodo, se puede empezar a formar pequeñas cantidades de gel C-S-H, aunque como ilustra la Figura 5, la tasa de hidratación disminuye.

3.3.3.2 Periodo de Inducción. Como se puede ver en la Figura 5, durante el periodo de inducción, se presenta una caída en la tasa de liberación de calor, debido a la baja actividad de hidratación. Su duración es de algunas horas y existen varias teorías que explican las causas de este periodo. La primera teoría se basa en la formación de una capa que recubre los granos de Alita (C₃S) donde a medida que se deteriora esta capa, se termina el periodo (Arar, 2016).

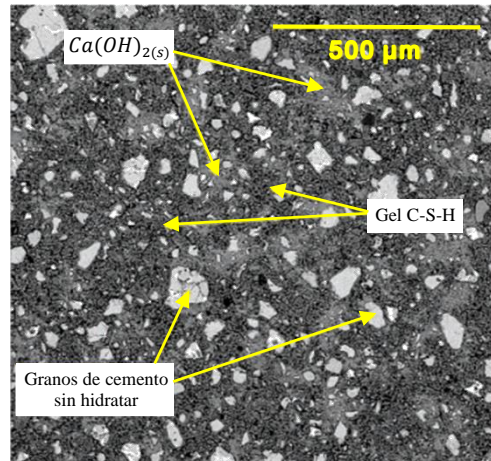
La segunda teoría explica que la velocidad de reacción depende de los iones Ca⁺² y OH⁻ presentes en la solución, cuando estos alcanzan valores críticos, los productos de hidratación como el hidróxido de calcio y el gel C-S-H, comienzan a cristalizarse (Arar, 2016).

3.3.3.3 Periodo de Aceleración y Desaceleración. Posterior al periodo de inducción, ocurre un aumento significativo en la tasa de hidratación, como muestra la Figura 5. Alrededor de 3 a 24 horas, cerca de un 30% de las fases reaccionan, aumentando la formación del gel C-S-H y el hidróxido de calcio como ilustra la Figura 4-c y se continúan formando barras de ettringita como se puede ver en la Figura 4-d (Hou, 2020).

3.3.3.4 Periodo de Difusión. Este periodo puede durar más de 2 semanas, en este tiempo la tasa de hidratación es muy baja debido a la gran cantidad de gel C-S-H formado. Como se puede observar en la Figura 4-e y la Figura 4-f, se forman otros compuestos hidratados como los monosulfatos.

3.4 Principales Productos Hidratados

Los principales productos formados por el proceso de hidratación del cemento son el gel de silicato de calcio hidratado (gel C-S-H) e hidróxido de calcio. La Figura 6, ilustra una fotografía donde se puede identificar el gel C-S-H y el hidróxido de calcio en una muestra de cemento hidratada. El gel C-S-H, es el componente de mayor cantidad dentro de los productos hidratados con alrededor de un 70%. Otro componente de mayor abundancia, es el hidróxido de calcio, con alrededor de un 20% (Hou, 2020).

Figura 6*Principales productos hidratados en el cemento Portland*

Nota. Imagen SEM-BSE de cemento curado durante 28 días a 22°C y 0,1Mpa. Tomado de (Kutchko et al., 2007, p.2).

El gel C-S-H es el principal contribuyente en las propiedades mecánicas del cemento Portland. Con respecto al hidróxido de calcio, se destaca el papel importante que cumple en la reactividad del cemento, frente a algún ataque químico proveniente de gases corrosivos como el CO₂, como hablaremos en el siguiente capítulo.

3.5 Propiedades Mecánicas del Cemento

La forma de determinar la resistencia del cemento frente a las diferentes cargas mecánicas y deformaciones es a partir del cálculo de sus propiedades mecánicas. El estudio de las propiedades del cemento es de gran importancia a la hora de conservar una buena integridad del pozo (Lavrov, 2016).

3.5.1 Modulo de Young (E)

También conocido como modulo elástico, se calcula a partir del gradiente de la curva de una gráfica de esfuerzo-deformación axial. La Figura 7-a, muestra una prueba de compresión

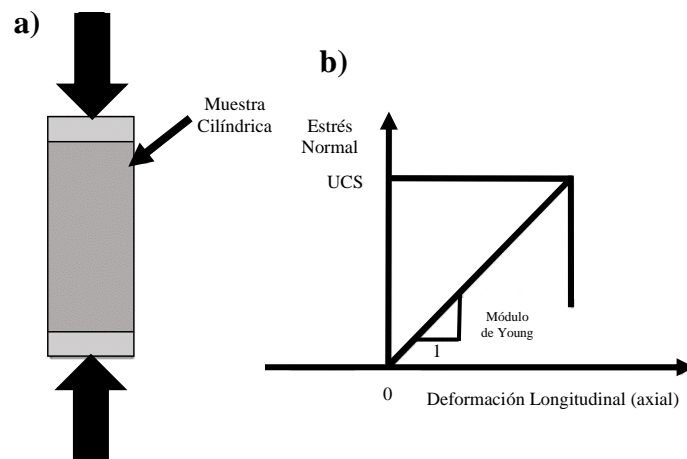
uniaxial y la Figura 7-b, el cálculo del módulo de Young a partir de la gráfica o también a partir de la siguiente ecuación:

$$E = \frac{\sigma_Y}{\epsilon_Y} \quad (3)$$

Donde, σ_Y : esfuerzo uniaxial; ϵ_Y : deformación uniaxial (Calderon, 2012).

Figura 7

Prueba de compresión uniaxial



Nota. a) Prueba de compresión uniaxial realizada a una muestra de cemento y b) Cálculo del módulo de Young. Tomado de (Lavrov, 2016, p.16).

3.5.2 Relación de Poisson (ν)

Al igual que el módulo de Young, la relación de Poisson se calcula a partir de una prueba de compresión uniaxial, se define como la relación entre la deformación lateral y la deformación longitudinal (Calderon, 2012). La siguiente ecuación presenta el cálculo de la relación de Poisson.

$$\nu = \frac{\epsilon_X}{\epsilon_Y} \quad (4)$$

Donde, ϵ_X : deformación lateral; ϵ_Y : deformación longitudinal (Calderon, 2012).

3.5.3 *Modulo Volumétrico (Bulk) (K)*

El módulo de elasticidad volumétrica, mide la resistencia del material a una compresión uniforme, definido como la relación entre el esfuerzo hidrostático y la deformación volumétrica (Calderon, 2012). La siguiente ecuación presenta el cálculo del K .

$$K = \frac{d_{\sigma}}{d_{\epsilon_v}} \quad (5)$$

Donde, d_{σ} :esfuerzo hidrostático; d_{ϵ_v} :deformación volumétrica (Calderon, 2012).

3.5.4 *Módulo de Shear o Módulo de Corte (G)*

El módulo de Shear es definido como la relación entre el esfuerzo de corte y la deformación de corte (Calderon, 2012). La siguiente ecuación presenta el cálculo del G .

$$G = \frac{\tau}{\gamma} \quad (6)$$

Donde τ es el esfuerzo de corte; γ es la deformación de corte.

4. Estudio de la Integridad del Cemento en Ambientes con CO₂

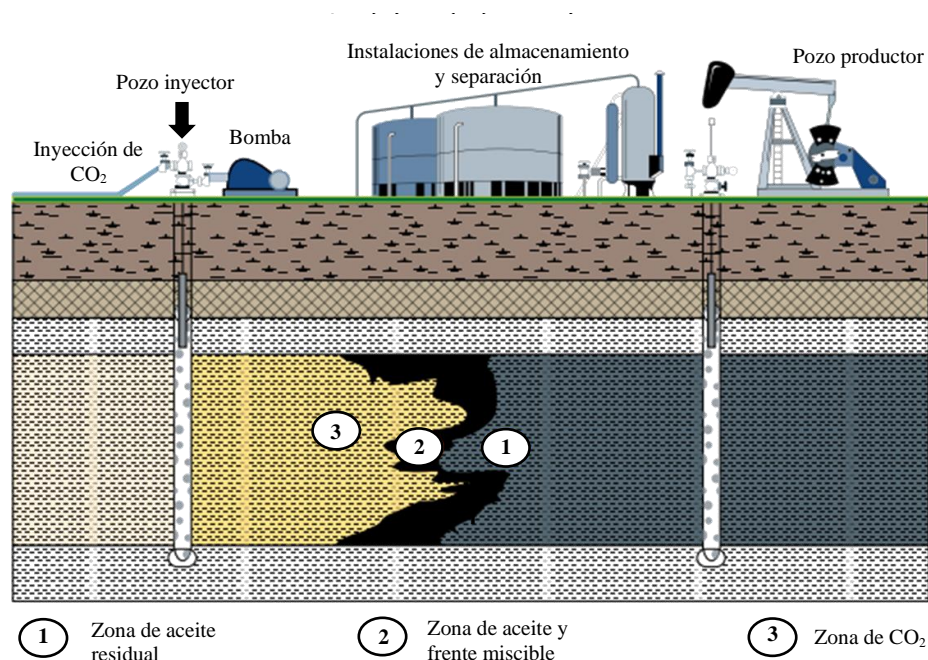
La utilización del CO₂ dentro de la industria petrolera se ha venido incrementando de manera significativa en los últimos años, como método de recuperación mejorada de petróleo (Métodos EOR), donde en algunos proyectos se ha obtenido éxito, posibilitando el incremento del volumen de reservas de crudo en los campos petroleros, los cuales ya se han aplicado otros métodos de recuperación primaria, prolongando la vida útil de un yacimiento.

4.1 Inyección de CO₂ en Formaciones Geológicas

El proceso de inyección de CO₂ consiste en inyectar a través de un pozo un determinado volumen de CO₂ al yacimiento como muestra la Figura 8, utilizando diferentes técnicas de inyección (inyección continua, inyección alternada con agua GAW, inyección cíclica Huff and Puff) (Santamaría, Christian. 2018), con el fin de lograr un aumento en el factor de recobro del campo y aumentar la producción de petróleo.

Figura 8

Inyección de CO₂ en un yacimiento como método de recobro mejorado



Nota. Tomado de (Santamaría, Christian. 2018, p.54).

Debido a las condiciones del yacimiento, la presión mínima de miscibilidad, las propiedades del crudo y del gas que se inyecta, estos métodos se han clasificado como procesos miscibles o como procesos inmiscibles. En la Figura 8 presenta un ejemplo de un esquema de inyección de CO₂ a partir del cual se crea un proceso de miscibilidad con el hidrocarburo, es decir,

se produce una sola fase entre el CO₂ y el crudo, donde se disminuye la viscosidad y consigo la tensión interfacial.

Algunas alternativas para dicho proceso de inyección, son los yacimientos salinos profundos, capas de carbón (no explotables) y yacimientos de aceite o gas hidrocarburo (Kutchko et al., 2007). Se han establecido algunos criterios de selección, como muestra la Tabla 2, para verificar si es favorable aplicar estos métodos en un determinado yacimiento.

Tabla 2

Criterio de selección de yacimiento para inyección de CO₂

Criterios de Selección	
Profundidad (ft)	<9.800 y >2.000
Temperatura (°C)	<250
Presión (psia)	>1.200 a 1.500
Permeabilidad (mD)	>1 a 5
Gravedad del aceite	>27 °API
Viscosidad (cp)	<10
Saturación de aceite residual después de la inyección de agua (%)	>20

Nota. Tomado de (Santamaría, Christian. 2018 p.58).

4.2 Efecto del CO₂ en el Cemento

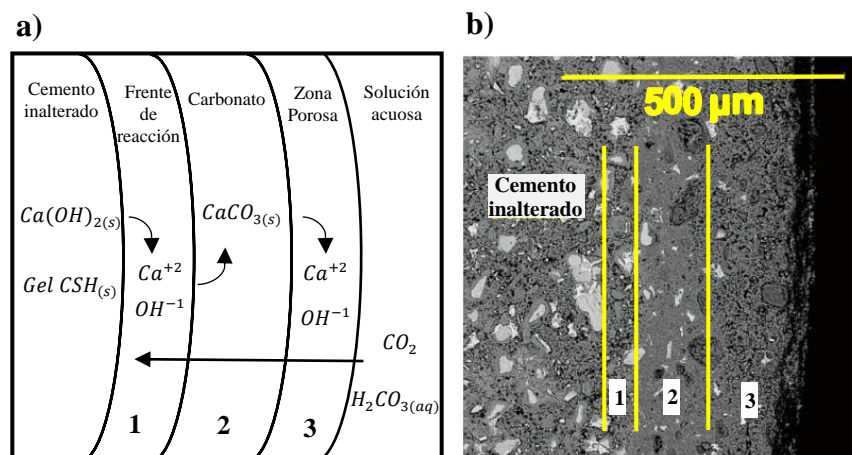
El cemento Portland utilizado en los procesos de cementación, es un material con alta dureza y resistencia. Aunque también se conoce que, a lo largo de la vida productiva de un pozo, está expuesto a múltiples condiciones y ambientes. En este caso, se hace énfasis en ambientes enriquecidos en CO₂, ya que la presencia de estos gases en las zonas aledañas al pozo ha traído diversos problemas mecánicos específicamente al cemento.

4.2.1 Procesos Reactivos entre el Cemento y el CO₂

El CO₂ produce un ambiente ácido y corrosivo, provocando una serie de reacciones químicas entre los fluidos ricos en CO₂ proveniente de la formación geológica y la matriz de cemento, llegando a ocasionar el proceso de degradación del cemento. Este proceso es de gran preocupación, ya que altera las propiedades mecánicas del cemento y en sí la integridad del pozo trayendo un impacto negativo en la viabilidad técnica y económica de las operaciones.

Figura 9

Procesos reactivos en el cemento provocado por el CO₂



Nota. Modificado de (Kutchko et al., 2007 p.3).

A partir de pruebas experimentales realizadas a muestras de cemento Portland, se ha logrado obtener una base de conocimiento ya que, de acuerdo con los resultados analizados, se identifican ciertos procesos o reacciones químicas participes en la reactividad del cemento frente al CO₂.

Generalmente, son 2 etapas principales que ocurren dentro del proceso de degradación. La primera es la carbonatación, en este proceso reaccionan varias fases del cemento con el CO₂, entre las cuales está el hidróxido de calcio (en mayor proporción) y el gel C-S-H produciendo carbonato de calcio (Connell et al., 2015). Cuando el CO₂ penetra las capas de cemento, ocurren estas

reacciones químicas, el pH dentro de las capas de cemento empieza a disminuir, el carbonato de calcio producido en la zona 1, es lixiviado y acumulado en los poros de la zona 2 como se muestra en la Figura 9, creando una zona con la más alta dureza debido a la disminución de la porosidad (Kutchko et al., 2007) y consiguiente de la permeabilidad de las zonas donde se produce, aumentando su resistencia.

A medida que transcurre el tiempo y el CO₂ sigue invadiendo más zonas, el carbonato formado se disuelve y el pH en la zona disminuye, dando paso al proceso de degradación del cemento. El gel C-S-H comienza a reaccionar de una manera acelerada con el ácido carbónico que invade. En esta etapa, ocurre un aumento de la porosidad y permeabilidad observado en la zona 3 de la Figura 9, produciendo la creación de canales o vías de fuga en la matriz de cemento.

Hay que tener en cuenta que la velocidad de reacción durante las etapas de carbonatación o degradación depende de las condiciones en el subsuelo, las propiedades del cemento y de la correcta implementación del proceso de cementación en el pozo.

4.3 Falla en el Cemento a Causa de la Presencia de CO₂

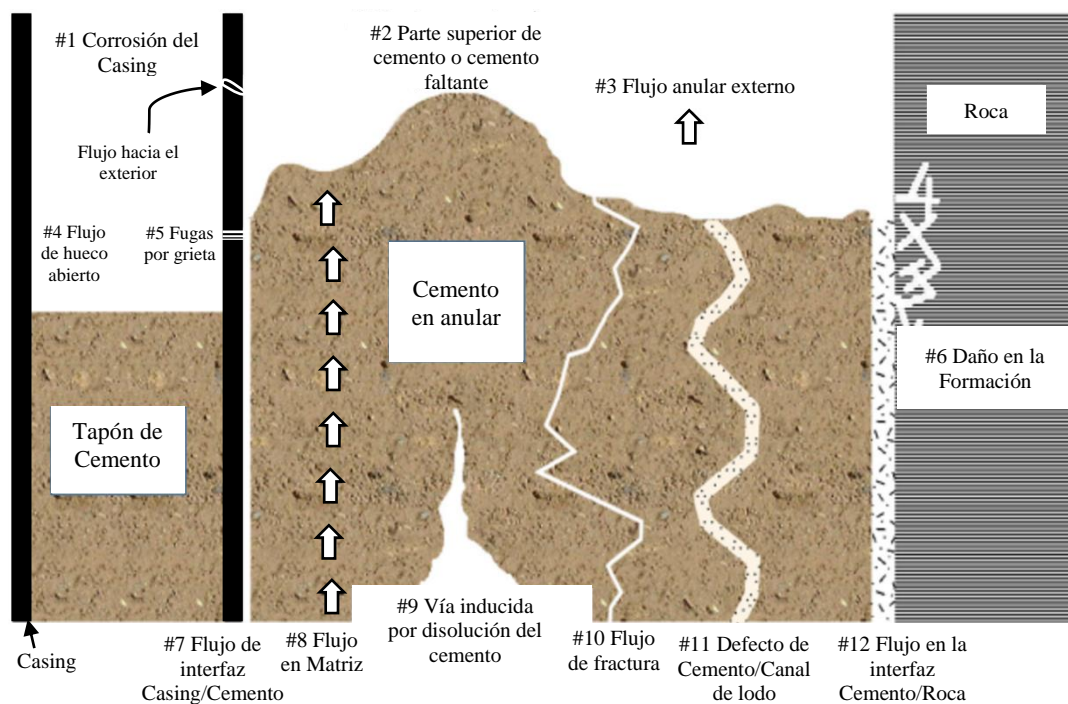
Las fallas en el cemento Portland utilizado en la cementación de pozos, son provocadas por múltiples factores los cuales están asociados a un diseño inadecuado del plan de cementación o por cambios en las condiciones del yacimiento que pueden dar lugar a una unión débil en las interfaces de cemento/casing y/o cemento/formación de roca (Ozyurtkan et al., 2012).

En este caso, se enfoca en la reactividad química del cemento que se encuentra en el anular o dentro del casing como tapón, debido al contacto de gases agresivos como el CO₂ en las zonas aledañas al pozo, producto de las reacciones de carbonatación y degradación, alterando sus propiedades fisicoquímicas.

En la Figura 10, se presentan las posibles fallas que puede estar expuesto el cemento en un ambiente enriquecido de CO₂. A medida que el cemento falla o es alterado a causa de la invasión de CO₂, se pueden generar consecuencias ya que el CO₂ puede invadir y provocar corrosión de las capas del cemento y de la tubería. Además, debido a las cargas cíclicas y térmicas durante la vida productiva del pozo, se puede producir un deterioro en la resistencia del material (Bai et al., 2016).

Figura 10

Posibles fallas del cemento en ambientes corrosivos



Nota. Modificado de (Carroll et al., 2016, p.2).

La formación de fracturas o micro anillos dentro del cemento permite la alteración de más zonas provocando la filtración del CO₂ a la superficie y/o acuíferos, llegando a producirse un aumento en la velocidad de degradación. Al final, todo este conjunto de fallas dentro de un pozo petrolero produce una pérdida considerable en la resistencia del cemento y la estabilidad mecánica

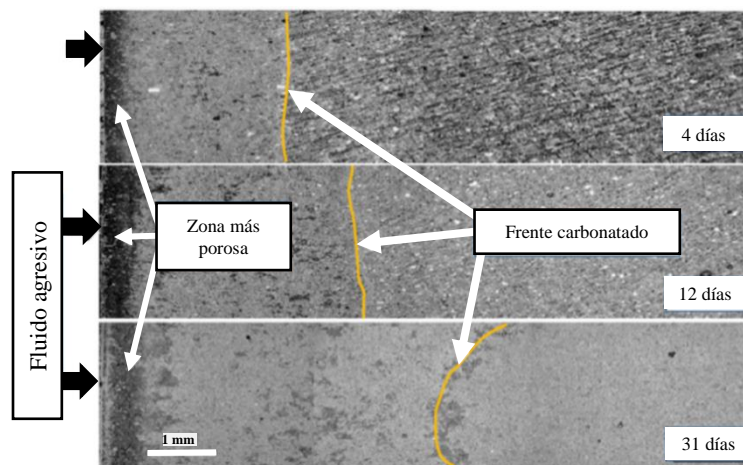
del pozo como tal. Al final, se han de formar canales en la unión del cemento con el revestimiento o la roca y a través de la matriz de cemento.

4.4 Evolución de la Dinámica de Reacción Cemento-CO₂

A través de diferentes pruebas experimentales, se ha identificado el avance de la dinámica de reacción a medida que un fluido rico en CO₂ penetra e invade las capas de cemento. En resumen, estas pruebas consisten a partir de una muestra de cemento Portland, se inyectan fluidos con un contenido determinado de CO₂ a condiciones de presión y temperatura inicialmente planteadas.

Figura 11

Avance del frente de carbonatación del CO₂



Nota. Tomado de (Garnier et al., 2010, p.12).

Por ejemplo, en la Figura 11, se puede identificar tres zonas diferentes productos de las reacciones con el CO₂, donde se observa los cambios en las propiedades del cemento, como el aumento de la porosidad inducido por el proceso de degradación. Además, se puede notar visualmente el avance del frente de carbonatación a medida que pasa el tiempo.

5. Modelado del Gel C-S-H con Dinámica Molecular

El estudio del comportamiento de los materiales que conforman el cemento Portland ha aumentado en los últimos años, debido a los múltiples avances que se han conseguido con la implementación de herramientas computacionales. El modelado del cemento proporciona una mejor comprensión de su microestructura y es una forma rentable a la hora de mejorar su rendimiento (Hou, 2020). En este caso, con el uso de técnicas de dinámica molecular, se realiza un modelo de simulación del componente principal del cemento Portland, el cual es el gel de hidrato de silicato de calcio (C-S-H), donde se obtienen resultados significativos con alto grado de profundización en los estudios a cerca del comportamiento de sus propiedades fisicoquímicas a nivel nanométrico.

El modelado de la estructura del gel C-S-H, es un tema de gran complejidad en dinámica molecular, debido a que su estructura no es ciertamente conocida. A partir de esto, la caracterización del modelo C-S-H es de gran importancia, ya que permite acercarnos a esa estructura real del gel C-S-H.

5.1 Minerales Análogos al Gel C-S-H

Para la obtención del modelo C-S-H, se han utilizado ciertos minerales de composición similar, como lo son la tobermorita y la jenita. Sin embargo, aunque las composiciones químicas son similares, existe diferencia en sus disposiciones atómicas, relación calcio/silicio (C/S), el número de iones OH⁻ y moléculas de agua (H₂O).

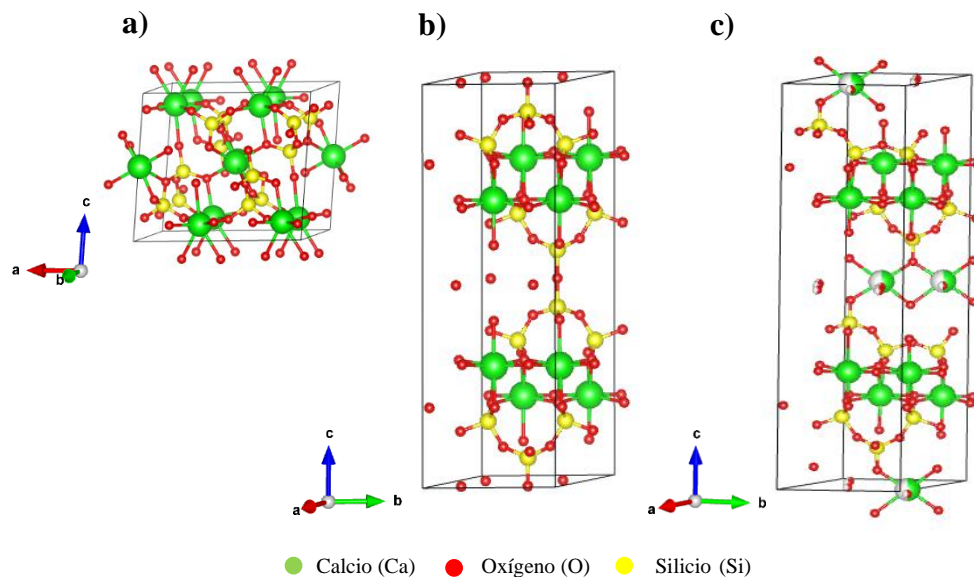
5.1.1 Tobermorita

La tobermorita es un mineral de silicato de calcio hidratado de origen natural. Hay tres tipos diferentes de tobermorita, que son de 9 Å, 11 Å y 14 Å como se ilustran en la Figura 12, los

cuales se refiere a los espaciamientos basales en la estructura de acuerdo con su grado de hidratación. La estructura de la tobermorita 11Å está relacionada con el gel C-S-H a bajas relaciones C/S, aunque otra estructura con más similitud es la tobermorita 14 Å, con la capacidad de contener más moléculas de agua en la zona interlaminar (Tavakoli et al., 2019). La tobermorita de 11 Å está constituida por capas, una capa central de calcio con cadenas de silicato intercaladas. La variación de la relación calcio/silicio (C/S) es producto de la inclusión de átomos de calcio en la zona interlaminar (Hou, 2020).

