

Simulación mediante dinámica molecular de la interacción entre nanomateriales y el principal componente de hidratación del cemento para el mejoramiento de propiedades mecánicas

Tatiana Milena Muñoz Arias

Trabajo de grado para optar por el título de Magíster en Ingeniería de Hidrocarburos

Director

Germán González Silva

PhD en Ingeniería Química

Codirector

Luis Eduardo Zapata Orduz

PhD en Ingeniería Civil

Codirector

Gustavo Emilio Ramirez Caballero

Ph.D. Ciencia y Tecnología de los Materiales

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas

Escuela de Ingeniería de Petróleos

Maestría en Ingeniería de Hidrocarburos

Bucaramanga

2024

Dedicatoria

A mis queridos padres Estrella e Israel y a mis hermanos Alexandra y Andrés, su amor y apoyo son mi mayor fortaleza. recordándome siempre que los límites solo existen en la mente y que el éxito es el fruto del trabajo arduo y la perseverancia. Los amo con todo mi corazón.

Finalmente, el amor de mi vida Anderzon González por creer en mí y ser mi fuente de inspiración constante.

Agradecimientos

A Dios, fuente de inspiración y fortaleza.

A mi director de investigación, el Dr. Germán González Silva, por su orientación experta y su apoyo constante a lo largo de este proceso.

A Camilo Andrés López Mesa, por su valiosa mentoría y conocimiento que fueron un pilar fundamental para para el éxito de este trabajo.

A los estudiantes de pregrado y en general a los integrantes del grupo de investigación de Estabilidad de Pozos que contribuyeron en esta línea de investigación.

Tabla de contenido

Introducción	15
Objetivos	17
Objetivo General.....	17
Objetivos Específicos.....	17
Fundamentos teóricos, Metodología y Construcción de Modelos.....	18
Integridad del Cemento en Pozos de Petróleo y Gas	18
Generalidades del Cemento Portland	18
Cemento Hidratado a Nano Escala	19
Generalidades Gel de Silicato de Calcio Hidratado.....	19
<i>Formación del Gel C-S-H</i>	20
<i>Mecanismo de Hidratación</i>	20
Etapa I Periodo de Preinducción	21
Etapa II Periodo de Inducción.....	21
Etapa III Periodo de Aceleración.	22
Etapa IV Post-Aceleración.....	22
<i>Minerales análogos al gel C-S-H</i>	22
<i>Estructura Molecular del Modelo Gel C-S-H</i>	23
<i>Relación Calcio/Silicio</i>	24
<i>Contenido de Agua y Densidad</i>	25
Generalidades de Nanopartículas Aplicadas como Material de Refuerzo.....	26
<i>Nanotecnología Aplicada a Cementos</i>	26
Propiedades Mecánicas	29
<i>Prueba de Tensión Uniaxial</i>	30
<i>Propiedades Mecánicas del Silicato de Calcio Hidratado</i>	31
<i>Relación de Esfuerzo-Deformación</i>	32

<i>Curva de Esfuerzo de Deformación</i>	32
Generalidades Técnicas de Dinámica Molecular.....	35
<i>Mecánica Molecular</i>	35
<i>Campos de Fuerza</i>	35
<i>Métodos de Minimización de Energía</i>	36
<i>Dinámica Molecular</i>	37
<i>Condiciones de Frontera</i>	38
<i>Ensamble</i>	39
<i>Desarrollo de Bases de Datos para Campos de Fuerzas de Materiales a Base de Cemento</i>	39
Desarrollo Diseño Experimental.....	40
Construcción Estructuras Moleculares	40
<i>Construcción Estructura Base Gel C-S-H</i>	40
<i>Construcción Nanomateriales</i>	47
Construcción Láminas de Óxido de Grafeno.	48
Construcción Oxido de Silicio.	50
<i>Construcción Gel C-S-H con Nanomateriales</i>	52
Construcción Estructura Gel C-S-H con Láminas Óxido de Grafeno.	53
Construcción Estructura Gel C-S-H con Óxido de Silicio.....	53
Construcción Etapas de Simulación.....	54
Análisis de Resultados	56
<i>Resultados Estructura Base Gel C-S-H</i>	56
Validación gel C-S-H.....	57
<i>Resultados gel C-S-H con nanomateriales</i>	62
Validación Gel C-S-H con Nanomateriales	63
Comparación Resultados Gel C-S-H y Gel con Nanomateriales	73

Dinámica Molecular en Cementos y Nanomateriales	7
Conclusiones	80
Recomendaciones	82
Referencias Bibliográficas	83

Lista de Figuras

Figura 1 <i>Estructura cristalina de gel C-S-H</i>	23
Figura 2 <i>Algoritmo general de dinámica molecular</i>	38
Figura 3 <i>Estructura de la Torbemorita</i>	41
Figura 4 <i>Construcción estructura base del gel C-S-H</i>	42
Figura 5 <i>Histograma de Frecuencias Relación C/S Gel C-S-H</i>	43
Figura 6 <i>Construcción estructura molecular gel C-S-H</i>	45
Figura 7 <i>Estructura final gel C-S-H</i>	45
Figura 8 <i>Diagrama de proceso metodología construcción modelo base</i>	47
Figura 9 <i>Diagrama de proceso algoritmo construcción láminas de óxido de grafeno</i>	49
Figura 10 <i>Representación gráfica de la estructura atómica de las láminas de grafeno</i>	50
Figura 11 <i>Estructura final de la nanopartícula de sílice</i>	51
Figura 12 <i>Estructura base del gel C-S-H replicada</i>	52
Figura 13 <i>Metodología construcción modelo base con láminas de óxido de grafeno</i>	53
Figura 14 <i>Esquema metodología construcción modelo base con láminas de óxido de Silicio</i> 54	
Figura 15 <i>Etapas de recocido simulado</i>	55
Figura 16 <i>Etapas de producción</i>	55
Figura 17 <i>Estructura final gel C-S-H C/S: 1.8 W/S: 2.0</i>	56
Figura 18 <i>Energía potencial y cinética para modelos base gel C-S-H</i>	57
Figura 19 <i>Porcentaje de error del diseño experimental</i>	62
Figura 20 <i>Estructuras finales gel C-S-H con nanomateriales con C/S 1.8 W/S 2.0</i>	63
Figura 21 <i>Energía potencial gel C-S-H con óxido de silicio y láminas de óxido de grafeno</i> ..	64
Figura 22 <i>Energía Cinética gel C-S-H con óxido de silicio y láminas de óxido de grafeno</i> ..	66

Figura 23 <i>Correlación entre la relación W_{Si} y la relación de poisson para el modelo de gel, el modelo con láminas de grafeno y con óxido de grafeno.....</i>	72
Figura 24 <i>Comportamiento densidad Diseño experimental</i>	74
Figura 25 <i>Comportamiento Volumen diseño experimental.....</i>	75
Figura 26 <i>Comportamiento incremento propiedades mecánicas al adicional nanomateriales</i>	78

Lista de Tablas

Tabla 1 <i>Parámetros principales estructura base gel C-S-H</i>	42
Tabla 2 <i>Parámetros diseño experimental</i>	43
Tabla 3 <i>Parámetros láminas de grafeno</i>	50
Tabla 4 <i>Diámetros de nanopartículas usados en estudios experimentales</i>	50
Tabla 5 <i>Peso y fórmula molecular nanopartícula de sílice</i>	52
Tabla 6 <i>Etapas de construcción simulación</i>	56
Tabla 7 <i>Propiedades mecánicas gel C-S-H</i>	59
Tabla 8 <i>Propiedades mecánicas promediada relación W/S</i>	60
Tabla 9 <i>Propiedades mecánicas finales gel C-S-H</i>	61
Tabla 10 <i>Propiedades mecánicas gel C-S-H reportadas por Hou</i>	61
Tabla 11 <i>Propiedades mecánicas gel C-S-H con lámina de óxido de grafeno</i>	67
Tabla 12 <i>Propiedades mecánicas gel C-S-H con óxido de silicio</i>	69
Tabla 13 <i>Propiedades mecánicas promedio gel C-S-H con nanomateriales</i>	70
Tabla 14 <i>Propiedades mecánicas finales diseño experimental</i>	71
Tabla 15 <i>Comportamiento Volumen y densidad gel C-S-H con nanomateriales</i>	77

Resumen

Título: Simulación mediante dinámica molecular de la interacción entre nanomateriales y el principal componente de hidratación del cemento para el mejoramiento de propiedades mecánicas*

Palabras clave: gel C-S-H, nanomateriales, propiedades mecánicas, dinámica molecular.