Figura 12

Estructura molecular de la tobermorita



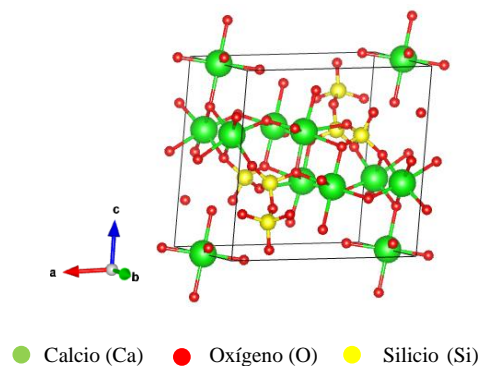
Nota. Estructura cristalina de a) Tobermorita 9 Å, b) Tobermorita 11 Å y c) Tobermorita 14 Å investigada por Merlino S, Bonaccorsi E, Armbruster T. Tomado de American Mineralogist Crystal Structure Database. Visualizado en VESTA (Visualization for Electronic and STructural Analysis).

5.1.2 Jenita

En la Figura 13, se muestra la estructura cristalina de la jenita. La estructura se caracteriza por tener cadenas de calcio octaédricos, conectadas entre sí formando una capa en zigzag, cadenas de silicatos tipo wollastonita y calcio octaédricos en posiciones especiales en los centros de inversión (Hou, 2020, p.22).

Figura 13

Estructura molecular de la jenita



Nota. Estructura cristalina de la Jenita investigada por Bonaccorsi E, Merlino S, Taylor HFW. Tomado de American Mineralogist Crystal Structure Database. Visualizado en VESTA (Visualization for Electronic and Structural Analysis).

5.2 Características Estructurales del Gel C-S-H

Entre las principales características estructurales del gel C-S-H esta su morfología, relación calcio/silicio (C/S), relación agua/silicio (W/S) y la densidad. Es de gran importancia la comprensión de cada una de estas características para el estudio de los materiales del cemento.

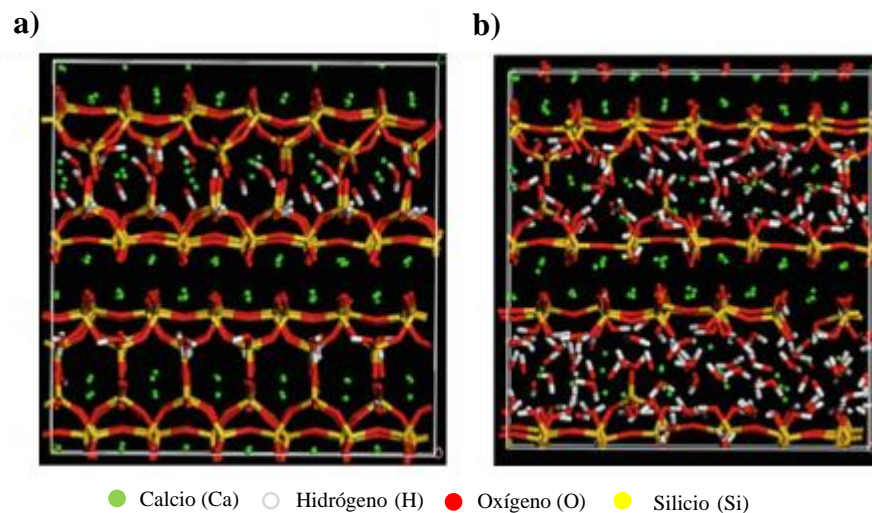
5.2.1 Morfología

La multiplicidad morfológica del gel C-S-H, está asociada a las diferentes relaciones calcio/silicio (C/S) y agua/silicio (W/S) que se pueden encontrar. Al final, las propiedades del cemento fraguado, dependen altamente de la estructura del gel C-S-H (Tavakoli et al., 2019). Una

forma de entender como es una estructura de gel C-S-H, se muestra en la Figura 14, donde se compara una estructura simulada de la tobermorita 11 Å y una muestra de la estructura del gel C-S-H.

Figura 14

Estructura molecular de la tobermorita 11Å y el gel C-S-H



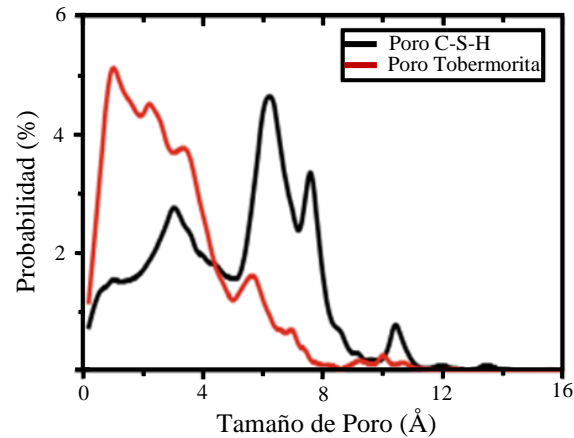
Nota. Estructura molecular de a) Tobermorita 11 Å y b) Gel C-S-H. Tomado de (Hou, 2020, p.61).

Estas estructuras se caracterizan por tener laminas, constituidas por enlaces Ca-O octaédricos, cadenas de silicatos, átomos de calcio interlaminar (Caw), moléculas de agua e iones hidroxilo entre las láminas de silicato (Hou, 2020). Además, se puede observar que la estructura del gel C-S-H se diferencia por ser amorfa en la región interlaminar, debido a tetraedros de silicato puente faltantes.

Otra característica morfológica importante de la estructura del gel C-S-H, es la porosidad. En la Figura 15 se muestra la distribución del tamaño de poro para la tobermorita y el gel C-S-H, donde se puede evidenciar que el tamaño de poro para el gel es mayor, con radios predominantes que oscila entre los 5 a 8 Å.

Figura 15

Distribución del tamaño de poro para tobermorita y el gel C-S-H



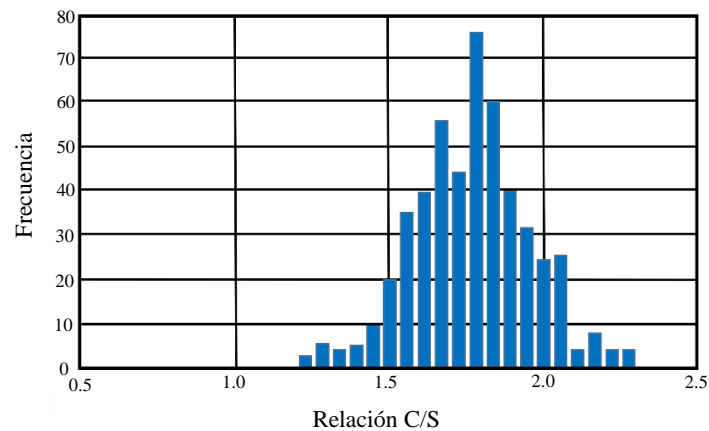
Nota. Tomado de (Hou, 2020, p.63).

5.2.2 Relación Calcio/Silicio (C/S)

La relación C/S, es un parámetro estequiométrico que se define como la relación molar del óxido de calcio (CaO) y el óxido de silicio (SiO₂) en la estructura molecular del gel C-S-H.

Figura 16

Histograma de frecuencia de relaciones C/S en el cemento Portland



Nota. Tomado de (Hou, 2020 p.12).

La Figura 16, muestra las frecuencias de relaciones C/S variando entre valores de 1,1 a 2,3 de acuerdo con las diferentes composiciones que puede presentar el cemento. Al observar la figura, se identifica que la relación C/S de valores entre 1.7 a 1.8 son las más abundantes entre las que se pueden encontrar (Hou, 2020).

5.2.3 Relación Agua/Silicio (W/S) y Densidad

La presencia de las moléculas de agua en el gel C-S-H, es un tema de gran importancia. El agua puede formar enlaces moleculares y atomísticos con las partículas del gel C-S-H, influyendo en los cambios en su estructura y propiedades (Tavakoli et al., 2019). La presencia de las moléculas de agua en la estructura del gel C-S-H puede ser de varias formas, ya sea dentro o cerca de la cadena de silicato o en la zona interlaminar, influyendo en el comportamiento de sus propiedades mecánicas.

A medida que se incorpora el agua a la estructura del gel C-S-H, la densidad de este empieza a sufrir cambios dependiendo del grado de hidratación. A mayor grado de hidratación, es mayor el número de moléculas de agua que penetren la estructura del gel encontrándose en los diferentes estados como los mencionados anteriormente, disminuyendo su densidad.

5.3 Simulación de Dinámica Molecular.

El uso de técnicas de simulación en dinámica molecular ha venido aumentando en los últimos años para el estudio del comportamiento y las propiedades fisicoquímicas de los diferentes materiales utilizados en la industria. Una gran ventaja que se obtiene en estos casos es que se puede realizar estudios predictivos a partir de sistemas de simulación previamente planteados. En simulación de dinámica molecular, se modelan las propiedades de las distintas moléculas, combinando métodos teóricos y técnicas computacionales (Hou, 2020). Para describir el

movimiento de las partículas, la dinámica molecular se basa en el concepto de la segunda ley de Newton, a partir de la siguiente ecuación:

$$\frac{d^2 x_i}{dt^2} = \frac{F_{xi}}{m_i} \quad (7)$$

Donde, F_{xi} : fuerza que actúa sobre las partículas debido a las interacciones, m_i : masa de las partículas, x_i : coordenadas de los átomos (Arar, 2016).

Inicialmente, a partir de cierta temperatura, se indica aleatoriamente un valor de velocidad a los átomos del sistema, que provoca el movimiento de estos a medida que transcurre el tiempo, implementando un determinado campo de fuerza. El potencial energético de acuerdo con las nuevas posiciones de los átomos se puede determinar a partir de la siguiente ecuación:

$$F_i = \frac{dE(r_i)}{dr_i(t)} = \nabla E(r_i) \quad (8)$$

Donde, E : potencial energético calculado, r_i : posición de los átomos (Arar, 2016).

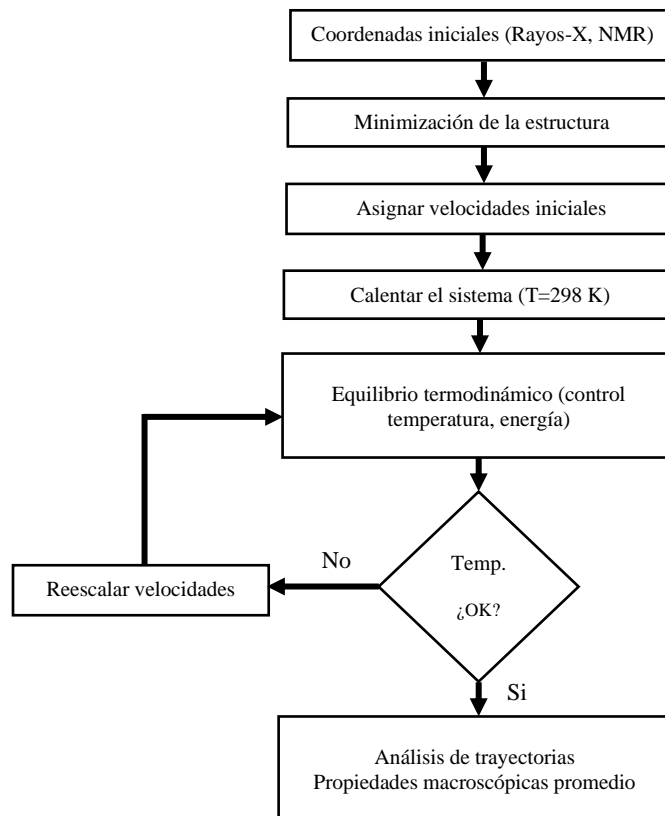
Al aplicarle una determinada velocidad al sistema de partículas, se producirá un desequilibrio termodinámico. A medida que transcurre el tiempo, se va calculando la fuerza, nuevas posiciones y velocidades de las partículas hasta llegar al equilibrio. Al final, se obtienen resultados de las trayectorias y propiedades promedio del sistema a partir de la siguiente expresión:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M A(P^N, r^N) \quad (9)$$

Donde, M : número de pasos de tiempo, P : momento de los átomos, N : número de átomos, r : posición del átomo (Arar, 2016). El diagrama de flujo del algoritmo de simulación en dinámica molecular se muestra en la Figura 17.

Figura 17

Algoritmo de simulación en dinámica molecular



Nota. Tomado de (Arar, 2016 p.49).

Como ilustra la Figura 17 en resumen inicialmente necesitamos las coordenadas iniciales del sistema o la topología del sistema, después una minimización de energía que simplemente lleva nuestro sistema a un punto de mínima energía. Posteriormente se asignan velocidades iniciales, se calculan las fuerzas teniendo en cuenta el algoritmo de Verlet para resolver el sistema de ecuaciones en la evolución temporal del sistema. Se aplica un termostato bajo un ensamble, se hace la parte de equilibrio la cual va a llevar el sistema a una temperatura y presión deseada. Al final, se realiza la parte de evolución que consiste en reescalar velocidades y continuar con la dinámica.

Cuando se realiza una dinámica molecular, se obtienen datos de energía potencial y cinética las cuales son necesarias para analizar la estabilidad energética del sistema. La energía potencial media U suele obtenerse al mismo tiempo que se realiza el cálculo de la fuerza y la energía cinética instantánea viene dada por la siguiente ecuación:

$$K(t) = \frac{1}{2} \sum_i m_i [v_i(t)]^2 \quad (10)$$

La temperatura está relacionada con la energía cinética mediante la siguiente expresión:

$$K = \frac{3}{2} N k_B T \quad (11)$$

Donde N : número de átomos en el sistema; k_B : constante de Boltzmann; T : temperatura. (Hou, 2020).

5.3.1 Campos de Fuerza

En dinámica molecular, un campo de fuerza es la implementación de ciertos parámetros y funciones matemáticas que describen la energía potencial de un conjunto de partículas dentro de un sistema de simulación (Sharma, 2019). Existen algunos campos de fuerzas que se utilizan para los materiales que componen el cemento, en este caso, se ha de utilizar el campo de fuerza ClayFF para el modelado del gel C-S-H. Para el modelado de las moléculas de CO₂, se ha de utilizar el campo de fuerza EPM-2.

5.3.1.1 Campo de Fuerza ClayFF. ClayFF es un campo de fuerza no enlazante, es decir que no tiene en cuenta las interacciones de enlace, ángulo y de los impropios, solamente tiene en cuenta las energías no enlazantes como las de Coulomb y electrostáticas. Se ha desarrollado para el estudio de sistemas que contengan silicato de calcio, aunque no tanto para sistemas de materiales

de cemento, adecuado para dinámicas moleculares de compuestos cristalinos hidratados (Hou, 2020).

El campo de fuerza ClayFF también tiene asociado el campo de fuerza SPC, el cual es un campo de fuerza enlazante para describir la dinámica molecular de las moléculas de agua, utilizando un modelo de carga puntual simple flexible. Por lo tanto, utiliza una función de potencial armónico para los enlaces O-H, mediante la siguiente expresión:

$$U_{ij}^{HB} = \frac{1}{2} K_b (r - r_0)^2 \quad (10)$$

Donde, K_b : constante de fuerza de estiramiento. Para la energía del ángulo de enlace de la molécula del agua, se utilizan un potencial de 3 cuerpos, mediante la siguiente expresión:

$$U_{ij}^{HA} = \frac{1}{2} K_a (\theta - \theta_0)^2 \quad (11)$$

Donde, θ_0 : ángulo óptimo entre los tres átomos, K_a : constante de fuerza de flexión (Hou, 2020).

La energía potencial total del sistema es la sumatoria de todas las iteraciones. La energía de iteración potencial total del sistema se calcula mediante la siguiente expresión:

$$U = \sum_{ij} \left\{ \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r} + 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} + \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \right\} \quad (12)$$

Donde, r_{ij} : distancia entre los átomos, q_i y q_j : cargas parciales, σ y ϵ : parámetros de Lennard-Jones, y ϵ_0 : permitividad dieléctrica del vacío. Utilizando reglas aritméticas se calcula la combinación de los parámetros de Lennard-Jones, como se muestra a continuación (Hou, 2020).

$$\sigma = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2} \quad (13)$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii} + \varepsilon_{jj}} \quad (14)$$

A continuación, en la Tabla 3 se presentan los parámetros del campo de fuerza ClayFF.

Tabla 3

Parámetros de no enlace para el campo de fuerza ClayFF

Especies	Símbolo	q (e)	ε_o $\left(\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}\right)$	σ_o (Å)
Hidrogeno del agua.	h*	0.4100	0.0	0.0
Hidrogeno del hidroxilo.	ho	0.4250	0.0	0.0
Oxigeno del agua.	o*	-0.8200	0.1554	3.5532
Oxigeno del hidroxilo.	oh	-0.9500	0.1554	3.5532
Oxigeno puente	ob	-1.0500	0.1554	3.5532
Oxigeno puente con sustitución octaédrica.	obos	-1.1808	0.1554	3.5532
Silicio tetraédrico.	st	2.1000	$1.8405 \cdot 10^{-6}$	3.7064
Calcio octaédrico.	cao	1.3600	$5.0298 \cdot 10^{-6}$	6.2484

Nota. Tomado de (Cygan et al., 2004, p.5).

La Tabla 4 muestra los parámetros de enlace utilizado para las moléculas del agua, al implementar el campo de fuerza ClayFF.

Tabla 4

Parámetros de enlace para el campo de fuerza ClayFF

Especies i	Especies j	k_1 $\left(\frac{\text{kcal}}{\text{mol} \cdot \text{Å}^2}\right)$	r_o (Å)
o*	h*	554.1349	1.000
Oh	ho	554.1349	1.000

Nota. Tomado de (Cygan et al., 2004, p.5).

Por último, la Tabla 5 presenta los parámetros de ángulo de enlace para las moléculas de agua.

Tabla 5*Parámetros de ángulo de enlace para el campo de fuerza ClayFF*

Especies i	Especies j	Especies k	$k_2 \left(\frac{\text{kcal}}{\text{mol} * \text{rad}^2} \right)$	θ_0 (ángulo)
h*	o*	h*	45.7696	109.47

Nota. Tomado de (Cygan et al., 2004, p.5).

5.3.1.2 Campo de Fuerza EPM-2. El campo de fuerza EPM-2, es un modelo físico elemental utilizado para el desarrollo de modelos de moléculas como el CO₂, donde consiste en la implementación de iteraciones de Lennard Jones y cargas puntuales para cada átomo, manejando sistemas con enlaces rígidos o flexibles (Fuentes-Azcatl & Domínguez, 2019).

La Tabla 6 muestra los parámetros para el campo de fuerza EPM-2. Estos tipos de campo de fuerza se han utilizado para describir algunas propiedades termodinámicas del CO₂ teniendo buenos resultados al ser comparados con pruebas experimentales.

Tabla 6*Parámetros del campo de fuerza EPM-2 para el CO₂*

Parámetros del Campo EPM-2	
d_{oc} (Å)	1.149
$k_\theta \left(\frac{\text{kcal}}{\text{mol} * \text{rad}^2} \right)$	295.411
θ_{oco} (ángulo)	180°
$\epsilon_{o-o} \left(\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right)$	0.15997
σ_{o-o} (Å)	3.033
$\epsilon_{c-c} \left(\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right)$	0.05589
σ_{c-c} (Å)	2.757
q_o (e)	-0.3256
q_c (e)	0.6512

Nota. Tomado de (Fuentes-Azcatl & Domínguez, 2019, p.4).

5.3.2 Desplazamiento Cuadrático Medio

El desplazamiento cuadrático medio (MSD), es una medida que determina el movimiento de una partícula dentro de un sistema en un cierto tiempo, promediando cada una de las trayectorias de estas partículas. El MSD se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$MSD(t) = \langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle \quad (15)$$

Donde, $r_i(t)$: posición del átomo i en el tiempo t , $r_i(0)$: posición original del átomo i . (Hou, 2020). Al final, se puede estimar cuanto se mueven respecto a sus posiciones iniciales, llegando así a estimar el coeficiente de autodifusión en el sistema de simulación derivado de las curvas MSD a partir de la siguiente ecuación:

$$2D * t = \frac{1}{3} \langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle \quad (16)$$

5.3.3 Propiedades Elásticas a Partir de Técnicas de Simulación en Dinámica Molecular

Una manera de evaluar las diferentes estructuras que conforman el cemento por medio del uso de técnicas de simulación en dinámica molecular es a partir de sus propiedades mecánicas. El proceso consiste en producir una deformación reversible al sistema de simulación, con el objetivo de calcular los diferentes módulos elásticos del material. Utilizando la ley de Hooke, se calcula la relación estrés/deformación, como se muestra en la siguiente expresión:

$$\sigma_i = \sum_{j=0}^6 C_{ij} \varepsilon_j \quad (17)$$

Donde C_{ij} : constantes elásticas, ε_j : deformación (Arar, 2016). Las constantes elásticas (C_{ij}) son calculadas a partir de la segunda derivada de la densidad de energía (energía/volumen) con respecto a los componentes de deformación reticular (Hou, 2020).

$$C_{ij} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j} \right) \quad (18)$$

Donde, $\varepsilon_i, \varepsilon_j$: componentes de deformación de la red, U : energía potencial, V : volumen de la celda de simulación. Al final se obtiene una matriz de deformaciones 6*6 como se muestra a continuación:

$$C_{ij} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{bmatrix} \quad (19)$$

La matriz de cumplimiento elástico S , se obtiene al encontrar la matriz inversa (Hou, 2020). El cálculo de los módulos de Bulk (K), módulos de Shear (G) y el módulo de Young (E), se realiza a partir de las siguientes ecuaciones:

$$K_{voight} = \frac{1}{9} (C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})) \quad (20)$$

$$K_{Reuss} = (S_{11} + S_{22} + S_{33} + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23}))^{-1} \quad (21)$$

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

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

Con los valores de K y G , se calcula la relación de Poisson (ν) y el módulo de Young.

$$\nu = \frac{3K - 2G}{6K + 2G} \quad (24)$$

$$E = 2G(1 + \nu) \quad (25)$$

6. Metodología de Investigación

La metodología del presente proyecto de grado se divide en 2 partes; la primera parte consiste en la construcción del modelo de simulación del gel C-S-H, que es el principal compuesto del cemento Portland. Este modelo pasa por un proceso de validación y análisis, para obtener resultados significativos de las propiedades del cemento real. La segunda parte, consiste en construir un sistema en el cual el dióxido de carbono esté presente en el modelo inicial. Por último, realizar el respectivo análisis del comportamiento de estos sistemas y así presentar los resultados arrojados de las pruebas realizadas. Cada uno de estos modelos, se simulan siguiendo una secuencia de pasos utilizando técnicas de simulación en dinámica molecular apoyándose en lo reportado por parte de la literatura, comparando los resultados con los datos presentados en pruebas experimentales de estudios anteriores.

Para realizar los respectivos cálculos con los modelos mencionados, se ha de manejar el simulador de dinámica molecular LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) (Simulator, M. M. P. 2012), donde para el gel C-S-H se manejan diferentes relaciones W/S, para un completo análisis y validación de resultados. En el caso del estudio de los modelos C-S-H/CO₂, se escogieron relaciones de CO₂/S altas de 1.5, 2.0 y 2.5 con el fin de evaluar su efecto en las propiedades mecánicas.

6.1 Construcción del Modelo de Gel C-S-H

Como se ha presentado en capítulos anteriores, la estructura molecular del gel de silicato de calcio hidratado (C-S-H), tiene una alta similitud a estructuras moleculares de minerales como la Tobermorita, sin embargo, estas estructuras no son completamente iguales. Estudios de

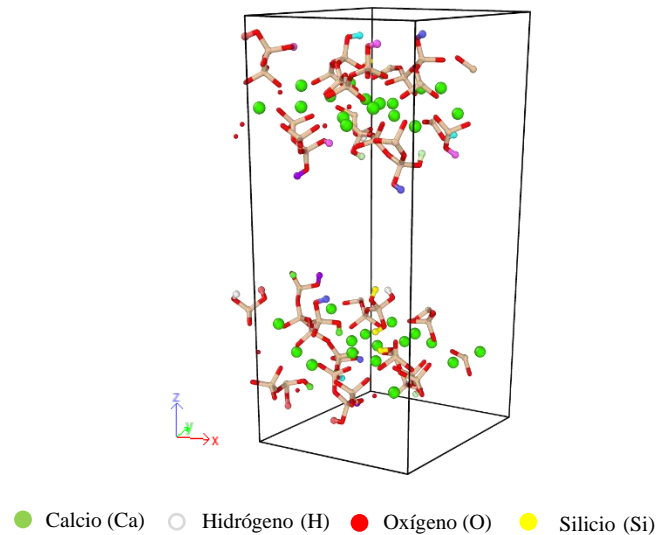
resonancia magnética RMN de silicio han demostrado la existencia de factores Q₂ y Q₃ que están asociados a los tetraedros que están coordinados con 1 y 2 tetraedros.

Es muy importante en la construcción de los modelos la determinación de la relación Calcio/Silicio (C/S) y Agua/Silicio (W/S), debido a su influencia que tiene en las propiedades mecánicas de la estructura. Como se ha observado en el histograma de frecuencias de las distintas relaciones C/S que componen el cemento Portland, la relación que más peso tiene es la de 1.8, la cual se ha establecido para los modelos. Con respecto a la relación W/S, se han establecido 3 valores distintos que son 1.8 2.0 y 2.2 donde estas relaciones están asociadas a los niveles de hidratación del cemento.

Inicialmente, se parte de la estructura de la Tobermorita 14 Å. Esta estructura se caracteriza por tener cadenas de silicios tetraédricos coordinados con calcio octaédricos. El hecho de que sea un material análogo no significa que represente completamente lo que es el gel C-S-H, por lo cual se tiene que hacer ciertas modificaciones en la estructura para convertirla en una más representativa. Para poder llegar a la estructura del gel C-S-H y tener en cuenta los datos experimentales, se eliminaron los calcio que están en la lámina y algunas moléculas de agua. Posteriormente, con el fin de poder llegar a los parámetros Q₂ y Q₃ que reportan experimentalmente las pruebas de RMN, se comienza a eliminar aleatoriamente átomos de silicio con el fin de poder cambiar las longitudes de las cadenas de silicio, obteniendo estructuras como se ve en la Figura 18, con cadenas de silicio de 3 y de 4.

Figura 18

Estructura cristalina de la tobermorita 14 Å modificada



Nota. Estructura cristalina de la tobermorita 14 Å. Visualizado en OVITO (Open Visualization Tool).

Al eliminar los silicios quedan oxígenos desapareados. Con el fin de compensar este déficit, se agregan hidrógenos teniendo en cuenta los silicios que se eliminaron. Se realizó un clip en la estructura en el plano 0 0 1 con el fin de incrementar el espacio interlaminar a 10 Å. Posteriormente a esto, se comienzan a agregar los átomos de calcio en los espacios vacíos de la estructura para poder llegar a la relación C/S.

Debido a la agregación de los átomos de calcio, la carga neta de la estructura no es estable. Por lo tanto, se ha de agregar iones hidroxilo en zona media para estabilizar dicha carga. Por último, se agregan un número determinado de moléculas de agua con el fin de llegar a la relación W/S.

Al final se obtiene la estructura como se muestra en la Figura 19, de relación C/S: 1.8 y relaciones W/S: 1.8, 2.0 y 2.2. Esta estructura se caracteriza por ser de tipo sándwich, donde se

puede encontrar 2 láminas complejas constituidas por cadenas de silicio coordinadas calcio octaédricos y una zona interlaminar que contiene las moléculas de agua, hidroxilos y iones de calcio.

La Tabla 7 muestra los principales parámetros estructurales del gel C-S-H, donde se presentan los diferentes valores de moléculas de agua para alcanzar las respectivas relaciones W/S.

Tabla 7

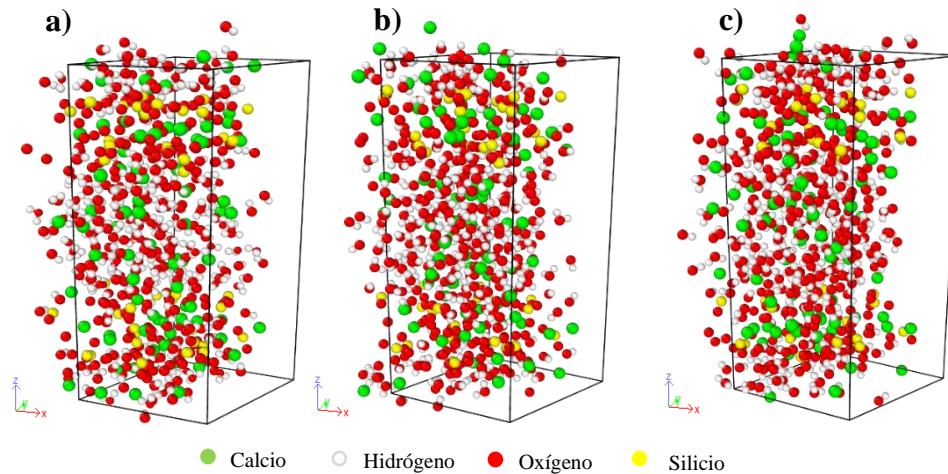
Parámetros estructurales del gel C-S-H

Parámetro	Descripción
Tipo de átomos	Ob, Obos, Si, Ca, Oh, Hh, Caw, Ohw, Hhw, Ow, Hw
Número de átomos	922 / 949 / 976
Tipo de enlaces	2 (Oh-Hh) (Ow-Hw)
Número de enlaces	386 / 404 / 422
Número de ángulos	81 / 90 / 99
Carga neta	0.191
Relación C/S	1.8
Relación W/S	1.8 / 2.0 / 2.2

Nota. Ob: Oxígeno puente, Obos: Oxígeno puente con sustitución octaédrica, Si: Silicio, Ca: Calcio, Oh: Oxígeno del hidroxilo, Hh: Hidrógeno del hidroxilo, Caw: Calcio interlaminar, Ohw: Oxígeno del hidroxilo adicionado de agua, Hhw: Hidrógeno de hidroxilo adicionado de agua, Ow: oxígeno del agua, Hw: hidrógeno del agua.

Figura 19

Celda unitaria del gel C-S-H relación C/S:1.8

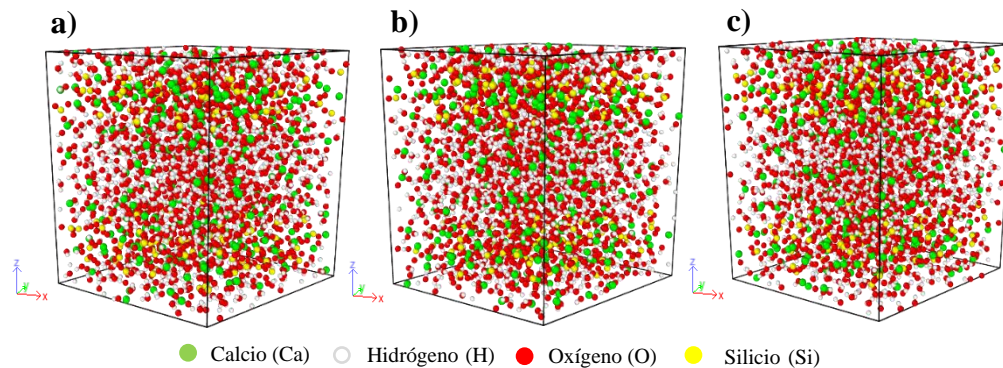


Nota. Celda unitaria del gel C-S-H relación W/S de a) 1.8, b) 2.0 y c) 2.2. Visualizado en OVITO (Open Visualization Tool).

Con el fin de tener una muestra representativa del modelo de simulación, la celda unitaria se duplica 2/2/1 (2 veces en el eje x, 2 veces en el eje y, 1 vez en el eje z), utilizando el software LAMMPS como muestra la Figura 20.

Figura 20

Estructura replicada del gel C-S-H relación C/S:1.8



Nota. Estructura replicada del gel C-S-H relación W/S de a)1.8, b)2.0 y c)2.2. Visualizado en OVITO (Open Visualization Tool).

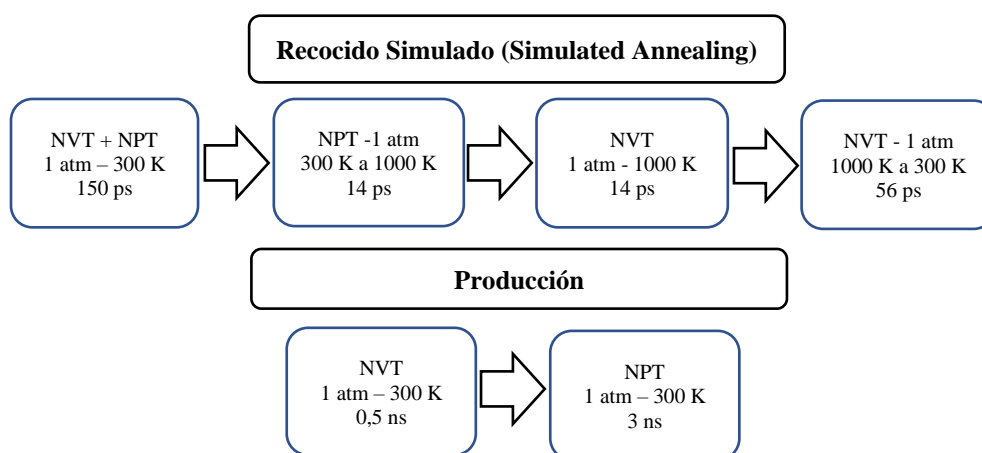
6.2 Detalles de la simulación

Después de preparar la estructura, se hace una preparación del sistema con simulación de dinámica molecular, con el fin de reordenar las especies químicas dentro de la estructura sin alterar notoriamente las cadenas de silicio, fue implementado el método de recocido simulado (Simulated Annealing) como se muestra en la Figura 21.

Este método consiste en un calentamiento abrupto de la estructura, desde una temperatura de 300 K a 1000 K de manera rápida a 14 ps, seguido de una etapa de equilibrio durante 14 ps para estabilizar la estructura y posteriormente una etapa de enfriamiento durante 4 veces el tiempo de calentamiento, todo ello utilizando el campo de fuerza ClayFF, empleando técnicas de simulación en dinámica molecular. Posterior a esto, se realiza la etapa de producción donde se observa cómo evoluciona el sistema y se calculan propiedades mecánicas. El apéndice A muestra los scripts utilizados en LAMMPS para realizar la respectiva dinámica molecular del modelo de gel C-S-H.

Figura 21

Proceso de simulación en LAMMPS para el modelo gel C-S-H



6.3 Inclusión del CO₂ al Modelo de Gel C-S-H

Para el estudio del efecto del dióxido de carbono en el cemento utilizando técnicas de simulación de dinámica molecular, se parte de construir un nuevo sistema utilizando las estructuras previamente validadas del gel C-S-H obtenidas en la primera parte de este proyecto de investigación. Como primer paso para la construcción del nuevo sistema, se construye la molécula del CO₂, que es una molécula lineal con un átomo de carbono en el centro y 2 átomos de oxígeno a cada lado formando un ángulo de enlace de 180°. Posteriormente, estas moléculas de CO₂ se agregan a la estructura del gel C-S-H en todo el espacio libre dentro de la estructura, es decir en las porosidades del gel, utilizando el método de Bias Monte Carlo (BMC).

Tabla 8

Relaciones CO₂/S en el gel C-S-H

Relación C/S	Relación W/S	Relación CO ₂ /S
1.8	1.8 / 2.0 / 2.2	1.5 / 2.0 / 2.5

Nota. Relaciones de CO₂/S planteadas para cada uno de los modelos de gel C-S-H.

Para realizar un correcto análisis de resultados, se utilizan 3 relaciones de CO₂/S como se presenta en la Tabla 8, así determinando la cantidad de moléculas del gas a manejar y su efecto dentro de los resultados finales.

Al igual que con el gel C-S-H, a cada uno de los modelos construidos con las diferentes relaciones de CO₂, se calculan las curvas de desplazamiento cuadrático medio (MSD), de las moléculas del CO₂ presentes en las porosidades, para posteriormente calcular su respectivo coeficiente de difusión. Además, para obtener una correcta evaluación de los resultados con estos modelos, se calcula nuevamente las propiedades mecánicas de las estructuras finales y se comparan con las propiedades del gel C-S-H inicial.

6.4 Detalles de Simulación del Modelo C-S-H/CO₂

Para llegar a la relación CO₂/S: 1.5 se manejan un total de 270 moléculas de CO₂, para la relación CO₂/S: 2.0 un total de 360 moléculas y para la relación CO₂/S de 2.5 se maneja un total de 450 moléculas de CO₂. Una vez agregadas las moléculas de CO₂ al gel C-S-H, se procede a realizar la respectiva simulación de dinámica molecular. Esta nueva simulación integra 2 sistemas diferentes; por un lado, el gel C-S-H final y por el otro el CO₂. Cada uno de los sistemas tiene implementado los respectivos campos de fuerza (ClayFF y EPM-2). En este caso, se ha de implementar una sola etapa de producción NVT manteniendo una temperatura de 300 K y presión de 1 atm, por un tiempo de 500.000 ps o 0,5 ns, todo esto utilizando el software LAMMPS. Se decidió manejar esta condición de temperatura ambiente de 300 K para este modelo, con el propósito de observar el comportamiento de las propiedades mecánicas a esta temperatura.

El apéndice B muestra los scripts utilizados en LAMMPS para realizar la respectiva dinámica molecular del modelo C-S-H/CO₂.

7. Análisis de Resultados

7.1 Modelo de Gel C-S-H

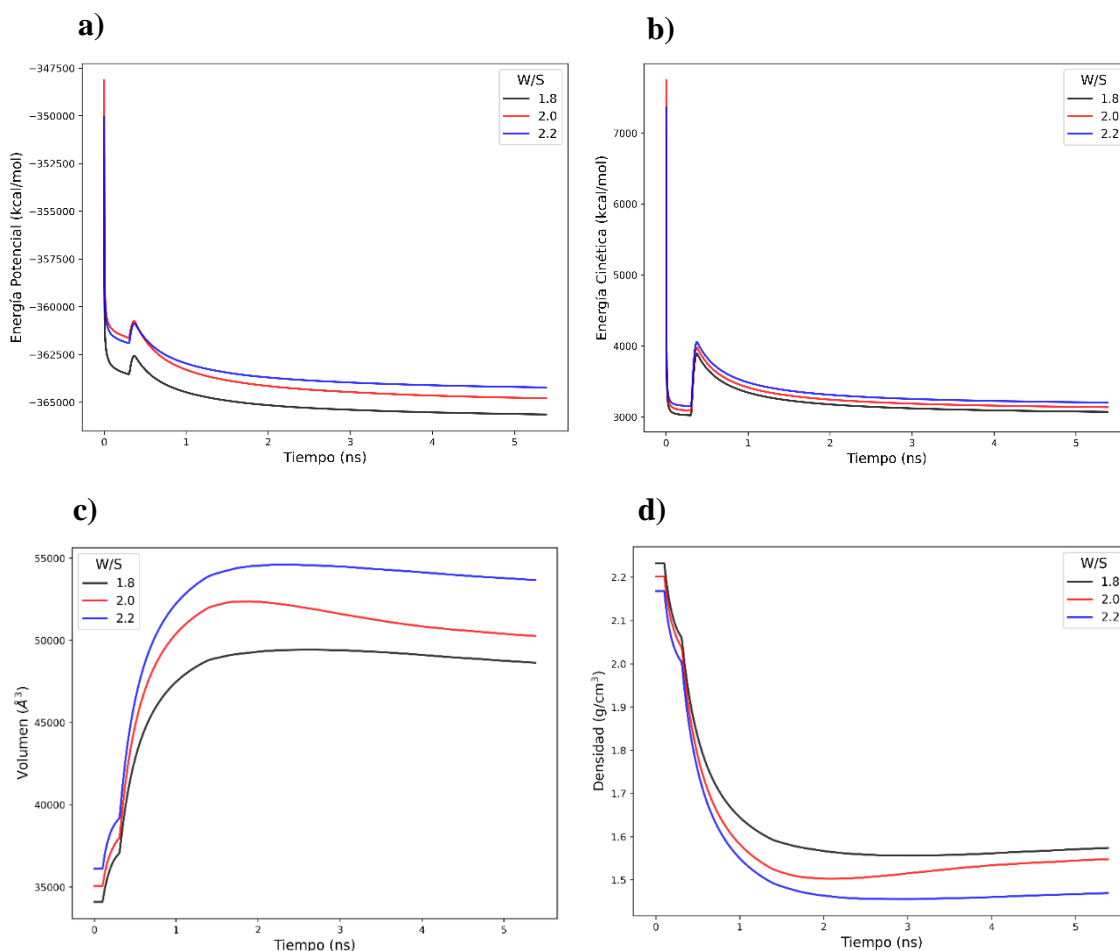
A partir de las pruebas realizadas de simulación en dinámica molecular, este proyecto de investigación busca evaluar las propiedades mecánicas, la porosidad del gel C-S-H y el comportamiento del desplazamiento cuadrático medio (MSD) de las moléculas de la zona interlaminar, con los parámetros estructurales de relación C/S y relaciones W/S, inicialmente planteados.

7.1.1 Estabilidad del Modelo

Se obtuvieron datos de energía potencial, energía cinética, volumen y densidad del modelo simulado del gel C-S-H de relación C/S 1.8 y relaciones W/S 1.8, 2.0 y 2.2. Al observar el comportamiento de la energía potencial y energía cinética como se presenta en la Figura 22-a y la Figura 22-b respectivamente, se evidencia una tendencia similar.

Figura 22

Estabilidad del modelo de gel C-S-H



Nota. Evolución temporal de a) Energía potencial, b) Energía cinética, c) Volumen y d) Densidad, de los modelos de gel C-S-H con relaciones W/S:1.8, 2.0 y 2.2.

La energía potencial está relacionada con el número de iteraciones entre los átomos y la energía cinética, está relacionada con la masa del sistema. Por ende, al aumentar las relaciones W/S en las estructuras del gel C-S-H, tanto la energía potencial como cinética aumentan, debido al mayor número de moléculas de agua presentes. Sin embargo, también se observa algo de recalcar ya que inicialmente la energía disminuye debido al primer proceso de equilibrio. Posteriormente observamos un pequeño pico relacionado directamente al proceso de recocido simulado donde se aumenta la temperatura, pero posteriormente las energías se estabilizan. Este mismo comportamiento se observa en la energía cinética.

En el caso del volumen de los modelos, como se muestra en la Figura 22-c, se evidencia un aumento a medida que la relación W/S es mayor, aumentando en las primeras etapas de la simulación y posteriormente se estabiliza. La densidad del sistema se comporta inversamente, como se muestra en la Figura 22-d, donde al aumentar el volumen del sistema, su densidad disminuye y se estabiliza en las etapas finales. Al final de la simulación, se puede estimar las densidades para cada uno de los modelos del gel C-S-H, como se presenta en la Tabla 9.

Tabla 9

Densidades del modelo de gel C-S-H

Relación C/S	Relación W/S	Densidad (g/cm ³)
	1.8	1.57
1.8	2.0	1.55
	2.2	1.47

Nota. Resultados de densidades del Gel C-S-H obtenidas con LAMMPS.

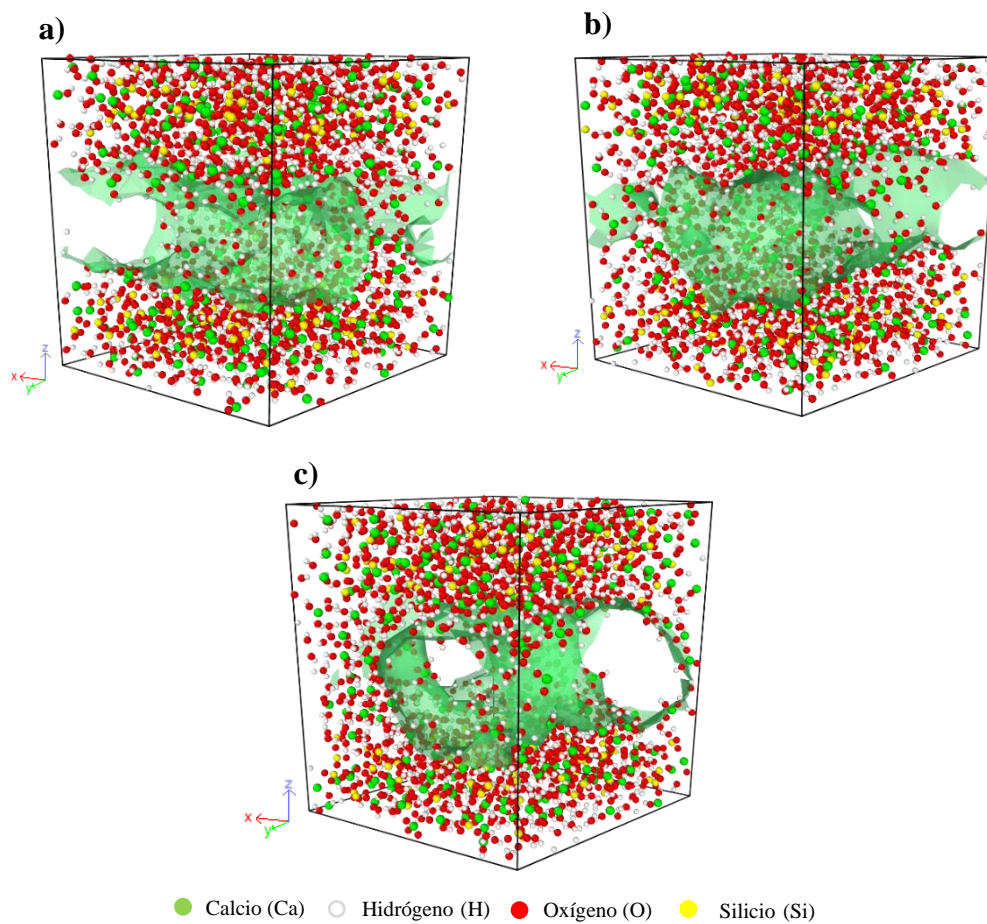
El valor experimental de densidad del gel C-S-H se encuentra entre 1.6 y 2.1 g/cm³, con esto corroboramos que las densidades de nuestros sistemas están cerca del rango de los valores obtenidos por simulación.

7.1.2 Dinámica Molecular (Simulated Annealing) – Estructura Final.

Después de haber realizado las pruebas de dinámica molecular, se obtuvieron resultados de las estructuras finales de los modelos de gel C-S-H. El apéndice C, D y E muestra las estructuras tomadas durante el proceso de Simulated Annealing para el modelo de gel C-S-H de relación C/S:1.8 y relaciones W/S:1.8, 2.0 y 2.2.

Figura 23

Estructuras finales del gel C-S-H obtenidas con dinámica molecular



Nota. Estructuras finales del modelo de gel C-S-H relación C/S:1.8 y relaciones W/S de a) 1.8, b) 2.0 y c) 2.2. Visualizado en OVITO (Open Visualization Tool).

En estas figuras tomadas a cada 100 K de temperatura, muestra la evolución temporal del tamaño de los poros de las estructuras, de acuerdo con su grado de hidratación. Se observa los cambios en la estructura a diferentes temperaturas, comenzando por la etapa de calentamiento (300 a 1000 K), donde se empiezan a formar pequeños poros. Posteriormente, en la etapa de enfriamiento (1000 a 300 K), se evidencia en la estructura un aumento más notorio del volumen poroso. Al final de la etapa de producción a 300 K, se obtienen las estructuras finales de cada uno de los modelos como se muestra en la Figura 23.

Al observar estas figuras, podemos identificar las cadenas de silicato arriba y abajo de la estructura, en la zona intermedia se nota un grado de desorden de las moléculas donde se forman pequeños clústeres durante la dinámica molecular, produciendo la formación de los poros, los cuales con la ayuda del software OVITO (Open Visualization Tool), se resaltan con una capa de color verde para una mejor visualización. Al final, al obtener las estructuras finales del gel C-S-H, se calculó la porosidad final teniendo en cuenta el volumen del espacio vacío para las tres relaciones W/S, los cuales se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10

Resultados de porosidad del modelo de gel C-S-H

Modelo de Gel C-S-H	Volumen de Poro (Å³)	Porosidad (%)
C/S:1.8 – W/S:1.8	8148.45	17.56
C/S:1.8 – W/S:2.0	8432.19	17.24
C/S:1.8 – W/S:2.2	12087.7	23.36

Nota. Resultados de porosidades de las estructuras del gel C-S-H con las 3 relaciones W/S.

Al analizar estos resultados de estructura final y la porosidad, encontramos una ligera disminución de porosidad para el modelo de relación W/S: 2.0. Para la relación W/S: 2.2, se

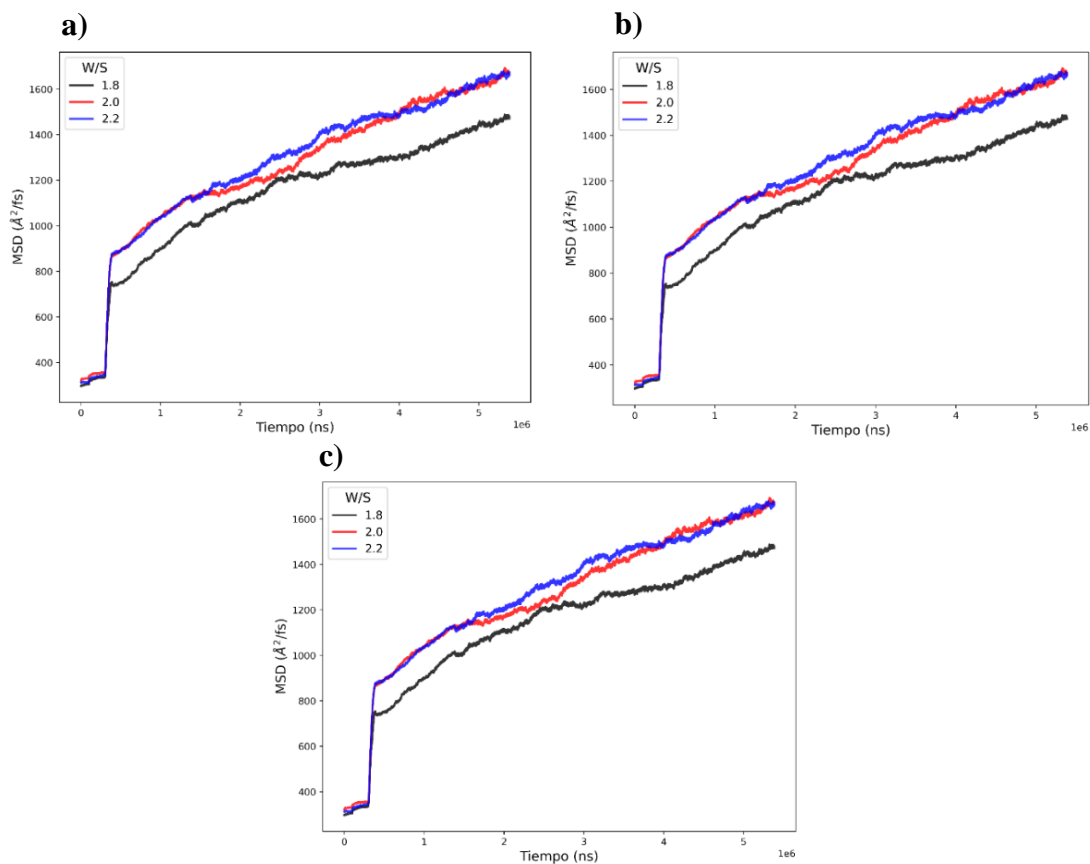
evidencia un aumento de la porosidad en la estructura del gel C-S-H. Al final, se recalca la tendencia de aumento de la porosidad a medida que aumenta la relación W/S.