La cementación es una operación crítica en la industria petrolera. Diferentes factores pueden afectar el desempeño mecánico del pozo dadas las condiciones severas de presión, temperatura y exposición en ambientes hostiles a las que se somete el cemento dentro pozo. Sin embargo, para comprender el desempeño mecánico del material a escala macro, se necesita comprender también su comportamiento molecular. El objetivo de este trabajo es evaluar la efectividad de nanopartículas como refuerzo dentro de una estructura de silicato de calcio hidratado o gel C-S-H, principal producto de hidratación del cemento Portland mediante la técnica de dinámica molecular, lo cual permitiría la predicción de propiedades mecánicas, además de una evaluación cuantitativa de los cambios en las principales propiedades elásticas del sistema como módulo de Young, Shear, Bulk, y coeficiente de Poisson de un modelo base con respecto a un modelo influenciado por los sistemas nanoestructurados propuestos en este estudio. La metodología de esta investigación se basa en la construcción y validación del modelo base con tres diferentes tipos de relaciones calcio/ silicio 1.6, 1.7 y 1.8 típicas de un cemento Portland, además de la variación en la relación de agua/silicio de 1.2, 1.4, 1.6, 1.8 y 2.0. Considerando los resultados obtenidos con el gel C-S-H y al incluir la lámina óxido de grafeno, las propiedades elásticas se modificaron de la siguiente manera: La adición de las láminas al gel generó un aumento considerable en todas sus propiedades, el mayor aumento se presentó en el módulo de

Voight Bulk con un 40.80% de mayor resistencia, por otra parte, el aumento de menor magnitud se dió en el módulo de Voight Shear con un incremento del 18.26%. La adición del silicio al gel C-S-H también condujo a una mejora de sus propiedades mecánicas, en este caso el mayor incremento se produjo en el módulo de Bulk Reuss correspondiente a un 19,99%. Por otro lado, el menor aumento en el módulo de Shear Reuss con un 0,49%.

Abstract

Title: Molecular Dynamics Simulation of the Interaction between Nanomaterials and the Main Hydration Component of Cement for Mechanical Properties Enhancement.

Keywords: C-S-H gel, nanomaterials, mechanical properties, molecular dynamics.

Cementation is a critical operation in the oil industry. Various factors can affect the mechanical performance of the well due to the severe conditions of pressure, temperature, and exposure to hostile environments to which the cement is subjected within the well. However, to understand the material's mechanical performance on a macro scale, its molecular behavior also needs to be understood. The objective of this work is to evaluate the effectiveness of nanoparticles as reinforcement within a structure of calcium silicate hydrate or C-S-H gel, the main hydration product of Portland cement, using molecular dynamics techniques, which would allow the prediction of mechanical properties, as well as a quantitative evaluation of changes in the main elastic properties of the system such as young's modulus, shear modulus, bulk modulus, and Poisson's ratio of a base model with respect to a model influenced by the nanostructured systems proposed in this study. The methodology of this research is based on the construction and validation of the base model with three different calcium/silicon ratios 1.6, 1.7, and 1.8 typical of Portland cement, in addition to the variation in the water/silicon ratio of 1.2, 1.4, 1.6, 1.8, and 2.0. Considering the results obtained with the C-S-H gel and the inclusion of graphene oxide layers, the elastic properties were modified as follows: The addition of the layers to the gel generated a considerable increase in all its properties, with the greatest increase occurring in the voight bulk modulus with a 40.80% increase in strength, while the smallest increase occurred in the voight shear modulus with an 18.26% increase. The addition of silicon to the C-S-H gel also

led to an improvement in its mechanical properties, in this case, the greatest increase occurred in the reuss bulk modulus corresponding to a 19.99% increase. On the other hand, the smallest increase in the reuss shear modulus was 0.49%.

Introducción

La cementación es una operación crítica en la industria Petrolera, el éxito en el trabajo de completamiento es un factor decisivo para la fase de producción de un pozo de petróleo o gas, que a su vez depende de la integridad en la cementación primaria del pozo (Nelson & Guillot, 2006). Lo anterior se cumple si se garantiza el ciclo de planificación, diseño y ejecución como cualquier otro proyecto, al lograrse el cumplimiento de estas fases, se pueden obtener ciertas ventajas operacionales, tales como: la reducción de costos, ahorro económico, mantenimiento en la integridad del pozo, operadores y del medio ambiente.