7.1.3 Desplazamiento Cuadrático Medio (MSD)

Con el fin de visualizar el comportamiento estructural del modelo a través de la simulación, se grafican los datos arrojados del MSD calculados con LAMMPS para las moléculas de agua, los iones hidroxilos y los iones de calcio, las cuales son las moléculas que se encuentran en la zona interlaminar que contribuyen a la formación del poro.

Figura 24

Perfiles del MSD para las moléculas de la zona interlaminar del gel C-S-H



Nota. Perfiles del MSD de las moléculas de a) Calcio b) Iones hidroxilo y c) Agua, calculados con LAMMPS.

Como se muestra en la Figura 24, estos patrones son prácticamente iguales para todas las moléculas, el cual se observa un aumento dramático en las primeras etapas de simulación, donde se produce el calentamiento abrupto del sistema. Posteriormente se observa, un aumento más constante, logrando identificar como es la difusión de las moléculas en la etapa de producción. Se realiza una regresión lineal de las curvas de MSD, para conocer el coeficiente de difusión (D) de las diferentes moléculas, para las 3 relaciones de agua del gel C-S-H. Al final, se obtiene los siguientes resultados presentados en la Tabla 11.

Tabla 11

Coefficiente de difusión de las moléculas de la zona interlaminar del gel C-S-H

Modelo Gel C-S-H C/S: 1.8	Coefficiente Difusión; D ($\frac{m^2}{s}$)
W/S: 1.8	1.75*10 ⁻¹⁰
W/S: 2.0	2.52*10 ⁻¹⁰
W/S: 2.2	2.32*10 ⁻¹⁰

Nota. Resultados de coeficiente de difusión de las moléculas de la zona interlaminar en los modelos de gel C-S-H con las 3 relaciones W/S.

Con base a estos datos de difusividad, se nota una tendencia de aumento de los coeficientes a medida que la relación W/S aumenta debido al mayor grado de hidratación, donde las moléculas de agua se difunden en la zona interlaminar de la estructura gel C-S-H.

7.1.4 Propiedades Mecánicas del Gel C-S-H

El principal factor por analizar realizando la validación del modelo de gel C-S-H, son sus propiedades mecánicas. Se están calculando 6 propiedades mecánicas las cuales son: módulo de Bulck Voigt y Reuss, módulo de Shear Voigt y Reuss, relación de Poisson y el módulo de Young. A continuación, en la Tabla 12, se muestran los resultados obtenidos empleando el software LAMMPS.

Tabla 12

Propiedades mecánicas del gel C-S-H calculadas con LAMMPS

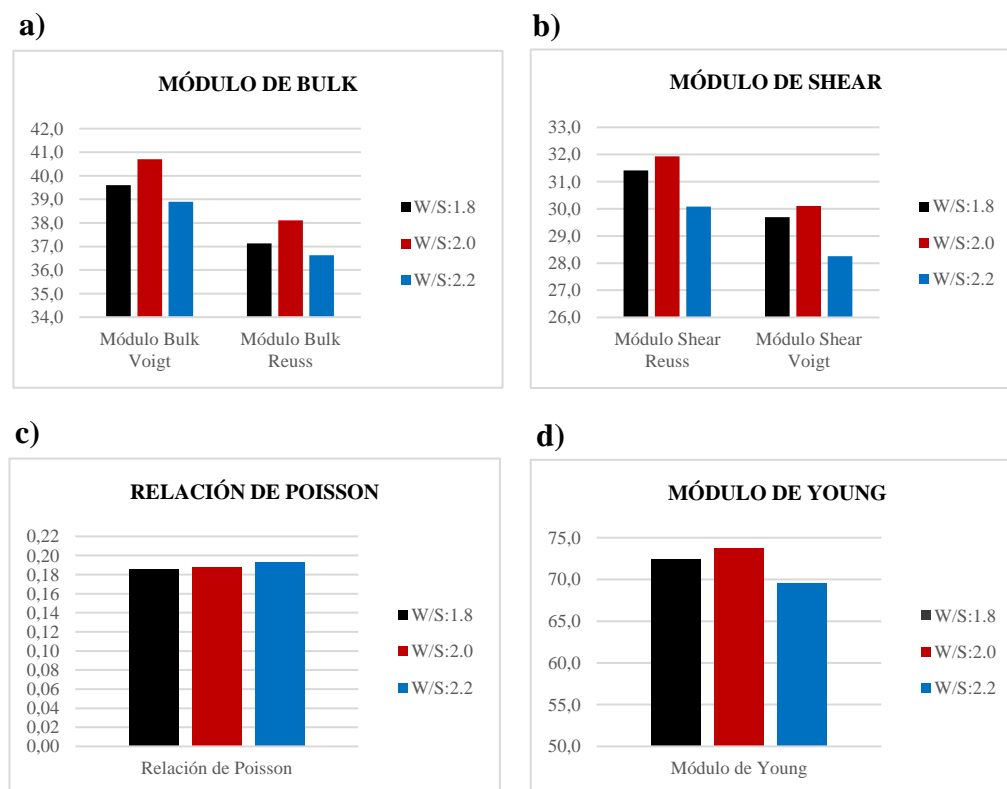
Gel C-S-H relación C/S: 1.8	Módulo Bulck Voigh	Módulo Bulck Reuss	Módulo Shear Voigh	Módulo Shear Reuss	Relación de Poisson	Módulo de Young
W/S:1.8	39.60	37.13	29.69	31.41	0.18	72.43
W/S:2.0	40.70	38.11	30.11	31.93	0.19	73.71
W/S:2.2	38.89	36.63	28.25	30.08	0.19	69.58

Nota. Resultados de propiedades elásticas de los modelos de gel C-S-H con las 3 relaciones W/S.

En la Figura 25 se puede observar el comportamiento de cada uno de los módulos en los modelos del gel C-S-H.

Figura 25

Comportamiento de las propiedades mecánicas del gel C-S-H



Nota. Resultados de a) Módulo de Bulk, b) Módulo de Shear, c) Relación de Poisson y d) Módulo de Young del modelo de gel C-S-H relación W/S: 1.8, 2.0 y 2.2.

Particularmente, el volumen vacío de las estructuras y las propiedades mecánicas están directamente ligadas. Al obtener estos resultados, observamos que para el modelo de gel C-S-H de relación W/S: 2.0 presenta un ligero aumento de las propiedades mecánicas debido a que este modelo de simulación presenta una porosidad menor. Al aumentar el tamaño del poro, se produce una disminución de las propiedades mecánicas como lo ocurrido para el modelo de relación W/S: 2.2. Finalmente, se comparan los resultados obtenidos de las propiedades mecánicas de los modelos del gel C-S-H, con los resultados presentados en la literatura, como muestra la Tabla 13.

Tabla 13

Datos comparativos de propiedades mecánicas del gel C-S-H

Módulos	Calculado	Experimental	% Error
Módulo Bulck Voigh	39.79	53.40	25.60
Módulo Bulck Shear	37.29	52.40	28.84
Módulo Reuss Voigh	31.14	24.80	10.34
Módulo Reuss Shear	29.35	26.60	25.57
Relación de Poisson	0.19	0.29	34.91
Módulo de Young	71.91	66.40	8.29

Nota. Los datos experimentales son extraídos de (Hou, 2020).

Al analizar el porcentaje de error de cada uno de los módulos, existen factores importantes en la respuesta de las propiedades mecánicas. En este caso, se resalta la utilización del campo de fuerza ClayFF, el cual es un campo de fuerza no enlazante y debido a esto, puede discrepar un poco algunas propiedades mecánicas. Por otro lado, el gel C-S-H es un material con poca homogeneidad, donde se pueden encontrar diferentes relaciones C/S con diferentes valores de peso en el material e igualmente diferentes concentraciones de agua. En este estudio, nos centramos a una determinada relación C/S y lo que obtenemos a partir de los valores experimentales es un

promedio de todas estas relaciones. Por ende, se encuentran ciertos porcentajes de error entre estos valores, sin embargo, estos porcentajes no son considerados altos.

Si queremos mejorar la predicción de las propiedades mecánicas del gel C-S-H, podríamos realizar un barrido completo de las estructuras, utilizando mas relaciones C/S y mas relaciones W/S, obteniendo al final resultados mas cercanos a los experimentales.

7.2 Modelo C-S-H/CO₂

Para el modelo C-S-H/CO₂, a partir de las pruebas realizadas de simulación en dinámica molecular, se busca evaluar las propiedades mecánicas y el comportamiento del desplazamiento cuadrático medio (MSD) de las moléculas de la zona interlaminar, con los parámetros estructurales de relación W/S y relaciones CO₂/S, inicialmente planteados.

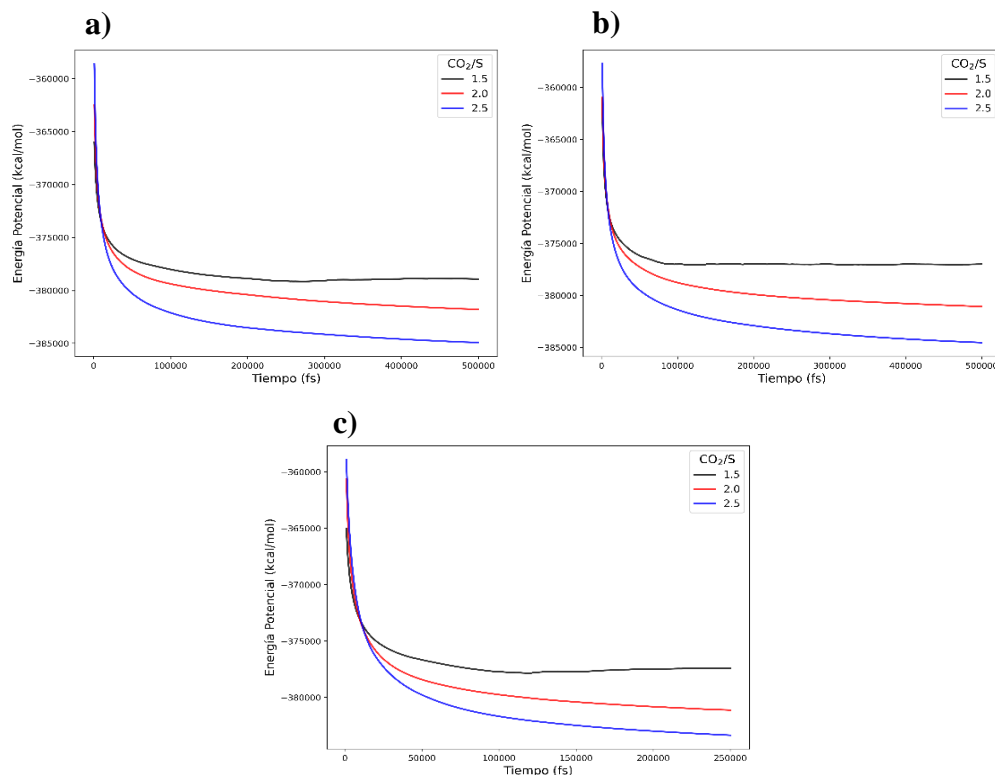
7.2.1 Estabilidad del modelo C-S-H/CO₂

De igual manera que en el proceso de validación del gel C-S-H, se calcula la estabilidad con respecto a la energía potencial y energía cinética de los modelos. Se obtuvieron datos de energía potencial, energía cinética, volumen y densidad del modelo simulado con las relaciones W/S:1.8, 2.0 y 2.2 y para cada una de las relaciones CO₂/S.

Al observar el comportamiento de la energía potencial en la Figura 26 de los modelos del gel con las 3 relaciones CO₂/S, se evidencia que durante el proceso de equilibrio del sistema después de la inclusión del CO₂ se observa que la energía disminuye y se estabiliza, de esta manera podemos determinar que el sistema está en equilibrio. La energía potencial es la conclusión de la energía enlazante y no enlazante, como la energía de Van der Waals y de Coulomb. Al agregar las moléculas de CO₂ al sistema, aumenta el número de iteraciones no enlazantes, ocasionando una disminución de la energía potencial.

Figura 26

Evolución temporal de la energía potencial del modelo C-S-H/CO₂

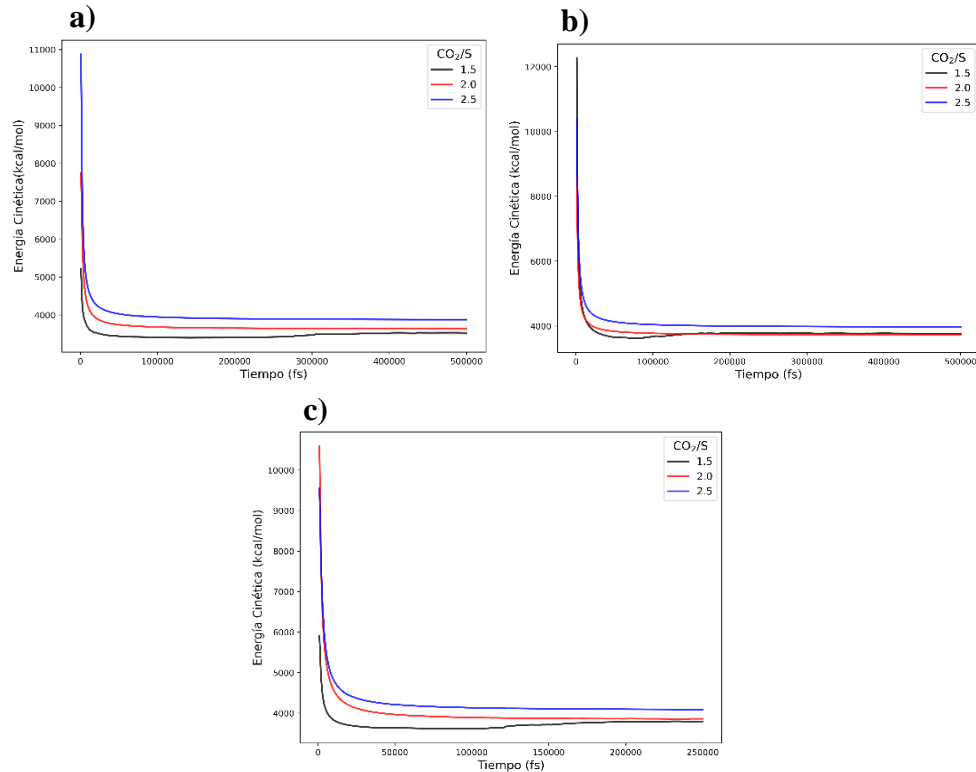


Nota. Evolución temporal de la energía potencial de los modelos C-S-H/CO₂ relación W/S de a) 1.8, b) 2.0 y c) 2.2 con relación CO₂/S:1.5, 2.0 y 2.5 cada una.

Con respecto a la energía cinética como se observa en la Figura 27, al igual que la energía potencial se observa que la energía disminuye y se estabiliza, determinando que el sistema está en equilibrio, notándose un aumento a medida que la relación CO₂/S aumenta, debido al número de moléculas en el sistema, produciendo un aumento de la energía cinética. El volumen de los modelos es constante como se menciona anteriormente en los detalles de simulación, notándose un aumento a medida que el número de moléculas de CO₂ es mayor. Por consiguiente, la densidad del sistema se comporta inversamente, donde tiende a disminuir.

Figura 27

Evolución temporal de la energía cinética del modelo C-S-H/CO₂



Nota. Evolución temporal de la energía cinética de los modelos C-S-H/CO₂ relación W/S de a) 1.8, b) 2.0 y c) 2.2 con relación CO₂/S:1.5, 2.0 y 2.5 cada una.

Al final de la simulación, se puede estimar las densidades para el modelo C-S-H/CO₂ con las 3 relaciones CO₂/S, como se muestra en la Tabla 14.

Tabla 14

Datos de densidades del modelo C-S-H/CO₂

Densidades del Modelo C-S-H/CO₂			
Relación C/S: 1.8	CO₂/S:1.5	CO₂/S:2.0	CO₂/S:2.5
W/S:1.8	1.83	1.81	1.73
W/S:2.0	1.738	1.81	1.71
W/S:2.2	1.778	1.776	1.70

Nota. Resultados de densidades del modelo C-S-H/CO₂ obtenidas con LAMMPS.

Con estos resultados se evidencia un aumento en la densidad de la estructura del gel C-S-H con respecto a la inicial, debido a la presencia de moléculas de CO₂ ocupando las zonas porosas, pero, por otro lado, al aumentar la relación CO₂/S en la estructura la densidad disminuye debido a la interacción entre las moléculas de CO₂ con el gel C-S-H.

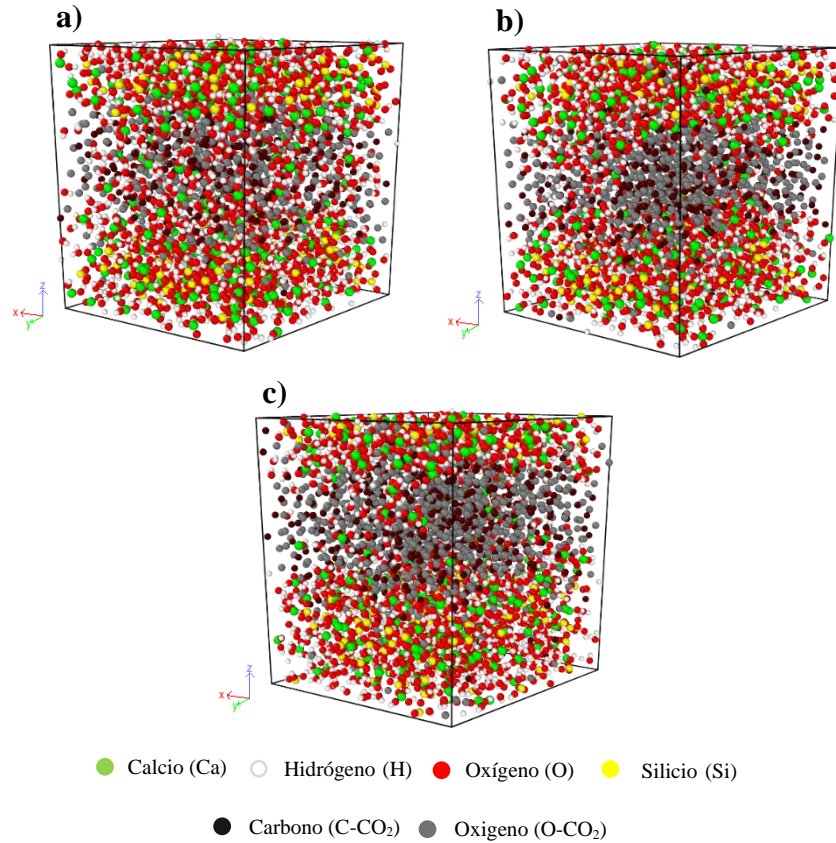
7.2.2 Dinámica Molecular del Modelo C-S-H/CO₂ – Estructura Final.

Después de haber realizado la dinámica molecular para este nuevo sistema de simulación, se obtuvieron nuevos resultados de estructuras finales de los modelos de gel C-S-H, con las moléculas de CO₂ presente en las porosidades. El apéndice F, G, H, I, J, K, L, M, y N, muestran las estructuras moleculares del modelo C-S-H/CO₂. Para observar mejor la evolución del comportamiento de las moléculas de CO₂ en el gel C-S-H, se tomaron imágenes a pasos de tiempo de cada 100.000 fs o 0,1 ns. En estas figuras se puede identificar inicialmente las moléculas de CO₂ que fueron agregadas dentro del poro del gel C-S-H. Posteriormente, se observa la difusión de las moléculas de CO₂ en el modelo a medida que transcurre la simulación, provocando una disminución de la porosidad.

La Figura 28 presenta la estructura final con las moléculas de CO₂ en las porosidades del modelo de gel C-S-H de relación C/S: 1.8, relación W/S: 1.8 y relaciones CO₂/S: 1.5, 2.0 y 2.5. A una relación CO₂/S de 1.5, se observa la alteración de la estructura del poro debido a la presencia de las moléculas de CO₂ a medida que se difunden, provocando una reducción de su tamaño. Por otro lado, a medida que la relación CO₂/S aumenta, se evidencia un mayor empaquetamiento de las moléculas de CO₂ dentro del volumen poroso del modelo del gel C-S-H.

Figura 28

Estructura molecular del modelo C-S-H/CO₂ relación W/S: 1.8

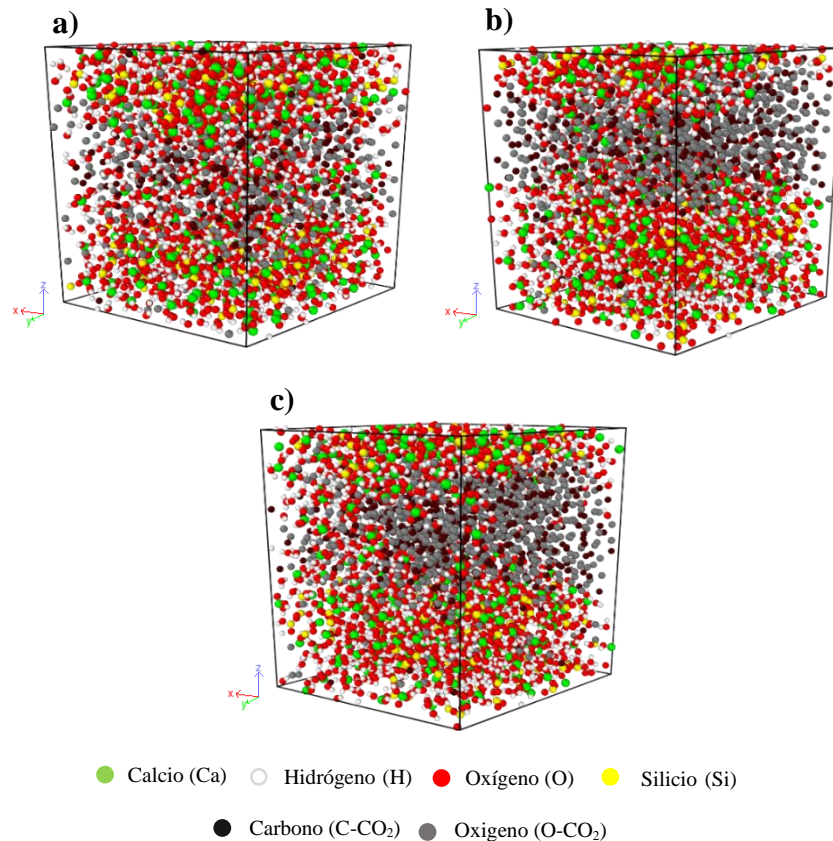


Nota. Estructura final del modelo C-S-H/CO₂ relación W/S:1.8 y relaciones CO₂/S de a) 1.5, b) 2.0 y c) 2.5. Visualizado en OVITO (Open Visualization Tool).

La Figura 29 presenta la estructura final con las moléculas de CO₂ en las porosidades del modelo de gel C-S-H de relación C/S: 1.8, relación W/S: 2.0 y relaciones CO₂/S: 1.5, 2.0 y 2.5. A relaciones bajas de CO₂/S, se observa como avanza poco a poco la difusión de las moléculas de CO₂ en el poro y a medida que la relación CO₂/S aumenta, se evidencia como las moléculas de CO₂ se empaquetan en todo el volumen poroso, llegando a interactuar con las moléculas de las cadenas de silicato del modelo del gel C-S-H.

Figura 29

Estructura molecular del modelo C-S-H/CO₂ relación W/S: 2.0



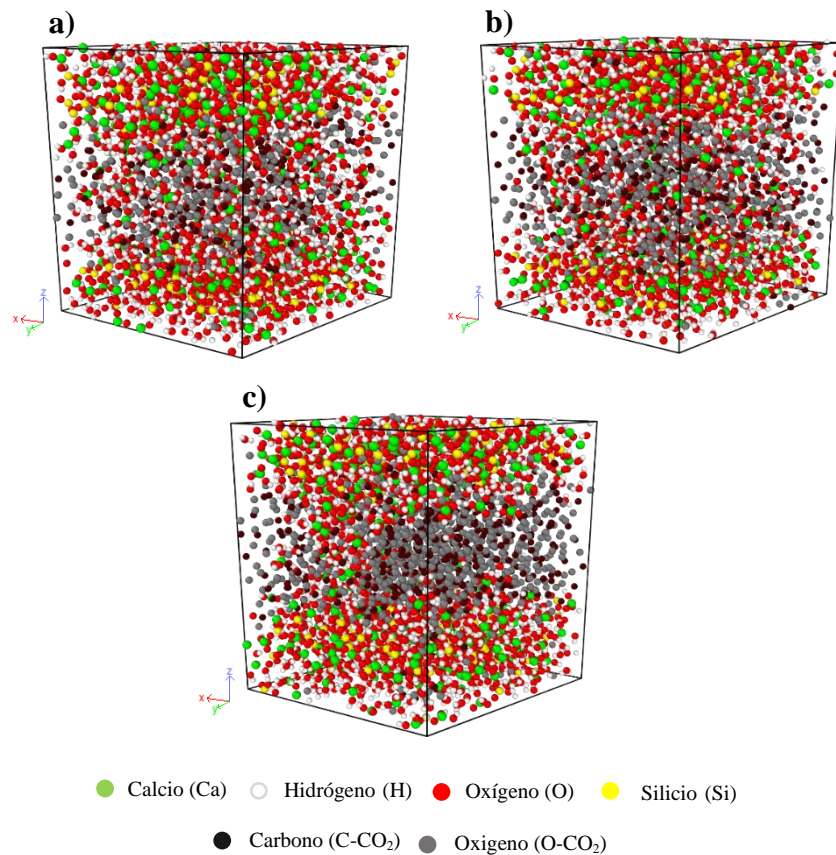
Nota. Estructura final del modelo C-S-H/CO₂ relación W/S: 2.0 y relaciones CO₂/S de a) 1.5, b) 2.0 y c) 2.5. Visualizado en OVITO (Open Visualization Tool).

La Figura 30 presenta la estructura final con las moléculas de CO₂ en las porosidades del modelo de gel C-S-H de relación C/S: 1.8, relación W/S: 2.2 y relaciones CO₂/S: 1.5, 2.0 y 2.5. Como en los modelos anteriores, a relaciones CO₂/S: 1.5 se observa como avanza poco a poco la difusión de las moléculas de CO₂ en el poro, provocando una disminución del volumen poroso del modelo. Para la relación CO₂/S: 2.0, se evidencia un comportamiento similar a la relación anterior, debido a la facilidad de las moléculas de CO₂ de desplazarse producto del mayor espacio libre en la estructura. Por último, a relaciones CO₂/S: 2.5 se evidencia un empaquetamiento de las

moléculas de CO₂ en todo el espacio libre, llegando a interactuar con las moléculas de las cadenas de silicato del modelo del gel C-S-H.

Figura 30

Estructura molecular del modelo C-S-H/CO₂ relación W/S: 2.2



Nota. Estructura final del modelo C-S-H/CO₂ relación W/S: 2.2 y relaciones CO₂/S de a) 1.5, b) 2.0 y c) 2.5. Visualizado en OVITO (Open Visualization Tool).

Transcurrido el tiempo total de simulación, se observa en resumen como las moléculas de CO₂ interactúan con las moléculas de la zona interlamilar provocando la deformación del poro, reduciendo su tamaño a medida que se difunde por todo el sistema, aludiendo a los procesos reactivos conocido como carbonatación. Al ser mayor el número de moléculas de CO₂ estas se

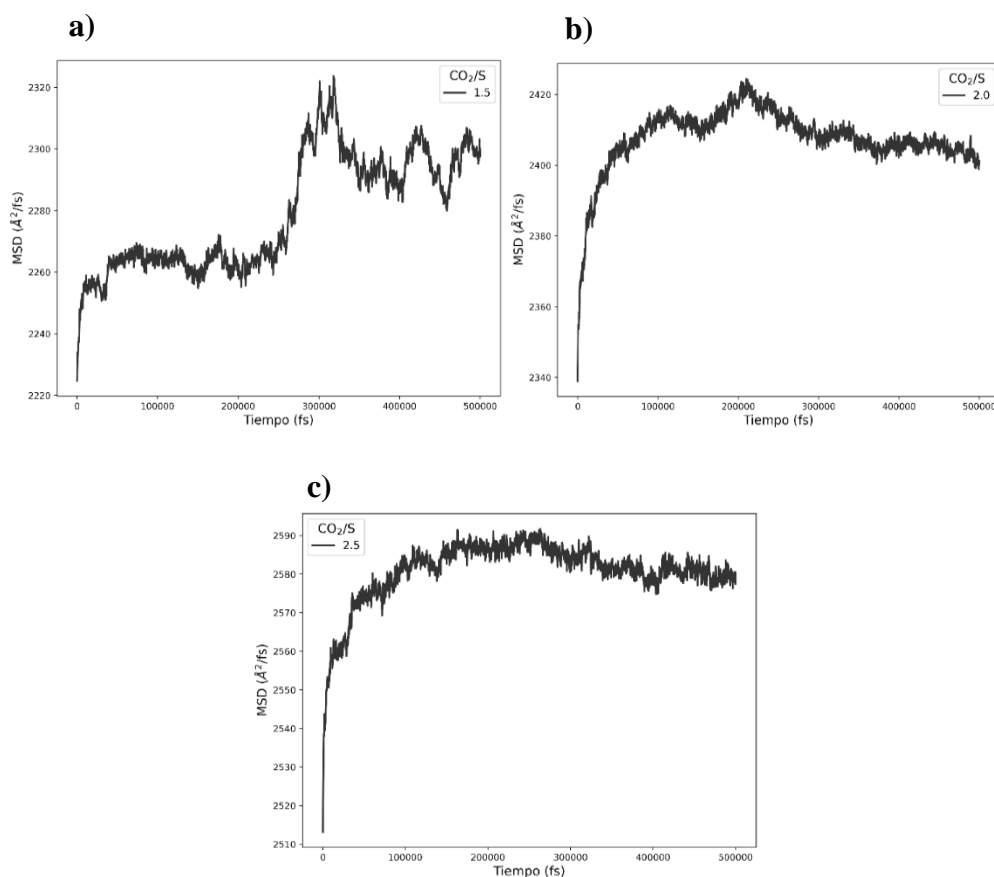
empaquetan en zonas cercanas a las cadenas de silicatos provocando que su desplazamiento después no sea notorio.

7.2.3 Desplazamiento Cuadrático Medio (MSD) del Modelo C-S-H/CO₂

Se obtuvieron nuevos resultados de los perfiles de las curvas del MSD para el nuevo modelo de gel C-S-H con las moléculas de CO₂, como se presenta en las figuras 31, 32 y 33. La Figura 31 muestra el perfil del MSD de las moléculas de CO₂ del modelo C-S-H/CO₂ con relación W/S: 1.8 y relaciones CO₂/S: 1.5, 2.0 y 2.2.

Figura 31

Perfil del MSD del modelo C-S-H/CO₂ relación W/S:1.8

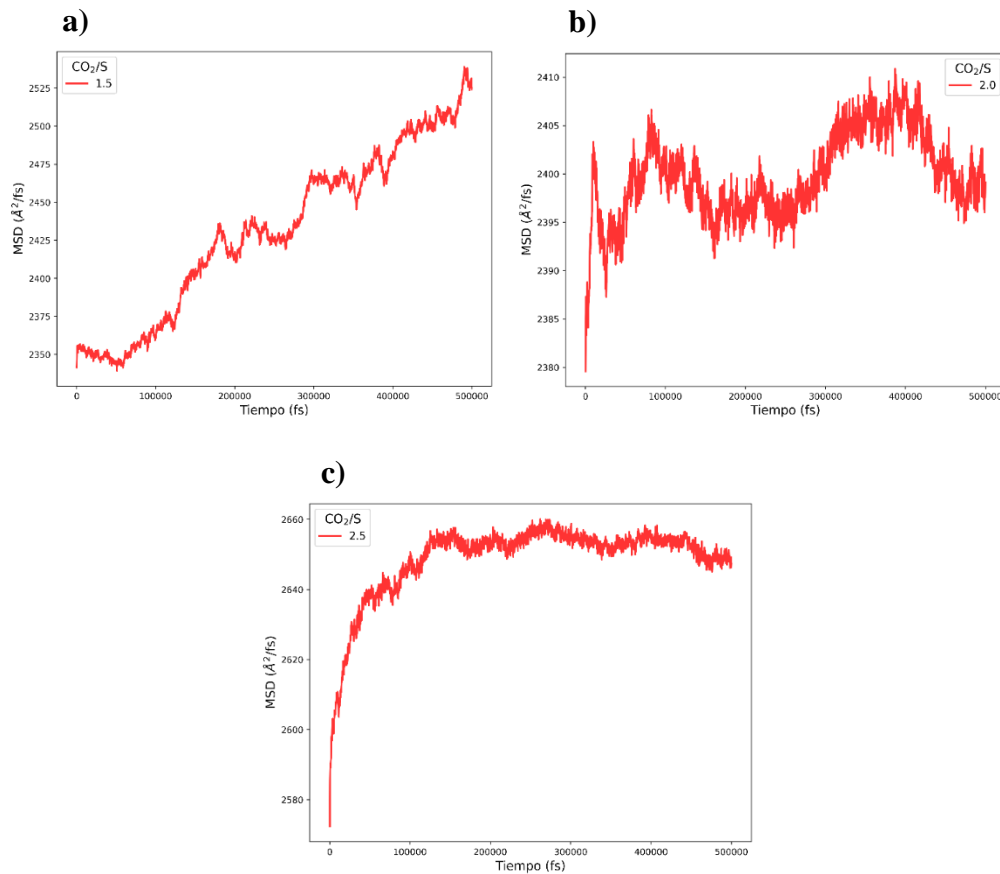


Nota. Perfil del MSD de las moléculas de CO₂ para el modelo C-S-H/CO₂ relación W/S: 1.8.

La Figura 32 muestra el perfil del MSD de las moléculas de CO₂ del modelo C-S-H/CO₂ con relación W/S: 2.0 y relaciones CO₂/S: 1.5, 2.0 y 2.2.

Figura 32

Perfil del MSD del modelo C-S-H/CO₂ relación W/S:2.0

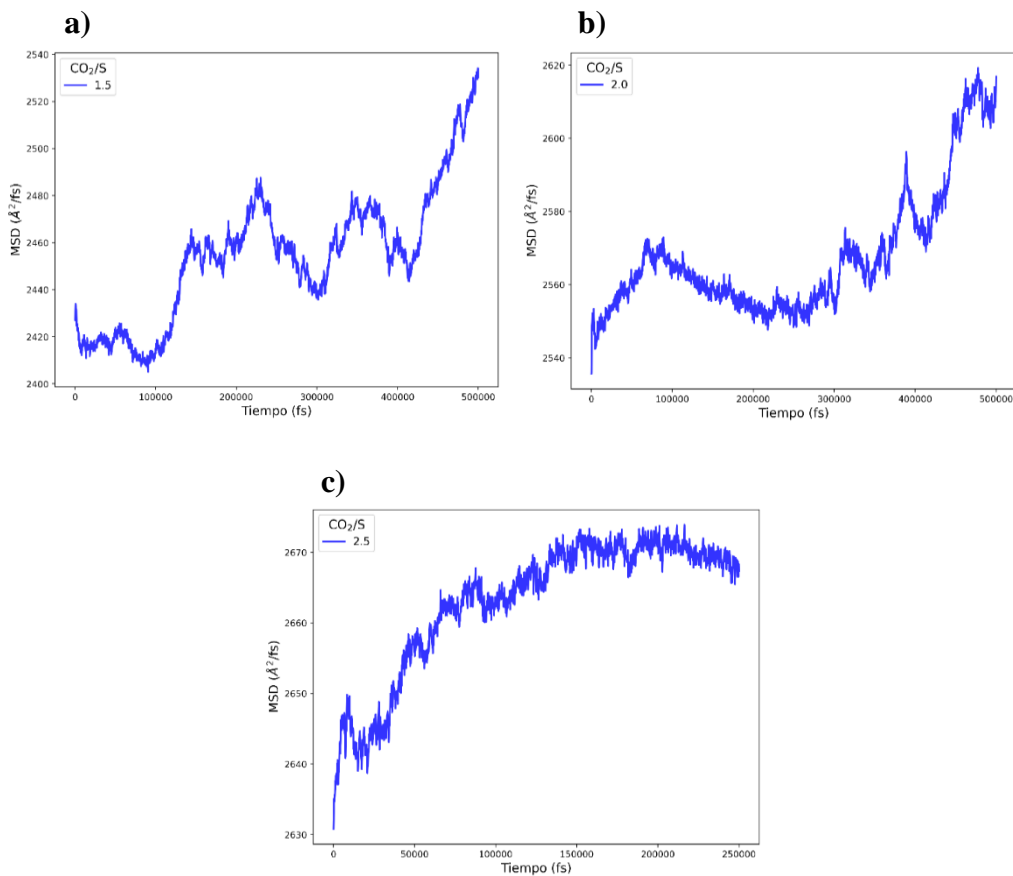


Nota. Perfil del MSD de las moléculas de CO₂ calculados con LAMMPS, para el modelo C-S-H/CO₂ relación W/S: 2.0.

La Figura 33 muestra el perfil del MSD de las moléculas de CO₂ del modelo C-S-H/CO₂ con relación W/S: 2.2 y relaciones CO₂/S: 1.5, 2.0 y 2.2.

Figura 33

Perfil del MSD del modelo C-S-H/CO₂ relación W/S:2.2



Nota. Perfil del MSD de las moléculas de CO₂ calculados con LAMMPS, para el modelo C-S-H/CO₂ relación W/S: 2.2.

Al observar las curvas de cada modelo de simulación, se resalta el alto crecimiento de la pendiente a corto tiempo. Algunos resultados de las curvas MSD no permiten observar una clara difusión de las moléculas de CO₂, debido a la iteración de estas con las moléculas del gel C-S-H, por ende, se calculó el promedio de valores de las pendientes a diferentes puntos. Al final, se obtienen resultados del coeficiente de difusión de valores cercanos a $6.19 \cdot 10^{-10} \frac{m^2}{s}$ para relaciones CO₂/S de 1.5 y valores cercanos a $3.56 \cdot 10^{-9}$ para relaciones CO₂/S de 2.0 y 2.5. Con base al

comportamiento de los perfiles del MSD, se nota como avanza poco a poco la difusión de las moléculas de CO₂ a bajas relaciones CO₂/S. Al ser mayor esta relación, se evidencia un aumento exponencial del coeficiente de difusión en las porosidades, posteriormente el sistema tiende a estabilizarse. Cuando las moléculas de CO₂ están completamente difundidas, los valores del MSD tienden a disminuir o estabilizarse, quiere decir que las moléculas se empaquetan en todos los espacios libres del modelo del gel C-S-H.

7.2.4 Propiedades mecánicas del Modelo C-S-H/CO₂

Aplicando la misma metodología utilizada para el gel C-S-H, se realizó el cálculo de las propiedades mecánicas de la estructura final del modelo con cada una de las 3 relaciones CO₂/S.

Tabla 15

Propiedades mecánicas del modelo C-S-H/CO₂ relación W/S:1.8

Gel C-S-H relación W/S: 1.8	Módulo Bulck Voigh	Módulo Bulck Reuss	Módulo Shear Voigh	Módulo Shear Reuss	Relación de Poisson	Módulo de Young
CO ₂ /S:1.5	47.14	43.28	32.01	34.05	0.21	79.68
CO ₂ /S:2.0	41.05	38.31	29.69	31.58	0.19	73.09
CO ₂ /S:2.5	36.56	34.34	26.97	28.64	0.19	66.13

Nota. Propiedades mecánicas del modelo C-S-H/CO₂ relación W/S:1.8 para cada una de las relaciones CO₂/S.

Tabla 16

Propiedades mecánicas del modelo C-S-H/CO₂ relación W/S:2.0

Gel C-S-H relación W/S: 2.0	Módulo Bulck Voigh	Módulo Bulck Reuss	Módulo Shear Voigh	Módulo Shear Reuss	Relación de Poisson	Módulo de Young
CO ₂ /S:1.5	40.97	37.67	28.43	30.17	0.20	70.42
CO ₂ /S:2.0	41.81	39.30	29.49	31.52	0.20	73.16
CO ₂ /S:2.5	35.23	33.06	26.17	27.62	0.19	63.90

Nota. Propiedades mecánicas del modelo C-S-H/CO₂ relación W/S: 2.0 para cada una de las relaciones CO₂/S.

Tabla 17*Propiedades mecánicas del modelo C-S-H/CO₂ relación W/S:2.2*

Gel C-S-H relación	Módulo	Módulo Bulck	Módulo Shear	Módulo Shear	Relación de	Módulo de
W/S: 2.2	Bulck Voigh	Reuss	Voigh	Reuss	Poisson	Young
CO ₂ /S:1.5	46.55	43.83	30.27	32.34	0.22	76.30
CO ₂ /S:2.0	44.65	41.17	29.83	31.78	0.21	74.57
CO ₂ /S:2.5	38.42	36.54	27.72	29.39	0.20	68.32

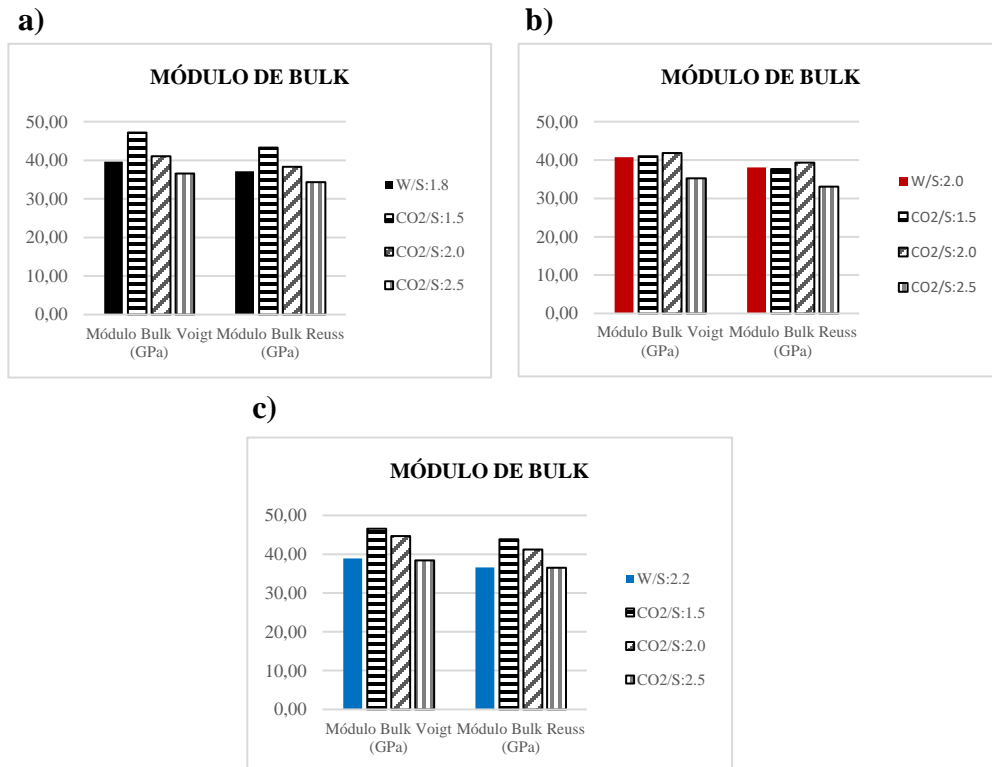
Nota. Propiedades mecánicas del modelo C-S-H/CO₂ relación W/S: 2.2 para casa una de las relaciones CO₂/S.

Una vez obtenido el cálculo de las propiedades mecánicas del modelo C-S-H/CO₂, se procede a evaluar el efecto del CO₂ a partir del cambio con respecto a las propiedades mecánicas. Las figuras 34 a 37 ilustran los resultados de los módulos de las propiedades mecánicas del gel C-S-H inicial, las cuales están representadas en colores negro, rojo y azul, correspondiente para cada relación W/S, junto con los valores de los módulos producto de la inclusión de las moléculas de CO₂, donde se observa su comportamiento a medida que la relación CO₂/S aumenta en los modelos.

La Figura 34 presenta los resultados del módulo de Bulk Voigt y Reuss para las relaciones W/S: 1.8, 2.0 y 2.2. Inicialmente, se evidencia un aumento en los valores del módulo de Bulk a bajas relaciones CO₂/S, producto de la iteración de las moléculas CO₂ en la zona interlaminar. A medida que aumenta la relación CO₂/S se observa una tendencia de reducción en los valores de los módulos, debido al incremento de iteraciones entre la lámina compleja del gel C-S-H y las moléculas de CO₂ que se empaquetan en esta zona.

Figura 34

Resultados del módulo de Bulk del modelo C-S-H/CO₂



Nota. Resultados del módulo de Bulk Voigt y Reuss para la relación W/S de a) 1.8 b) 2.0 y c) 2.2, con las 3 respectivas relaciones CO₂/S.

Se determina un porcentaje de disminución de los valores del módulo de Bulk Voigt y Reuss a altas relaciones CO₂/S, con respecto a los obtenidos del gel C-S-H, como se presentan en la Tabla 18.

Tabla 18

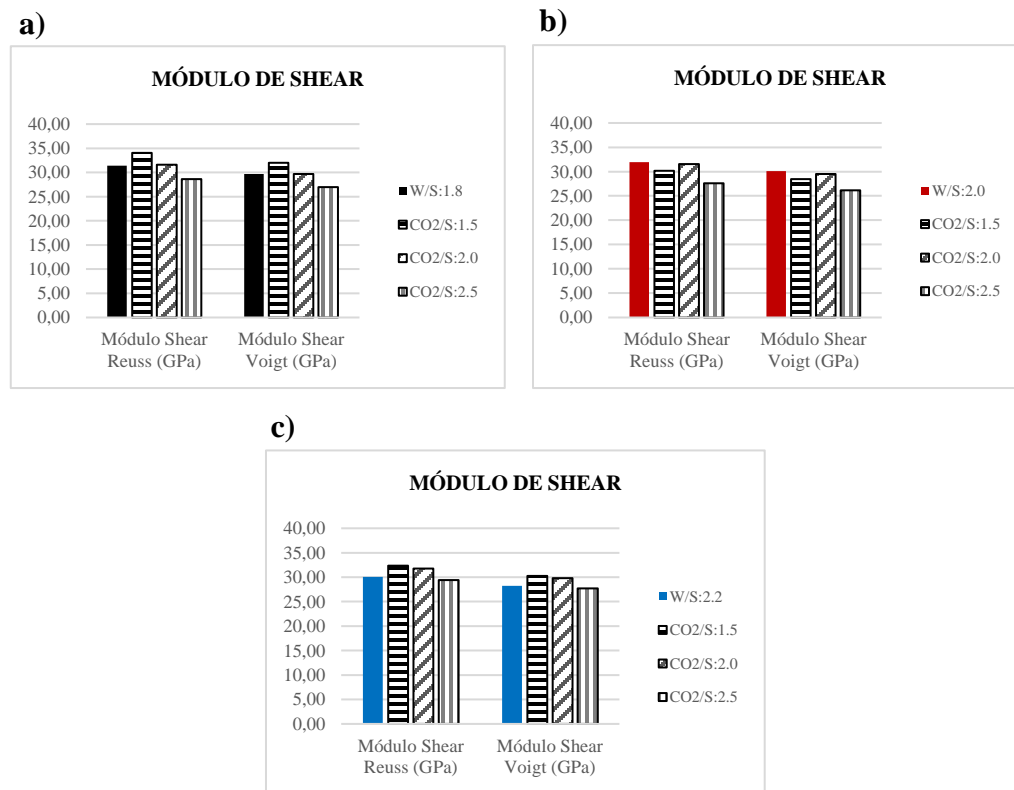
Porcentaje de reducción del módulo de Bulk del Gel C-S-H/CO₂

Relaciones	% módulo Bulk Voigt	% módulo Bulk Reuss
W/S: 1.8 - CO ₂ /S: 2.5	7.7	7.5
W/S: 2.0 - CO ₂ /S: 2.5	13.44	13.25
W/S: 2.2 - CO ₂ /S: 2.5	1.2	0.25

La Figura 35 muestra los resultados del módulo de Shear Voigt y Reuss para las relaciones W/S: 1.8, 2.0 y 2.2.

Figura 35

Resultados del módulo de Shear del modelo C-S-H/CO₂



Nota. Resultados del módulo de Shear Voigt y Reuss para la relación W/S de a) 1.8 b) 2.0 y c) 2.2, con las 3 respectivas relaciones CO₂/S.

Al observar la figura, se observa un comportamiento similar al del módulo de Bulk, donde se evidencia un aumento en los valores del módulo de Shear a bajas relaciones CO₂/S. Para el modelo de relación W/S: 2.0, ocurre una disminución desde el principio como respuesta a las iteraciones entre las moléculas de CO₂ y del gel C-S-H para este modelo. A medida que aumenta la relación CO₂/S se determina una disminución de los valores de los módulos como se presentan en la Tabla 19.

Tabla 19

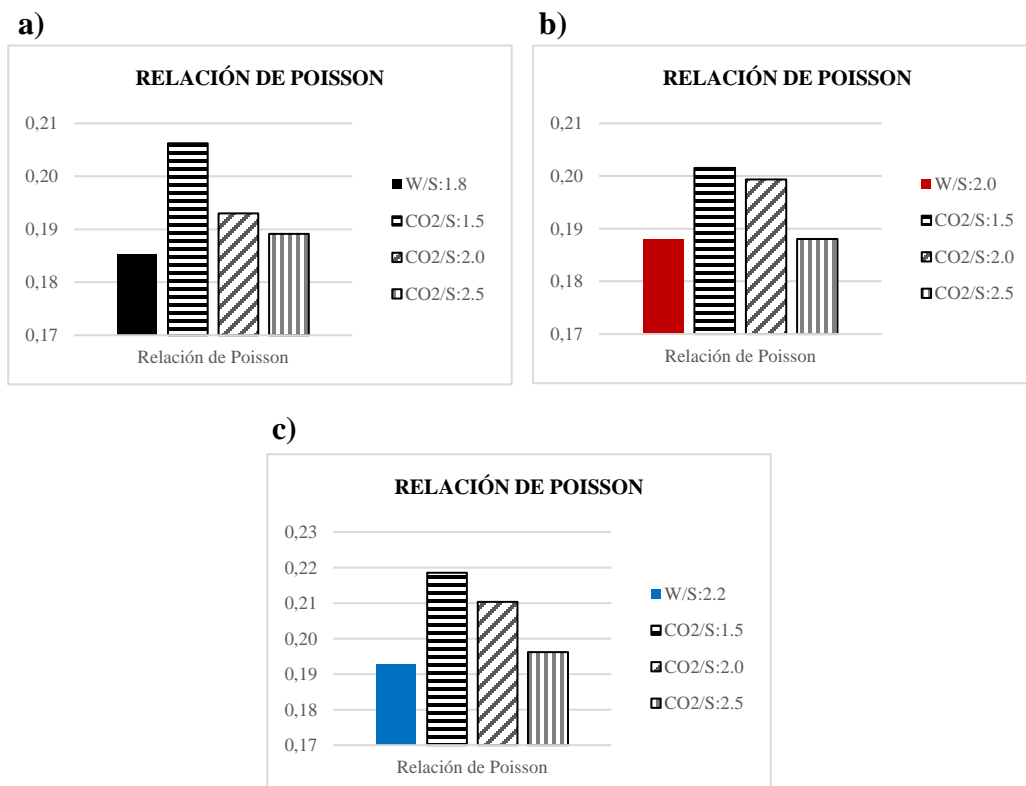
Porcentaje de reducción del módulo de Shear modelo C-S-H/CO₂

Relaciones	% módulo Shear Voigt	% módulo Shear Reuss
W/S: 1.8 - CO ₂ /S: 2.5	9.16	8.82
W/S: 2.0 - CO ₂ /S: 2.5	13.1	13.5
W/S: 2.2 - CO ₂ /S: 2.5	2	2.3

La Figura 36 muestra los resultados de la relación de Poisson para las relaciones W/S: 1.8, 2.0 Y 2.2.