Un trabajo de cementación consiste en colocar una lechada de cemento adecuada entre el espacio anular del casing y la formación, el principal objetivo es mantener la integridad del pozo durante su vida útil, además de asegurar el aislamiento de zonas productoras de petróleo, agua y gas, evitar la migración de fluidos entre formaciones y el *wellbore*, dar estabilidad al pozo y proteger el casing de elementos agresivos que causan corrosión, los cuales se ven afectados por factores mecánicos y químicos *Kiran et al., (2017)*. Algunos inconvenientes en el trabajo de cementación debido a un mal diseño o formulación del cemento pueden afectar el desempeño mecánico del mismo, dadas las condiciones severas de presión y temperatura, la exposición a ambientes hostiles dentro del pozo que conllevan a la degradación, reducción de la resistencia mecánica, fracturamiento o cracking, mala adherencia, permeabilidad y encogimiento del cemento, estos factores afectan la integridad mecánica del pozo a mediano y largo plazo. Sin embargo, para comprender el desempeño mecánico del material a escala macro, se necesita entender el comportamiento molecular desde la escala nano, principalmente del producto de hidratación silicato de calcio hidratado o gel (C-S-H), ya que es el componente responsable en más de un 60%, en explicar el comportamiento mecánico, de transporte y químico del cemento

hidratado (Hou, 2020). Por esta razón, esta investigación busca obtener un modelo de simulación, mediante la aplicación de la técnica atomística de dinámica molecular (DM), que permita representar el comportamiento de las moléculas a partir del modelado de los principales compuestos del cemento Portland y de nanomateriales a través del uso de métodos y herramientas computacionales que permitan la predicción de propiedades mecánicas a fin de evaluar la efectividad de la aplicación de nanomateriales como refuerzo para el mejoramiento del desempeño mecánico del cemento.

Objetivos

Objetivo General

Simular mediante técnicas de dinámica molecular la interacción entre nanomateriales y el principal componente de hidratación del cemento para el mejoramiento de propiedades mecánicas.

Objetivos Específicos

- Estudiar la estructura y metodología de construcción del principal producto de hidratación del cemento Portland cuando se incorporan diferentes nanomateriales en el estudio de propiedades mecánicas.
- Simular mediante un modelo de dinámica molecular el gel silicato de calcio hidratado C-S-H con diferentes sistemas nanoestructurados.
- Evaluar el efecto de los diferentes nanomateriales sobre las propiedades mecánicas de la estructura del gel C-S-H.

Fundamentos teóricos, Metodología y Construcción de Modelos

En este capítulo se da una introducción sobre los fundamentos teóricos y generalidades del cemento a nivel macro hasta profundizar a la escala nano, donde actúa el principal componente de hidratación del cemento y de su relación con la dinámica molecular para la predicción de propiedades mecánicas bajo la construcción de los modelos de gel C-S-H.

Integridad del Cemento en Pozos de Petróleo y Gas

Las condiciones químicas y físicas que están presentes en el pozo tienen un efecto en el performance del cemento que afectan propiedades como la adherencia, resistencia y durabilidad, el cemento Portland aplicado a este tipo de trabajos debe ser un material que presente alto rendimiento, ya que entre los factores físicos y químicos más influyentes son los debidos a la temperatura, presión, influencia química de la salmuera que afecta las lechadas del cemento y otros fluidos como el lodo de perforación, presencia de gases ácidos, además de la variabilidad y heterogeneidad del perfil de la pared del pozo. Lo anterior implica un entorno extremadamente complejo que genera dificultades en la lechada de cemento, por lo tanto, la tecnología de producción, diseño y elección del tipo de cemento, su correcta formulación y ejecución en el trabajo de inyección son críticos para tener un trabajo de cementación y completamiento exitoso (Pikłowska, 2017).

Generalidades del Cemento Portland

Es el material más usado en la industria de construcción, siendo uno de los recursos más utilizados en el mundo después del agua, sin embargo, este material no es perfecto, uno de los principales defectos es la baja resistencia de tensión y flexión comparado con la resistencia a la compresión, ya que generalmente corresponde a un 10 y 15% respectivamente. El cemento hidratado tiene una retracción química y autógena según las condiciones en el que se encuentre,

además ambientalmente su fabricación tiene una relación aproximadamente de 0.85 ton de CO₂ por 1 ton de cemento Portland producido, también el material se ve afectado por ataques agresivos del ambiente sobre todo en salmueras debido al ataque de iones que generan expansión y cracking además de la pérdida de resistencia a la cohesión del material, sin embargo el estudio aplicado al mejoramiento y nuevo diseño del material mediante el uso de nanotecnología y de adición de materiales de refuerzo mejorarían la resistencia, compensaría la retracción, la adición de minerales o polímeros mejoraría la durabilidad, inclusive mediante materiales suplementarios se podría reemplazar parte del cemento usado con el fin de alcanzar un material sostenible (Hou, 2020).