Figura 36

Resultados de relación de Poisson del modelo C-S-H/CO₂

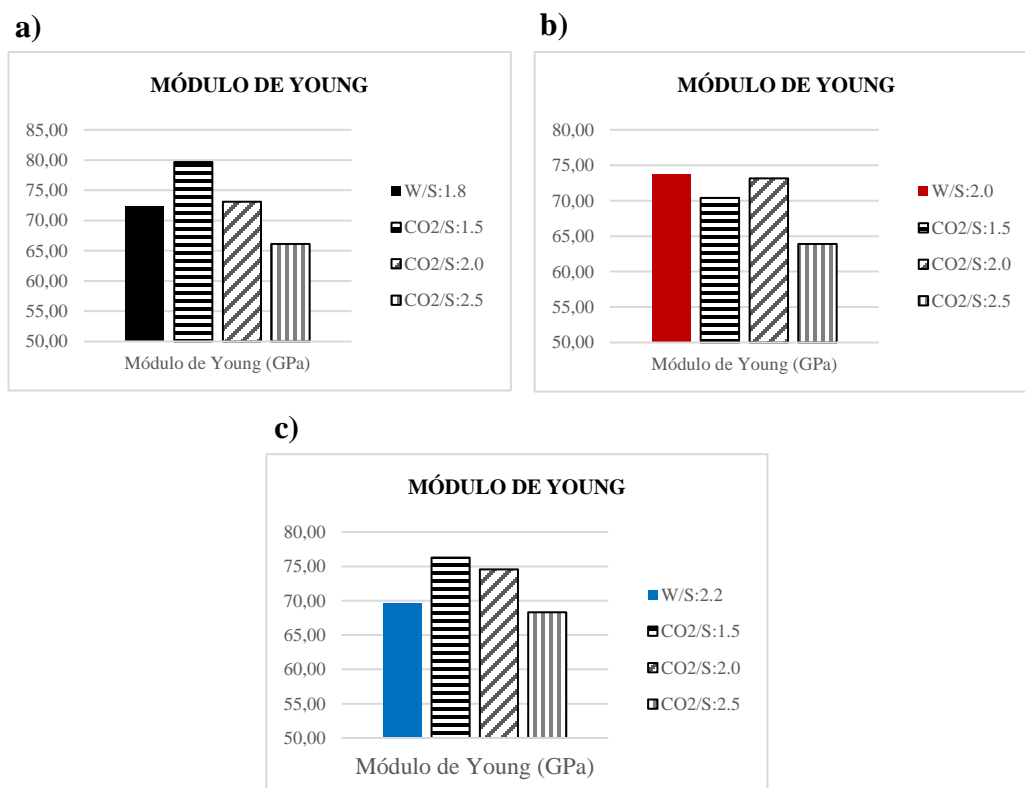


Nota. Resultados de la relación de Poisson para la relación W/S de a) 1.8 b) 2.0 y c) 2.2, con las 3 respectivas relaciones (CO₂/S).

A diferencia de los casos anteriores, se observa un aumento de la relación de Poisson. A bajas relaciones CO₂/S, para la relación W/S: 1.8 se determina un aumento del 16.7%, para la relación W/S: 2.0 un aumento del 5.26% y para la relación W/S: 2.2 un aumento del 15.79% del valor de la relación de Poisson. Posteriormente, como se observa que los valores tienden a disminuir a medida que la relación CO₂/S aumenta.

Figura 37

Resultados del módulo de Young del modelo C-S-H/CO₂



Nota. Resultados del módulo de Young para la relación W/S de a) 1.8 b) 2.0 y c) 2.2, con las 3 respectivas relaciones (CO₂/S).

Por último, la Figura 37 presenta los resultados del módulo de Young para las relaciones W/S: 1.8, 2.0 y 2.2. Al principio, se evidencia un aumento en los valores del módulo de Young a bajas relaciones CO₂/S. Para el modelo de relación W/S: 2.0, ocurre una disminución desde el

principio como respuesta a las iteraciones entre las moléculas de CO₂ y del gel C-S-H para este modelo. A medida que aumenta la relación CO₂/S se determina una disminución de los valores del módulo de Young producto del debilitamiento de la estructura como se presentan en la Tabla 20.

Tabla 20

Porcentaje de reducción del módulo de Young del modelo C-S-H/CO₂

Relaciones	% módulo de Young
W/S: 1.8 - CO ₂ /S: 2.5	8.7
W/S: 2.0 - CO ₂ /S: 2.5	13.3
W/S: 2.2 - CO ₂ /S: 2.5	1.8

En resumen, con base a los resultados obtenidos de propiedades mecánicas, a medida que fue transcurriendo la dinámica molecular, la porosidad del sistema disminuye, produciendo un aumento notable en cada uno de los módulos. Posteriormente, a medida que la relación CO₂/S aumenta, los valores de cada uno de los módulos tienden a disminuir ya que al ser mayor la cantidad de moléculas de CO₂ en las porosidades del modelo, estas se difunden rápidamente y comienzan a interactuar con las moléculas del gel C-S-H, especialmente en la zona donde se encuentra las cadenas de silicatos, provocando una disminución de las propiedades mecánicas.

8. Conclusiones

El efecto del CO₂ en la integridad del cemento, consiste en 2 principales procesos reactivos. El primero denominado carbonatación, el cual provoca una disminución de la porosidad y así la dureza de las capas de cemento invadida por el CO₂. Posteriormente, el segundo proceso denominado degradación, consiste en la alteración del gel C-S-H a medida que reacciona con el CO₂ debido a la disminución de hidróxido de calcio en la capa de cemento, perjudicando sus propiedades fisicoquímicas, la porosidad y permeabilidad de las zonas a medida que transcurre el tiempo de exposición.

El tamaño del poro y las propiedades mecánicas están altamente correlacionados en el modelo de gel C-S-H. Al tener menor porosidad como en el caso del modelo de gel C-S-H de relación W/S: 2.0, los valores de sus propiedades son las más altas en comparación con los otros modelos. Así mismo, al tener una mayor porosidad como se presenta en el gel C-S-H de relación W/S: 2.2, los valores de sus propiedades mecánicas tienden a disminuir.

A medida que las moléculas de CO₂ ingresan en los poros del gel C-S-H, se comienzan a difundir e interactúan con las moléculas de la zona interlaminar como se puede observar en el comportamiento de los perfiles del MSD, llevando consigo a una disminución de la porosidad. A relaciones altas de CO₂/S, se observa una difusión rápida de estas moléculas, empaquetándose en todo el espacio libre de la estructura y al ser mayor el número de moléculas presentes, su desplazamiento como se observa en el perfil del MSD no es notorio.

A partir de los resultados de las propiedades mecánicas calculadas en las estructuras finales de los modelos C-S-H/CO₂, se observa un aumento con respecto a los resultados del gel C-S-H inicial, producto de la disminución de la porosidad. A relaciones de CO₂/S, de 1.5 y 2.0 estas

moléculas se difunden y se empaquetan en todo el espacio libre de la estructura, tapando los poros y produciendo el aumento de las propiedades mecánicas. Sin embargo, al aumentar las cantidades de CO₂ hasta una relación CO₂/S: 2.5, se presenta una disminución de las propiedades mecánicas debido a una mayor interacción de estas moléculas con los calcios octaédricos y silicios tetraédricos del gel C-S-H.

9. Recomendaciones

Evaluar el efecto del CO₂ en el cemento con el manejo de relaciones CO₂/S más bajas y a diferentes condiciones de presión y temperatura.

Implementar más relaciones C/S en el gel C-S-H para estudiar el efecto del CO₂ a estas relaciones.

Agregar nanomateriales al modelo de gel C-S-H para ver el efecto de la incorporación de estos en las propiedades mecánicas del modelo C-S-H/CO₂.

Referencias Bibliográficas

- A. Mohamed¹, R. Mohan^{1*}, J. Rivas¹, A. Rajendran², W. Hodo³, K. Flurchick¹, and A. K. (2014). *Molecular Dynamics Modeling of Hydrated Calcium-Silicate-Hydrate (Csh) Cement Molecular Structure*. 298(0704), 2–171.
- Ansarizadeh, M., Dodds, K., Pekot, L. J., & Whittaker, S. (2015). *El dióxido de carbono : Desafíos y oportunidades*. 38–53.
- Arar, M. (2016). Elastic Properties of Cement Phases Using Molecular Dynamic Simulation. *Thesis*.
- Bai, M., Zhang, Z., & Fu, X. (2016). A review on well integrity issues for CO₂ geological storage and enhanced gas recovery. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 59, 920–926. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.01.043>
- Calderon, Z. (2012). *Introducción a la mecánica de rocas y sus aplicaciones en la industria del petróleo*.
- Carroll, S., Carey, J. W., Dzombak, D., Huerta, N. J., Li, L., Richard, T., Um, W., Walsh, S. D. C., & Zhang, L. (2016). Review: Role of chemistry, mechanics, and transport on well integrity in CO₂ storage environments. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 49, 149–160. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2016.01.010>
- Connell, L., Down, D., Lu, M., Hay, D., & Heryanto, D. (2015). An investigation into the integrity of wellbore cement in CO₂ storage wells: Core flooding experiments and simulations. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 37, 424–440. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.03.038>
- Cygan, R. T., Liang, J., & Kalinichev, A. G. (2004). *Molecular Models of Hydroxide* ,

- Oxyhydroxide*, and Clay Phases and the Development of a General Force Field. 1255–1266.
- Erik B. Nelson, D. G. (2006). Well Cementing. In *Journal of Chemical Information and Modeling* (Vol. 53, Issue 9). <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Fuentes-Azcatl, R., & Domínguez, H. (2019). Prediction of experimental properties of CO₂: improving actual force fields. *Journal of Molecular Modeling*, 25(6), 1–17. <https://doi.org/10.1007/s00894-019-4034-3>
- Garnier, A., Laudet, J. B., Neuville, N., Le Guen, Y., Fourmaintraux, D., Rafai, N., Burlion, N., & Shao, J. F. (2010). CO₂-induced changes in oilwell cements under downhole conditions: First experimental results. *Proceedings - SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, 4, 2608–2623. <https://doi.org/10.2118/134473-ms>
- Hou, D. (2020). Molecular simulation on cement-based materials: From theory to application. In *Molecular Simulation on Cement-Based Materials: From Theory to Application*. <https://doi.org/10.1007/978-981-13-8711-1>
- Kutchko, B. G., Strazisar, B. R., Dzombak, D. A., Lowry, G. V., & Thuiow, N. (2007). Degradation of well cement by CO₂ under geologic sequestration conditions. *Environmental Science and Technology*, 41(13), 4787–4792. <https://doi.org/10.1021/es062828c>
- Lavrov, A. (2016). *PETROLEUM GEOSCIENCE & ENGINEERING Physics and Mechanics of Primary Well Cementing*.
- Ozyurtkan, M. H., Detwiler, R., & Radonjic, M. (2012). Image-based evaluation of the effect of CO₂-rich brine on the pre-existing fracture system within wellbore cement under dynamic flow-through conditions. *46th US Rock Mechanics / Geomechanics Symposium 2012*, 4, 2329–2336.
- Santamaría Guzmán, C. (2018). Recuperación Mejorada de Petróleo Mediante la inyección de

Dióxido de Carbono Antropogénico. *Petroquimex La Revista de La Industria Energética*, 49–60.

Sharma, S. (2019). Molecular dynamics simulation of nanocomposites using BIOVIA materials studio, lammmps and gromacs. In Elsevier (Ed.), *Molecular Dynamics Simulation of Nanocomposites using BIOVIA Materials Studio, Lammmps and Gromacs*. <https://doi.org/10.1016/C2017-0-04396-3>

Tavakoli, D., Tarighat, A., & Beheshtian, J. (2019). Nanoscale investigation of the influence of water on the elastic properties of C–S–H gel by molecular simulation. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications*, 233(7), 1295–1306. <https://doi.org/10.1177/1464420717740926>

Simulator, M. M. P. (2012). Lammmps. *Theater*, 2012

Apéndices

Apéndice A. Input de LAMMPS para el modelo de Gel C-S-H

```

#LAMMPS Input file
# Title
clear

# -----other settings -----
variable fs index 0.5 # 0.1 fs
variable ps index 100000 # 100 ps
variable nfrequ index 100 # = Nevery * Nrepeat
variable nstep equal ${ps}/${fs}
variable nstep2 equal ${ps}/(2*${fs})
variable heatnpt equal 2000
variable heatnvt equal ${heatnpt}*7
variable tdamp equal ${fs}*100
variable pdamp equal ${fs}*1000

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

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

#-----Read structure-----
read_data tober14_18.dat # read initial data
replicate 2 2 1
set type 1 charge 1.3600 #CAO
set type 2 charge 2.0 #Caw
set type 3 charge 0.4250 #Ho
set type 4 charge 0.4250 #How
set type 5 charge 0.410 #Hw
set type 6 charge -1.050 #Ob
set type 7 charge -1.1808 #Obos
set type 8 charge -0.9500 #Oh
set type 9 charge -0.9500 #Ohw
set type 10 charge -0.8200 #Ow
set type 11 charge 2.100 #st
group water type 5 10
group ohw type 4 9

```

```

group caw type 2
group oh type 3 8
kspace_style ppm 1e-4
neighbor 3.0 bin
neigh_modify every 1 delay 5 check yes

# ----- Output setting -----
thermo_style custom step etotal temp lx vol press density
thermo          ${nfrequ}

# ----- Relax calculation (0 K) -----
print "----- Relax calculation (0 K) -----"
fix            f1 all box/relax iso 0.0
minimize       1.0e-10 1.0e-10 10000 1000000
unfix          f1

# ----- reset timestep and dt -----
reset_timestep 0
timestep       ${fs}

# ----- Output setting -----
dump           md all custom 1000 md.lammpstrj id mol type x y z ix iy iz
compute        msd water msd com yes average yes
compute        msd1 ohw msd com yes average yes
compute        msd2 caw msd com yes average yes

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

# ----- Check equilibration setting -----
fix fout2 all ave/time 1 1000 1000 v_pe v_ke v_evdwl v_ecoul v_epair
v_elong v_etail v_temp v_press v_vol v_lx v_ly v_lz v_density ave running
file min.profile
fix fout1 all ave/time 1 ${nfrequ} ${nfrequ} v_Energy v_temp v_press file
out_energy.txt
fix          msd water ave/time 1 ${nfrequ} ${nfrequ} v_temp v_Energy
v_density c_msd[4] file msddumpfile_water

```

```

fix          msd1 ohw ave/time 1 ${nfrequ} ${nfrequ} v_temp v_Energy
v_density c_msd[4] file msddumpfile_ohw
fix          msd2 caw ave/time 1 ${nfrequ} ${nfrequ} v_temp v_Energy
v_density c_msd[4] file msddumpfile_caw
velocity     all create 300.0 123456789
fix ab all shake 0.0001 20 0 b 2 a 1

# ----- Equilibration (NVT) -----
print "----- Equilibration (NVT) start -----"
fix          f1 all nvt temp 300.0 300.0 ${tdamp}
run          ${nstep2}
unfix       f1
write_data 300up.dat
write_restart 300up.restart

# ----- Equilibration (NPT) -----
print "----- Equilibration (NPT) start-----"
fix          f1 all npt temp 300.0 300.0 ${tdamp} iso 1.0 1.0 ${pdamp}
run          ${nstep}
unfix       f1

#-----
print "-----Annealing start-----"
print "-----Up 300-400 NPT-----"
fix          f2 all npt temp 300.0 400.0 ${tdamp} iso 1.0 1.0 ${pdamp}
run          ${heatnpt}
unfix       f2
write_data 400up.dat
write_restart 400up.restart

print "-----Up 400-500 NPT-----"
fix          f2 all npt temp 400.0 500.0 ${tdamp} iso 1.0 1.0 ${pdamp}
run          ${heatnpt}
unfix       f2
write_data 500up.dat
write_restart 500up.restart

print "-----Up 500-600 NPT-----"
fix          f2 all npt temp 500.0 600.0 ${tdamp} iso 1.0 1.0 ${pdamp}
run          ${heatnpt}
unfix       f2
write_data 600up.dat
write_restart 600up.restart

print "-----Up 600-700 NPT-----"
fix          f2 all npt temp 600.0 700.0 ${tdamp} iso 1.0 1.0 ${pdamp}
run          ${heatnpt}
unfix       f2
write_data 700up.dat
write_restart 700up.restart

```

```

print "-----Up 700-800 NPT-----"
fix      f2 all npt temp 700.0 800.0  $\${tdamp}$  iso 1.0 1.0  $\${pdamp}$ 
run       $\${heatnpt}$ 
unfix    f2
write_data 800up.dat
write_restart 800up.restart

print "-----Up 800-900 NPT-----"
fix      f2 all npt temp 800.0 900.0  $\${tdamp}$  iso 1.0 1.0  $\${pdamp}$ 
run       $\${heatnpt}$ 
unfix    f2
write_data 900up.dat
write_restart 900up.restart

print "-----Up 900-1000 NPT-----"
fix      f2 all npt temp 900.0 1000.0  $\${tdamp}$  iso 1.0 1.0  $\${pdamp}$ 
run       $\${heatnpt}$ 
unfix    f2

print "----- Annealing (NVT) 1000 -----"
fix      f2 all nvt temp 1000.0 1000.0  $\${tdamp}$ 
run       $\${heatnvt}$ 
unfix    f2
write_data 1000up.dat
write_restart 1000up.restart

print "======"
print "-----Cooling-----"
print "======"

print "-----Down 1000K-900K NVT-----"
fix      f2 all nvt temp 1000 900  $\${tdamp}$ 
run      4000
unfix    f2
fix      f2 all nvt temp 900.0 900.0  $\${tdamp}$ 
run      4000
unfix    f2
write_data 900down.dat
write_restart 900down.restart

print "-----Down 900K-800K NVT-----"
fix      f2 all nvt temp 900 800  $\${tdamp}$ 
run      4000
unfix    f2
fix      f2 all nvt temp 800.0 800.0  $\${tdamp}$ 
run      4000
unfix    f2
write_data 800down.dat

```

```
write_restart 800down.restart

print "-----Down 800K-700K NVT-----"
fix      f2 all nvt temp 800 700  $\$$ {tdamp}
run      4000
unfix    f2
fix      f2 all nvt temp 700.0 700.0  $\$$ {tdamp}
run      4000
unfix    f2
write_data 700down.dat
write_restart 700down.restart

print "-----Down 700K-600K NVT-----"
fix      f2 all nvt temp 700 600  $\$$ {tdamp}
run      4000
unfix    f2
fix      f2 all nvt temp 600.0 600.0  $\$$ {tdamp}
run      4000
unfix    f2
write_data 600down.dat
write_restart 600down.restart

print "-----Down 600K-500K NVT-----"
fix      f2 all nvt temp 600 500  $\$$ {tdamp}
run      4000
unfix    f2
fix      f2 all nvt temp 500.0 500.0  $\$$ {tdamp}
run      4000
unfix    f2
write_data 500down.dat
write_restart 500down.restart

print "-----Down 500K-400K NVT-----"
fix      f2 all nvt temp 500 400  $\$$ {tdamp}
run      4000
unfix    f2
fix      f2 all nvt temp 400.0 400.0  $\$$ {tdamp}
run      4000
unfix    f2
write_data 400down.dat
write_restart 400down.restart

print "-----Down 400K-300K NVT-----"
fix      f2 all nvt temp 400 300  $\$$ {tdamp}
run      4000
unfix    f2
fix      f2 all nvt temp 300.0 300.0  $\$$ {tdamp}
run      4000
unfix    f2

# ----- Equilibration (NVT) -----
```

```
print "----- Equilibration (NVT) end -----"
fix      f1 all nvt temp 300.0 300.0 ${tdamp}
run      1000000
unfix    f1

# ----- Equilibration (NPT) -----
print "----- Equilibration (NPT) end -----"
fix      f1 all npt temp 300.0 300.0 ${tdamp} iso 1.0 1.0 ${pdamp}
run      4000000
unfix    f1
write_data 300down.dat
write_restart 300down.restart

# ----- Output restart data -----
write_data m14_casil2_w131_min.dat

include mech.mod

print "===== "
print "-----FIN----- "
print "===== "
```

Apéndice B. Input de LAMMPS para el modelo C-S-H/CO₂

```

clear

# -----other settings -----
variable fs index 0.5 # 0.1 fs
variable ps index 100000 # 100 ps
variable nfrequ index 100 # = Nevery * Nrepeat
variable nstep equal ${ps}/${fs}
variable nstep2 equal ${ps}/(2*${fs})
variable heatnpt equal 2000
variable heatnvt equal ${heatnpt}*7
variable tdamp equal ${fs}*100
variable pdamp equal ${fs}*1000

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

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

#read data C-S-H
read_data m14_casil2_w131_min.dat extra/atom/types 2 extra/bond/types 1
extra/angle/types 1 extra/dihedral/types 0 extra/improper/types 0

set type 1 charge 1.3600 #CAO
set type 2 charge 2.0 #Caw
set type 3 charge 0.4250 #Ho
set type 4 charge 0.4250 #How
set type 5 charge 0.410 #Hw
set type 6 charge -1.0545 #Ob
set type 7 charge -1.18069 #Obos
set type 8 charge -0.9500 #Oh
set type 9 charge -0.9500 #Ohw
set type 10 charge -0.8200 #Ow
set type 11 charge 2.100 #st
group water type 5 10
group ohw type 4 9
group caw type 2
group oh type 3 8
group law type 1 6 7 11

```

```

# read data CO2
read_data CO2-1.dat add append offset 11 2 1 0 0

set type 12 charge 0.6512 #C
set type 13 charge -0.3256 #O
group CO2 type 12 13

kspace_style pppm 1e-4
neighbor 5.0 bin
neigh_modify every 1 delay 5 check yes

# ----- Output setting -----
thermo_style custom step etotal temp lx vol press density
thermo          ${nfrequ}

# ----- Relax calculation (0 K) -----
print "----- Relax calculation (0 K) -----"
fix            f1 all box/relax iso 0.0
minimize       1.0e-10 1.0e-10 30000 300000
unfix          f1
write_data min.dat

# ----- reset timestep and dt -----
reset_timestep 0
timestep       ${fs}

# ----- Output setting -----
dump           md all custom 10000 md.lammpstrj id mol type x y z ix iy iz
compute        msd water msd com yes average yes
compute        msd1 ohw msd com yes average yes
compute        msd2 caw msd com yes average yes
compute        msd3 CO2 msd com yes average yes

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

```

```

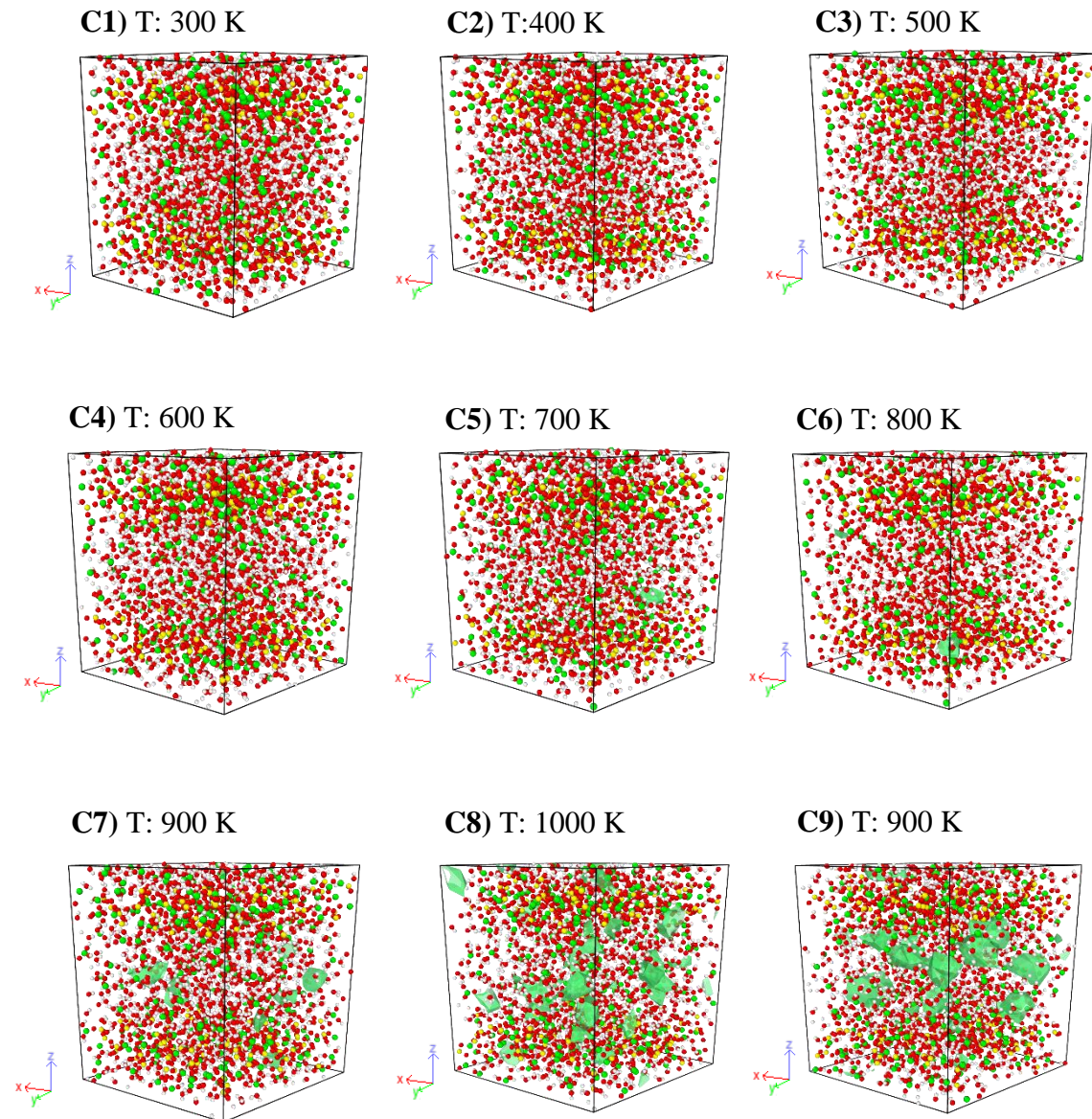
# ----- Check equilibration setting -----
fix      fout2 all ave/time 1 1000 1000 v_pe v_ke v_evdwl v_ecoul v_epair
v_elong v_etail v_temp v_press v_vol v_lx v_ly v_lz v_density ave  running
file min.profile
fix      fout1 all ave/time 1 ${nfrequ} ${nfrequ} v_Energy v_temp v_press file
out_energy.txt
fix      msd water ave/time 1 ${nfrequ} ${nfrequ} v_temp v_Energy
v_density c_msd[4] file msddumpfile_water
fix      msd1 ohw ave/time 1 ${nfrequ} ${nfrequ} v_temp v_Energy
v_density c_msd[4] file msddumpfile_ohw
fix      msd2 caw ave/time 1 ${nfrequ} ${nfrequ} v_temp v_Energy
v_density c_msd[4] file msddumpfile_caw
fix      msd3 CO2 ave/time 1 ${nfrequ} ${nfrequ} v_temp v_Energy
v_density c_msd[4] file msddumpfile_CO2
velocity all create 300.0 123456789
fix f2 law rigid molecule force * on on on torque * on on on
#fix ab all shake 0.0001 20 0 b 2 a 1
#fix zero go setforce 0.0 0.0 0.0

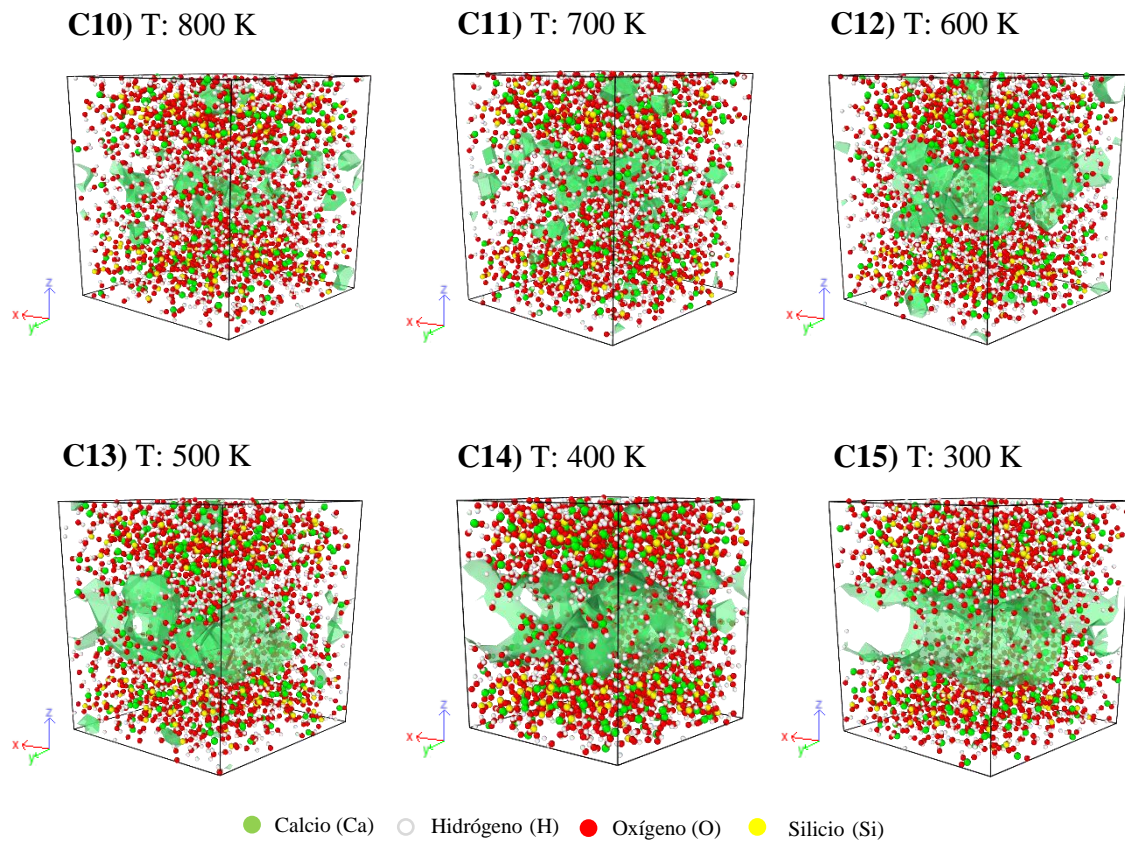
# ----- Equilibration (NVT) -----
print "----- Equilibration (NVT) start -----"
fix      f1 all nvt temp 300.0 300.0 ${tdamp}
run      500000
unfix    f1
write_data nvt_eq.dat
write_restart nvt_eq.restart

include mech.mod

```

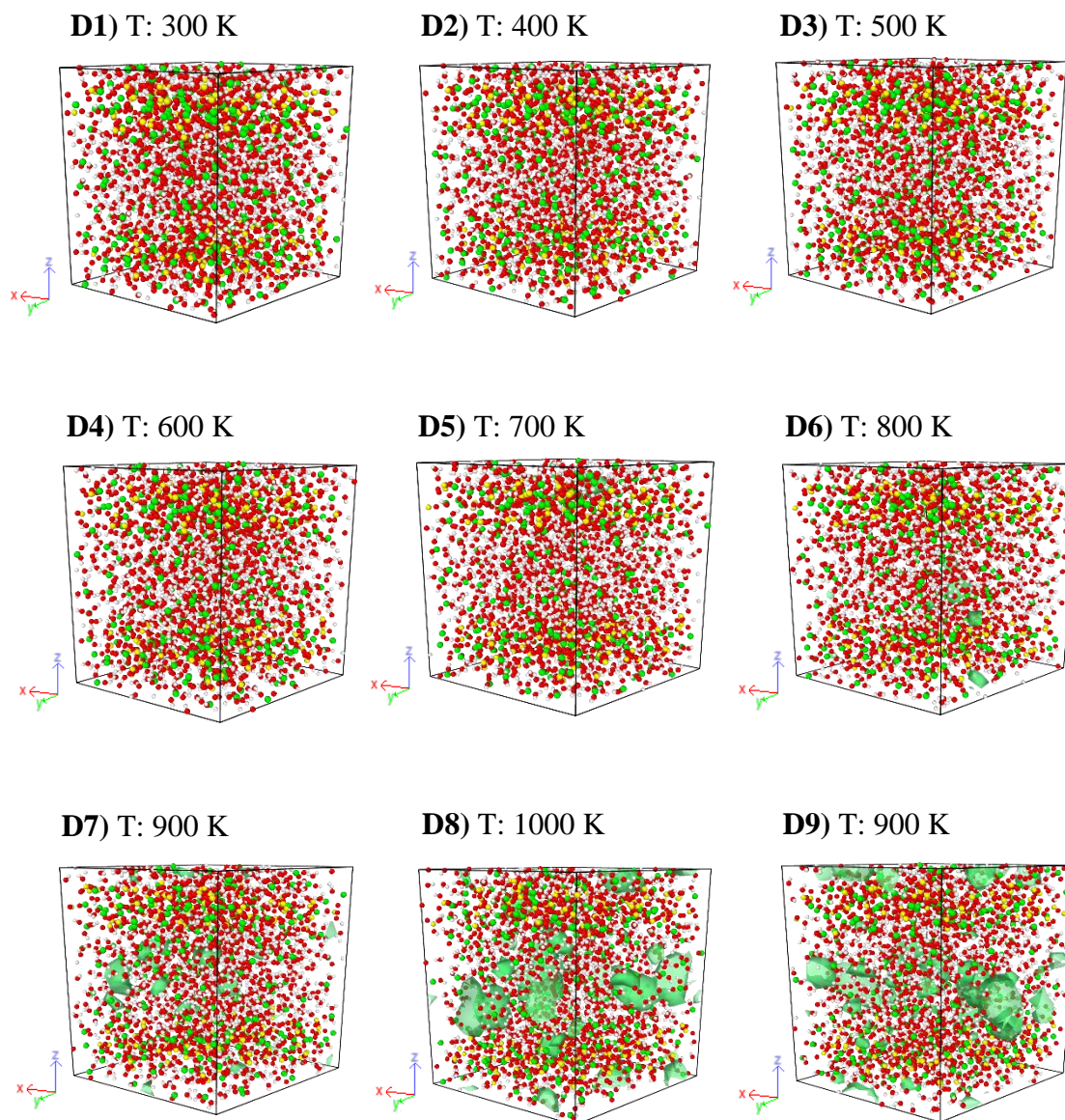
Apéndice C. Estructura Molecular del Gel C-S-H Relación C/S: 1.8 y W/S: 1.8

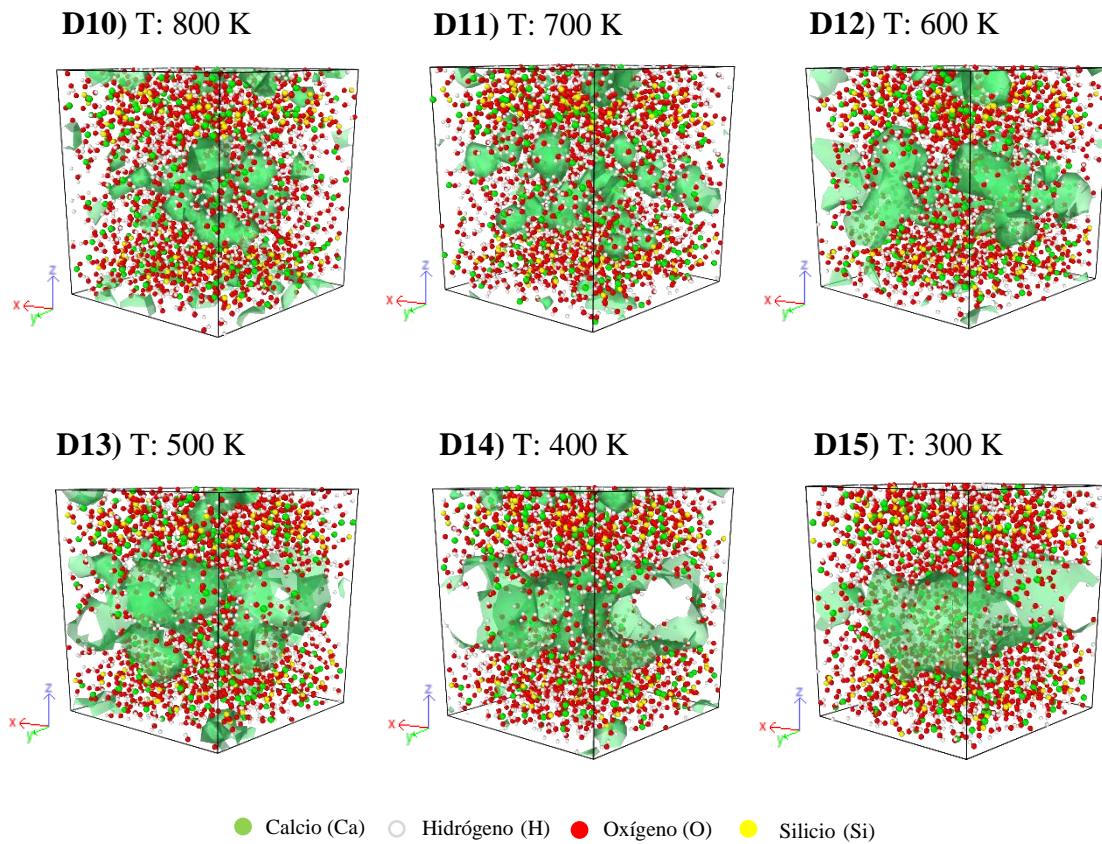




Apendice E. Estructura molecular tomada a cada paso de temperatura de 100 K del gel C-S-H relación C/S:1.8 W/S: 1.8. Visualizado en OVITO (Open Visualization Tool).

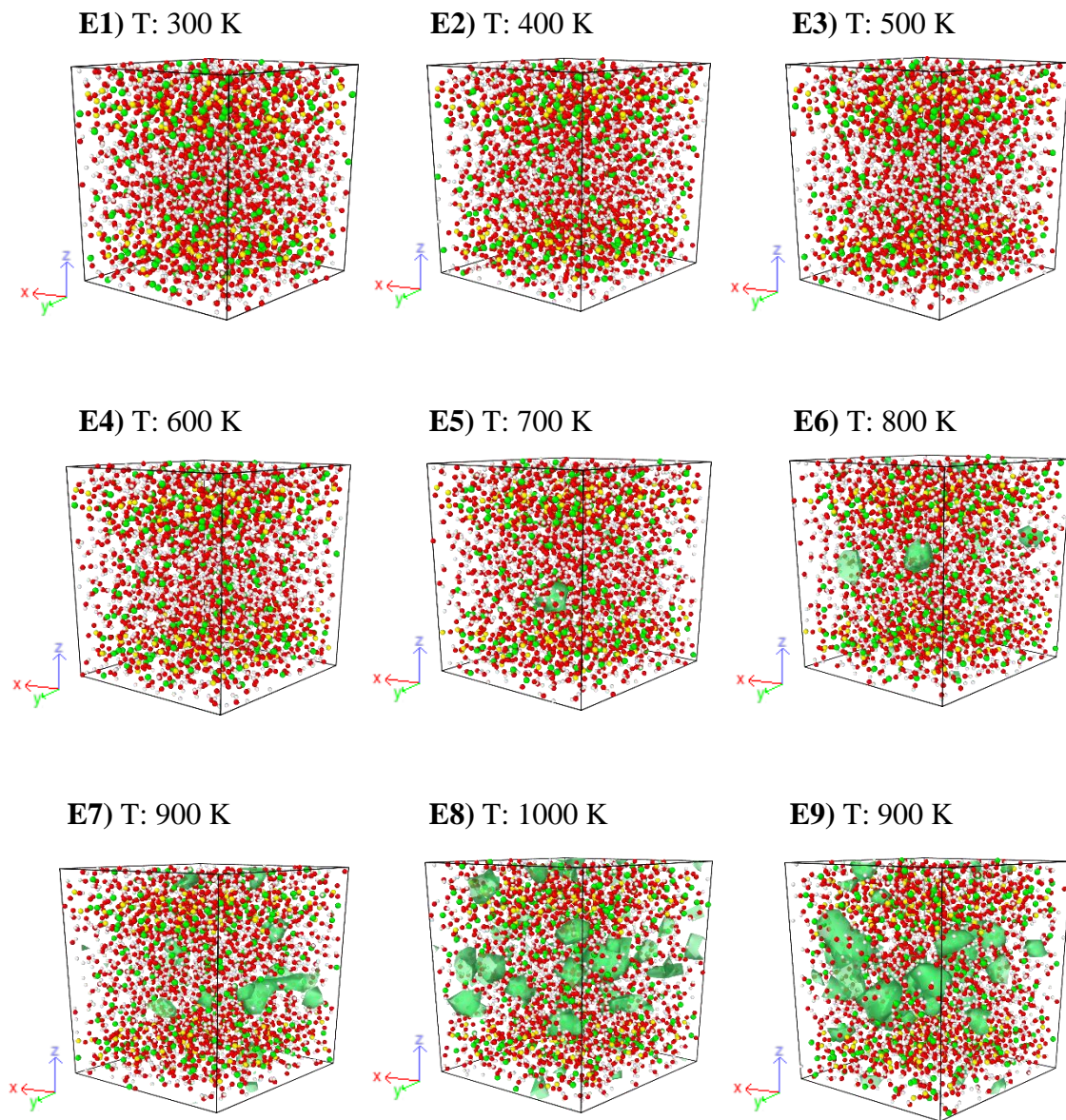
Apéndice D. Estructura Molecular del Gel C-S-H Relación C/S: 1.8 y W/S: 2.0

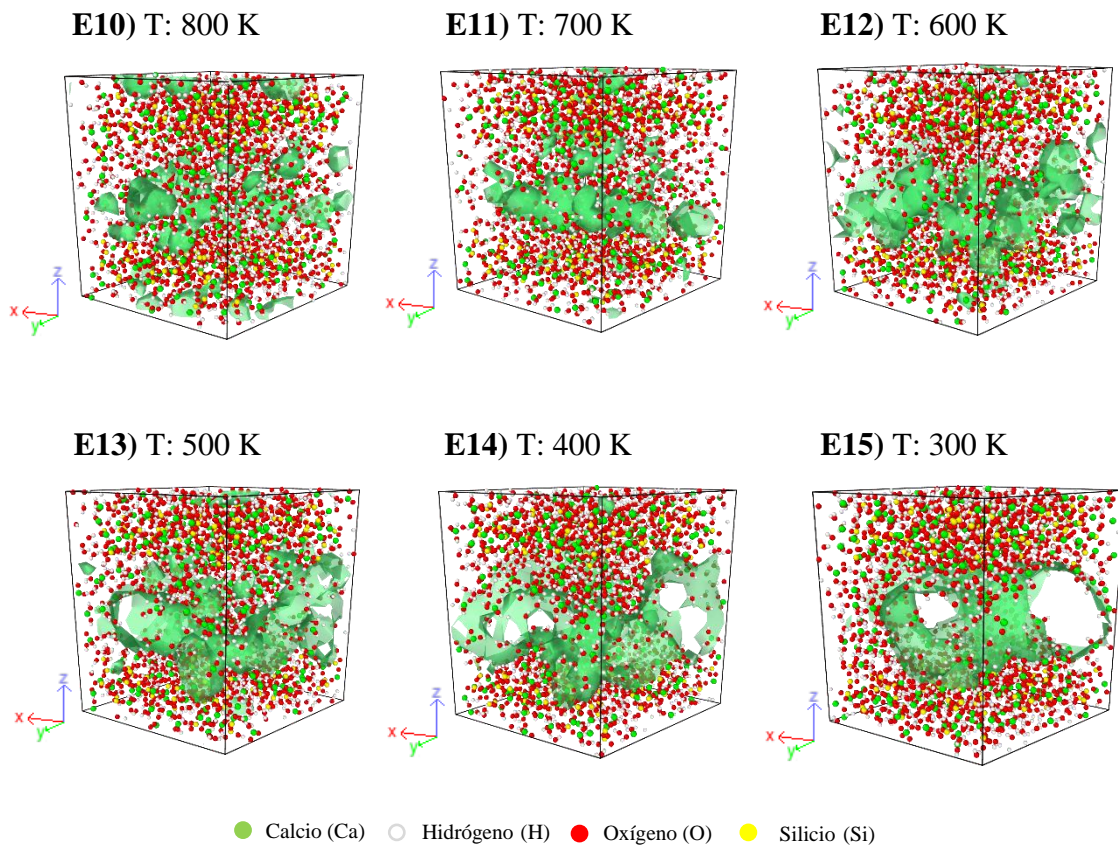




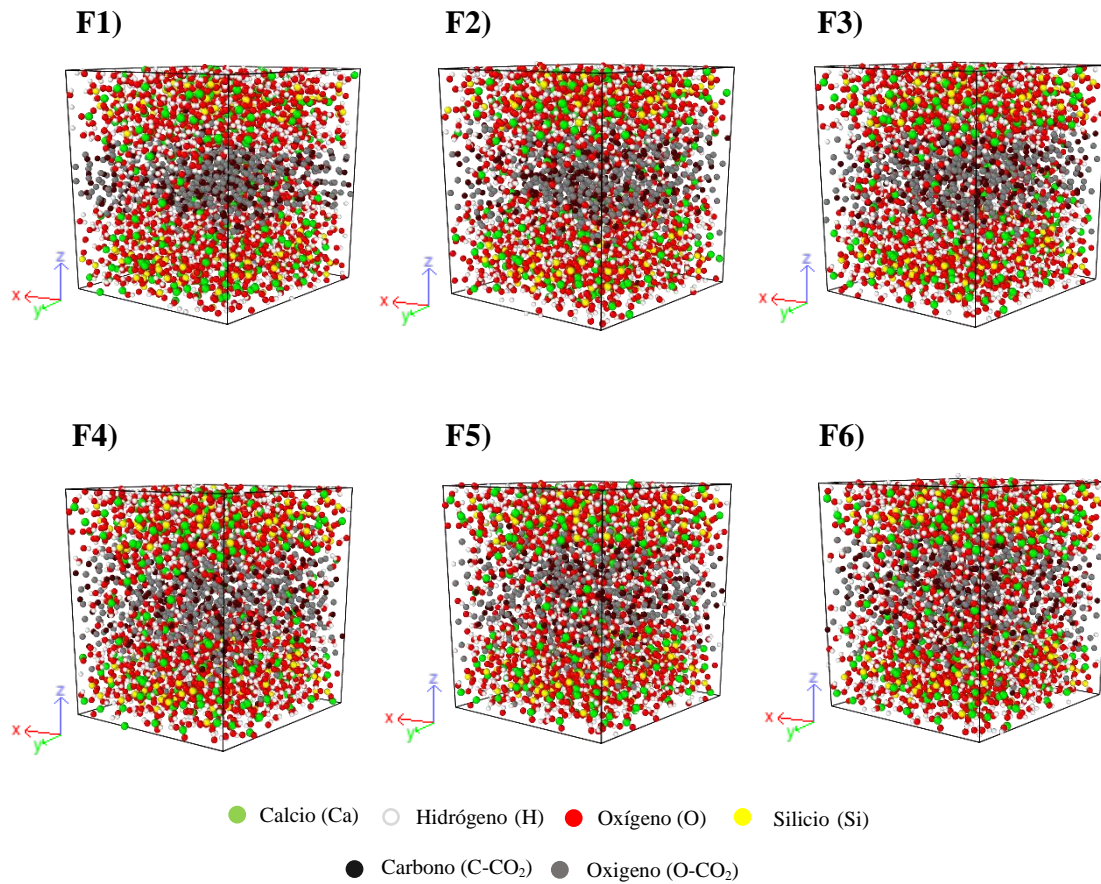
Apendice D. Estructura molecular tomada a cada paso de temperatura de 100 K del gel C-S-H relación C/S:1.8 W/S: 2.0. Visualizado en OVITO (Open Visualization Tool).

Apéndice E. Estructura Molecular del Gel C-S-H Relación C/S: 1.8 y W/S: 2.2

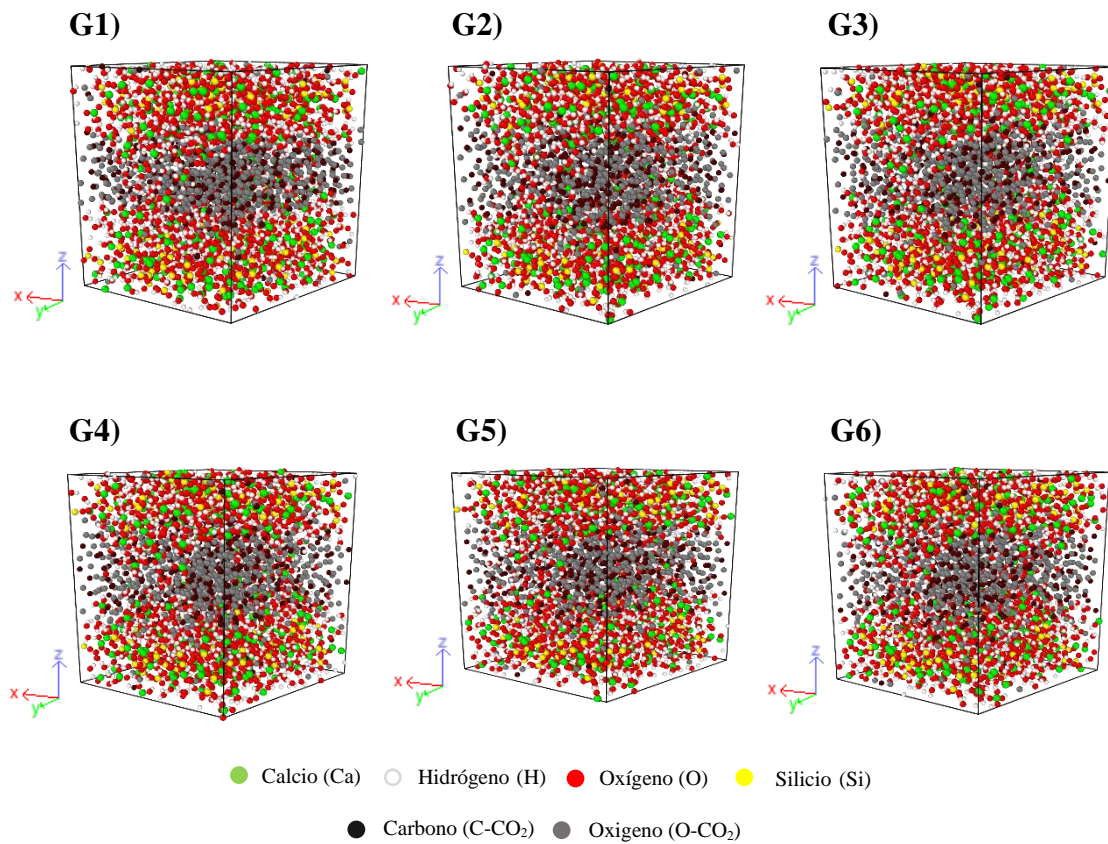




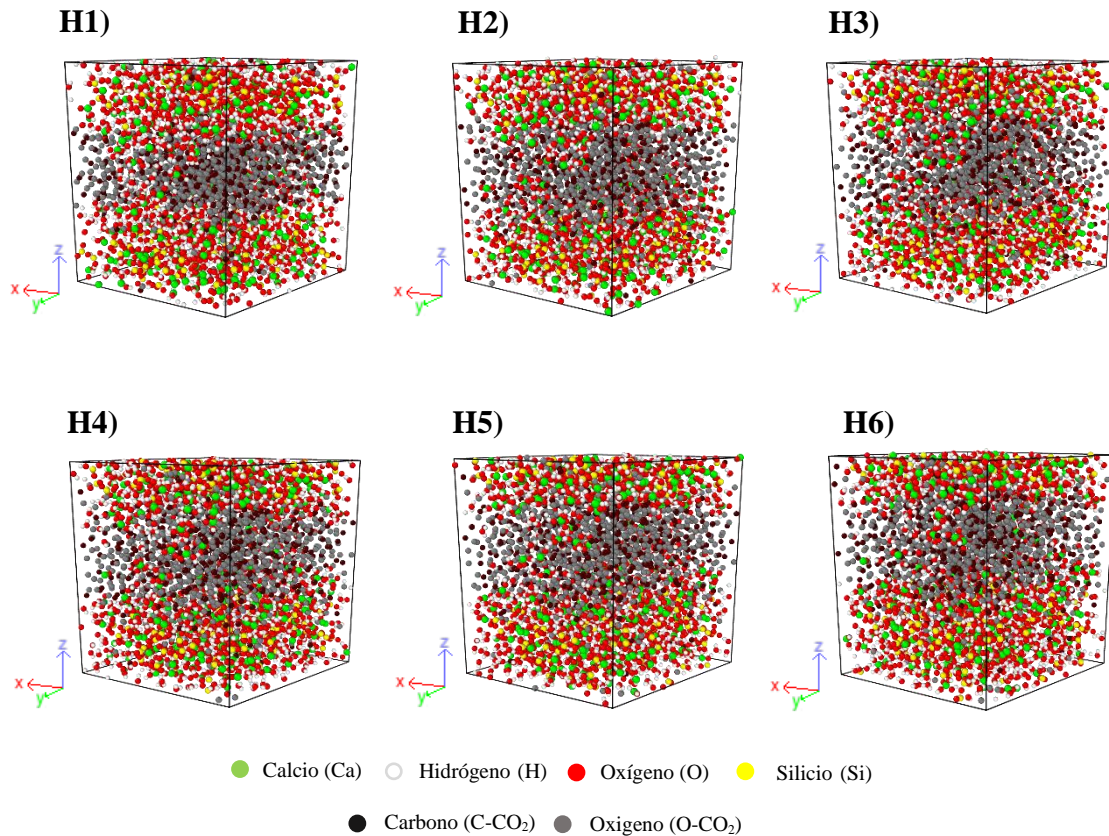
Apendice E. Estructura molecular tomada a cada paso de temperatura de 100 K del gel C-S-H relación C/S:1.8 W/S: 2.2. Visualizado en OVITO (Open Visualization Tool).

Apéndice F. Estructura Molecular del Modelo C-S-H/CO₂ Relación W/S: 1.8 y CO₂/S: 1.5

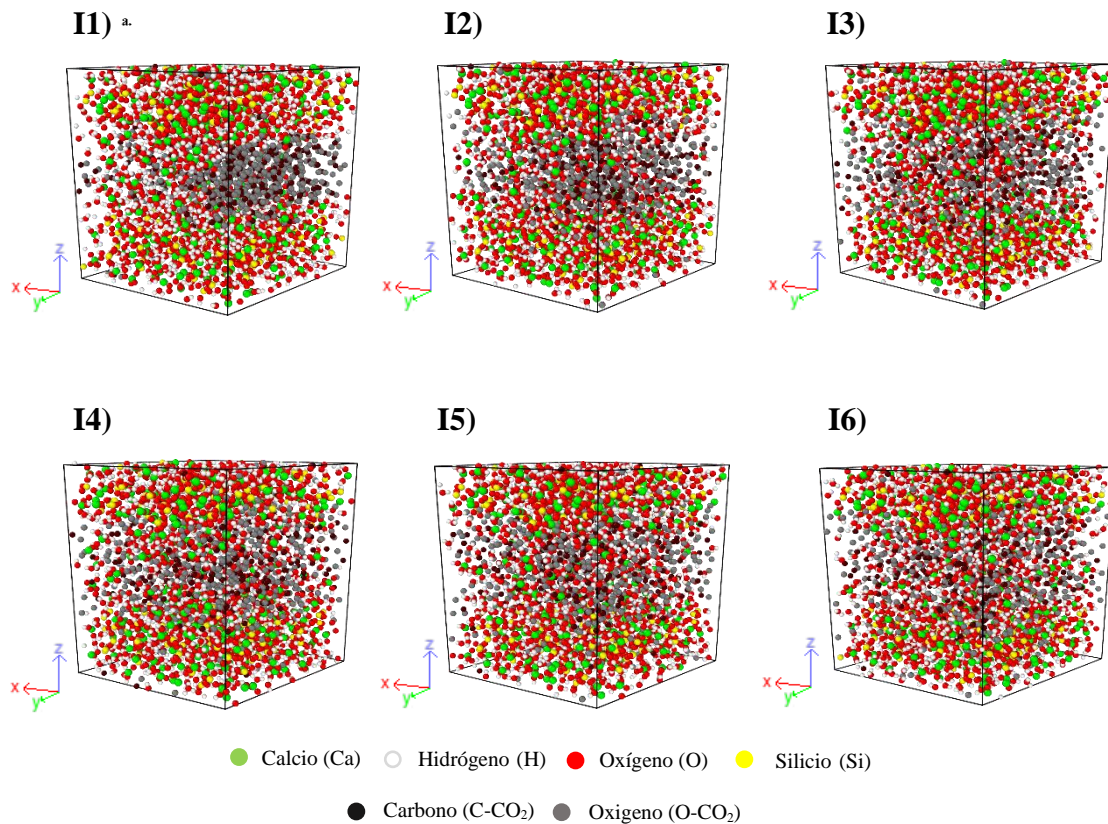
Apéndice F. Estructura molecular tomada cada paso de tiempo de 0.1 ns del modelo de C-S-H/CO₂ con relación W/S: 1.8 y relación CO₂/S: 1.5. Visualizado en OVITO (Open Visualization Tool).

Apéndice G. Estructura Molecular del Modelo C-S-H/CO₂ Relación W/S: 1.8 y CO₂/S: 2.0

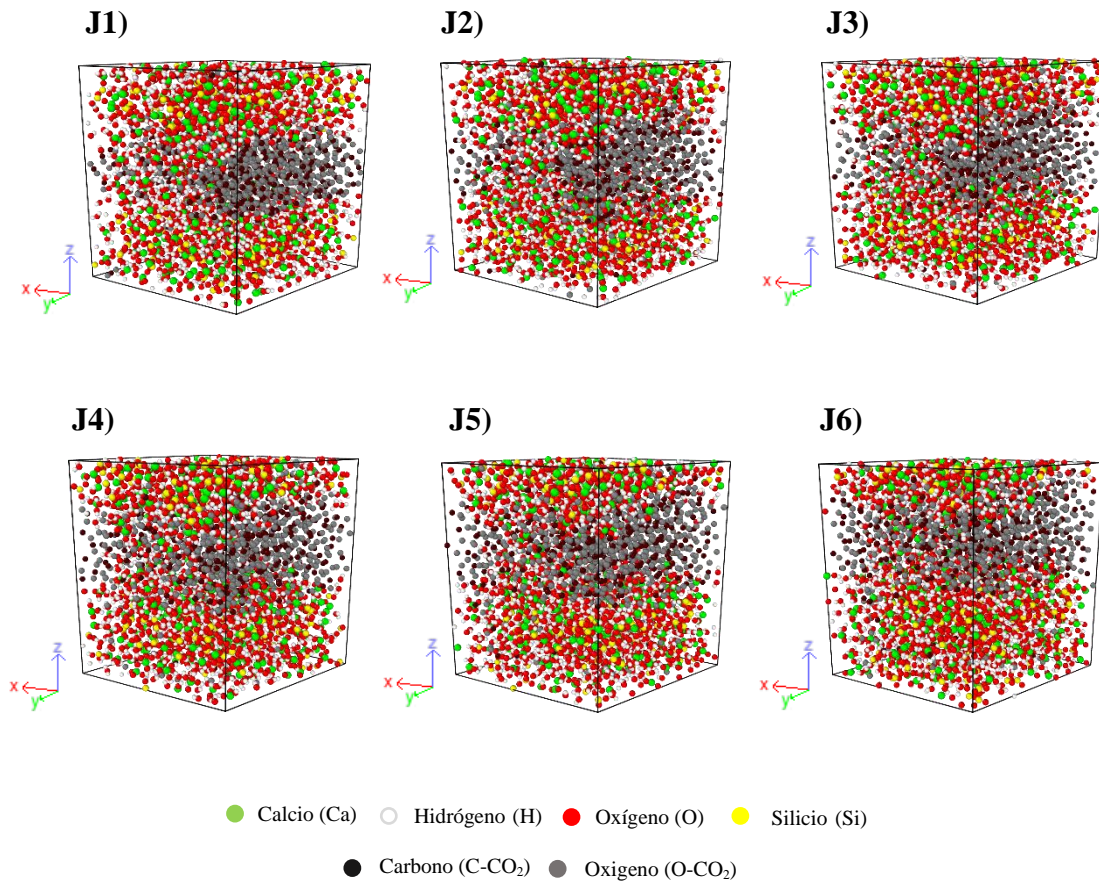
Apéndice G. Estructura molecular tomada cada paso de tiempo de 0.1 ns del modelo de C-S-H/CO₂ con relación W/S: 1.8 y relación CO₂/S: 2.0. Visualizado en OVITO (Open Visualization Tool).

Apéndice H. Estructura Molecular del Modelo C-S-H/CO₂ Relación W/S: 1.8 y CO₂/S: 2.5

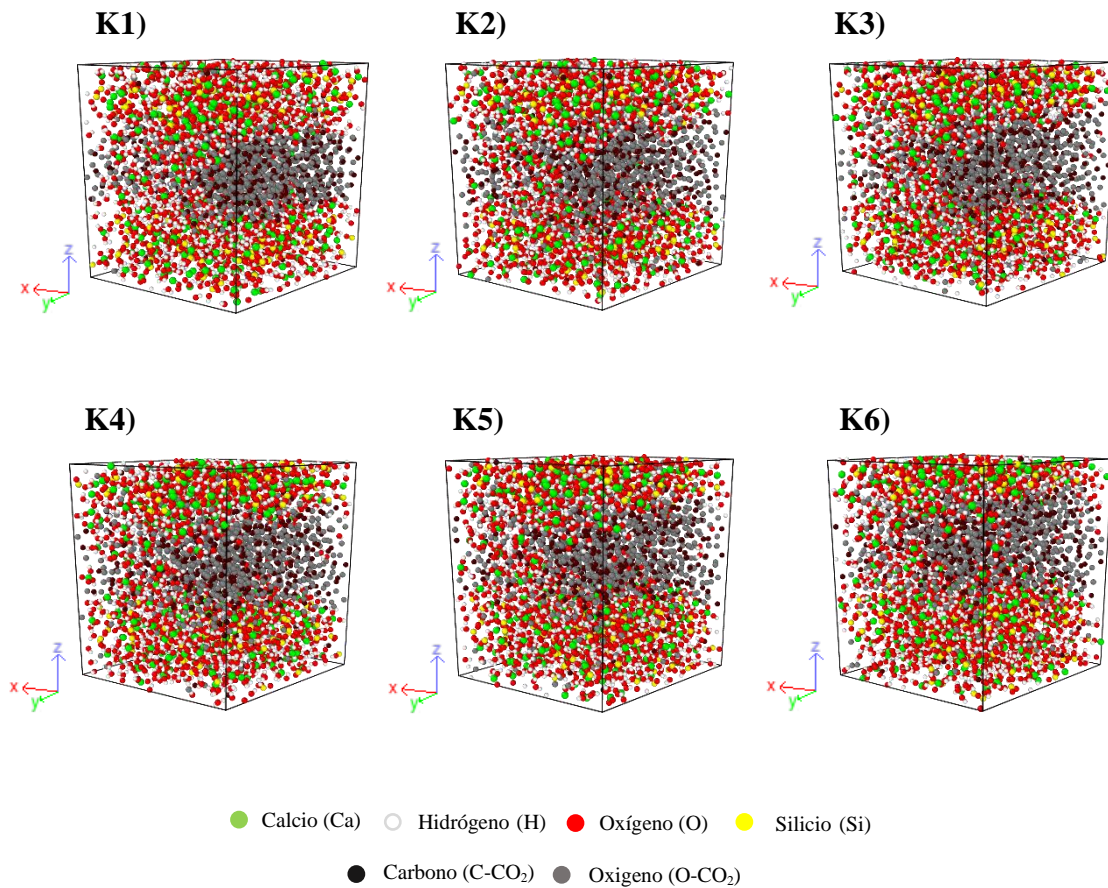
Apéndice H. Estructura molecular tomada cada paso de tiempo de 0.1 ns del modelo de C-S-H/CO₂ con relación W/S: 1.8 y relación CO₂/S: 2.5. Visualizado en OVITO (Open Visualization Tool).

Apéndice I. Estructura Molecular del Modelo C-S-H/CO₂ Relación W/S: 2.0 y CO₂/S: 1.5

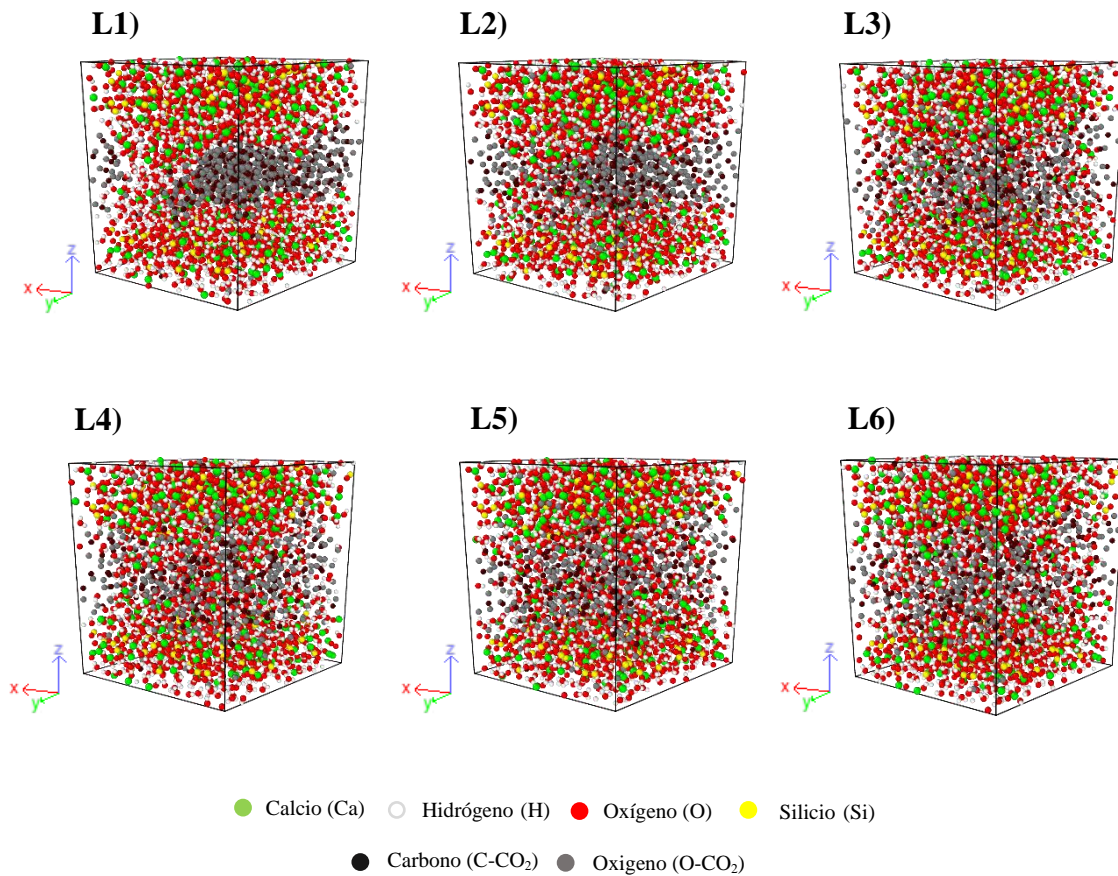
Apéndice I. Estructura molecular tomada a cada paso de tiempo de 0.1 ns del modelo de C-S-H/CO₂ con relación W/S: 2.0 y relación CO₂/S: 1.5. Visualizado en OVITO (Open Visualization Tool).

Apéndice J. Estructura Molecular del Modelo C-S-H/CO₂ Relación W/S: 2.0 y CO₂/S: 2.0

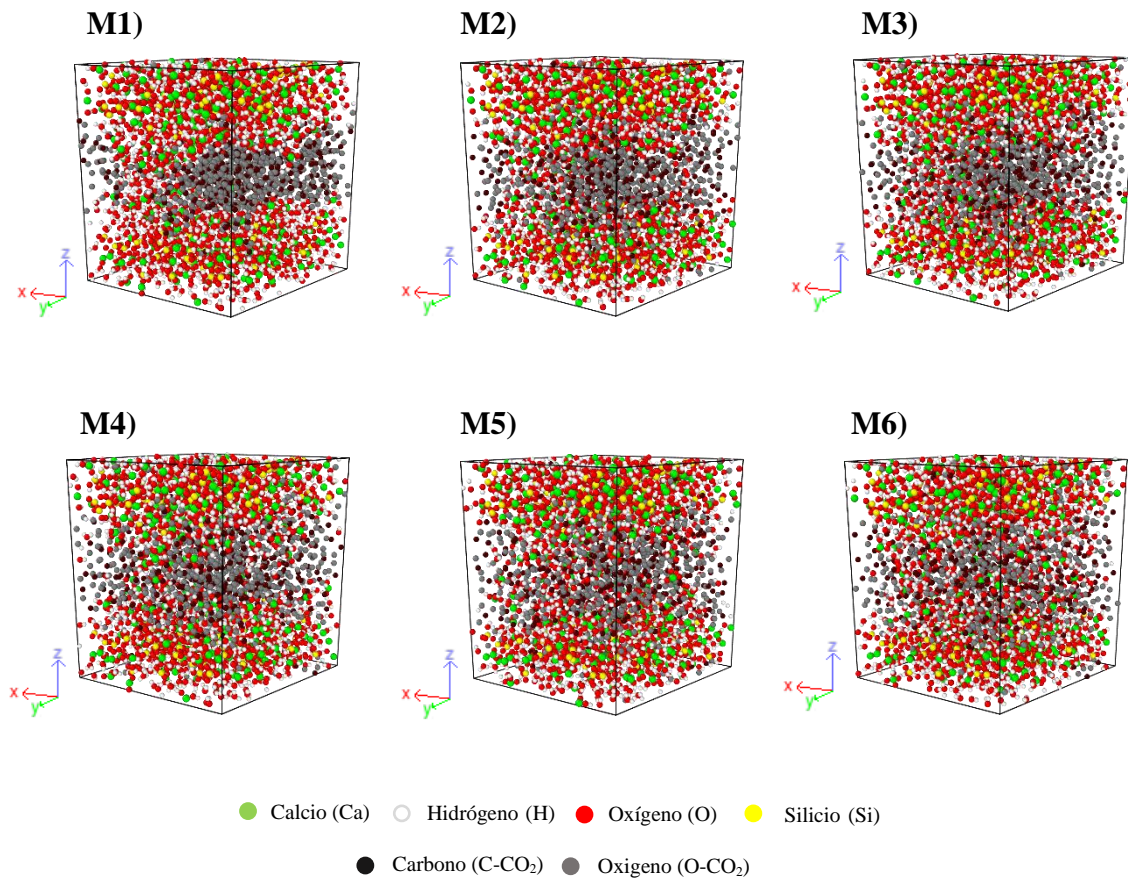
Apéndice J. Estructura molecular tomada a cada paso de tiempo de 0.1 ns del modelo de C-S-H/CO₂ con relación W/S: 2.0 y relación CO₂/S: 2.0. Visualizado en OVITO (Open Visualization Tool).

Apéndice K. Estructura Molecular del Modelo C-S-H/CO₂ Relación W/S: 2.0 y CO₂/S: 2.5

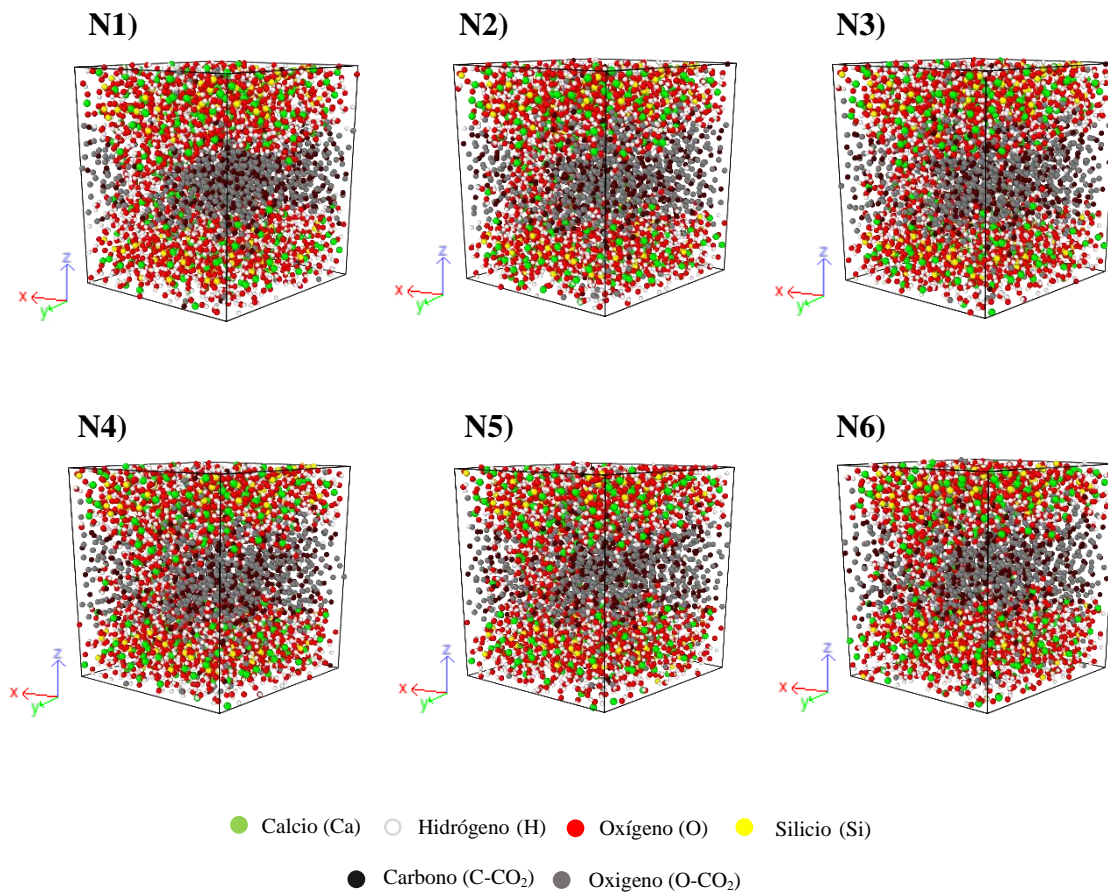
Apéndice K. Estructura molecular tomada a cada paso de tiempo de 0.1 ns del modelo de C-S-H/CO₂ con relación W/S: 2.0 y relación CO₂/S: 2.5. Visualizado en OVITO (Open Visualization Tool).

Apéndice L. Estructura Molecular del Modelo C-S-H/CO₂ Relación W/S: 2.2 y CO₂/S: 1.5

Apéndice L. Estructura molecular tomada a cada paso de tiempo de 0.1 ns del modelo de C-S-H/CO₂ con relación W/S: 2.2 y relación CO₂/S: 1.5. Visualizado en OVITO (Open Visualization Tool).

Apéndice M. Estructura Molecular del Modelo C-S-H/CO₂ Relación W/S: 2.2 y CO₂/S: 2.0

Apéndice M. Estructura molecular tomada a cada paso de tiempo de 0.1 ns del modelo de C-S-H/CO₂ con relación W/S: 2.2 y relación CO₂/S: 2.0. Visualizado en OVITO (Open Visualization Tool).

Apéndice N. Estructura Molecular del modelo C-S-H/CO₂ Relación W/S: 2.2 y CO₂/S: 2.5

Apéndice N. Estructura molecular tomada a cada paso de tiempo de 0.1 ns del modelo de C-S-H/CO₂ con relación W/S: 2.2 y relación CO₂/S: 2.5. Visualizado en OVITO (Open Visualization Tool).