Cemento Hidratado a Nano Escala

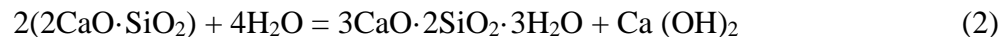
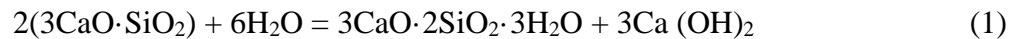
La pasta de cemento presenta una estructura heterogénea, siendo un material poroso además de su complejidad física y estructural debido a sus diferentes fases y a su composición, la reacción de hidratación da como productos principales el gel C-S-H, el hidróxido de calcio (CH) o Portlandita, además de etringita y monosulfoaluminatos, sin embargo es el gel C-S-H que toma un valor entre 50-70% en la contribución de producto hidratado y le da esa resistencia mecánica al material, siendo el principal componente clave dentro de los materiales cementicios, sin embargo debido a la complejidad del gel C-S-H la construcción básica de los elementos del cemento hidratado no ha sido entendida actualmente, sin embargo se hace necesario el entendimiento de su comportamiento a nano y microescala ya que es el enlace para el comportamiento a escala macro (Hou, 2020).

Generalidades Gel de Silicato de Calcio Hidratado

A continuación, se explica la formación del principal producto de hidratación o gel C-S-H, mecanismos de hidratación, principales minerales análogos y estructura molecular.

Formación del Gel C-S-H

La hidratación del cemento es la reacción entre el polvo de cemento seco y agua. El cemento Portland tiene cuatro compuestos principales: silicato tricálcico (C_3S), silicato dicálcico (C_2S), aluminato tricálcico (C_3A) y aluminoferrita tetracálcica (C_4AF). El producto de hidratación para la fase de aluminato es la etringita, este es un material que cristaliza en forma de aguja. Los C_3S y C_2S , que comprenden más del 80% en peso de la mayoría del cemento, son responsables de la composición principal de los productos de hidratación. El C_3S es la fase más importante en el cemento para el desarrollo de resistencia durante el primer mes, el C_2S reacciona mucho más lentamente y contribuye a la resistencia a largo plazo del cemento. Ambas fases de silicato reaccionan con el agua para formar hidróxido de calcio y un gel rígido de hidrato de silicato de calcio denominado gel C-S-H (López Meza, 2022).



El gel C-S-H es el principal producto de hidratación ocupando más del 60% del componente estructural en el cemento hidratado. Se cree que C-S-H es responsable de la resistencia, contracción y durabilidad del cemento Portland. Sin embargo, debido a la diversidad de la relación de Ca/Si y el contenido estructural de agua, la composición real del gel C-S-H no es tan simple como se propone en las fórmulas químicas (Brandt, 2005).

Mecanismo de Hidratación

La hidratación se define como la reacción del cemento no hidratado con el agua, esta reacción envuelve un número de reacciones simultáneas e influyendo una tras otra, la hidratación se ve afectada por una serie de parámetros debido a la composición del *clinker* (C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF ...), además de la finura de partículas de cemento, la relación de agua/cemento,

temperatura de curado, y presencia de aditivos químicos y material cementante suplementario. Debido a la complejidad de estas reacciones. Existe una liberación de calor durante las etapas de hidratación del cemento. Inicialmente se produce disolución el cual consiste en la ruptura molecular de las partículas cuando están en contacto con el agua, y la superficie de las partículas de cemento anhidro desprende formando una solución acuosa, luego los iones al alcanzar la saturación precipitan formando los productos hidratados (Arar, 2016).

Etapa I Periodo de Preinducción.

Existe una rápida disolución de especies iónicas dentro de la fase líquida y se forma el primer gel C-S-H. La disolución de los álcalis y sulfatos presentes en el cemento ocurre rápidamente, lo que conduce a iones K^+ , Na^+ y SO_4^{2-} en la solución líquida. Esta etapa tiene un comportamiento cinético rápido y elevada pérdida de calor. La disolución del C_3S incrementa la concentración de Ca^{2+} y OH^- en la fase líquida, además el C_3A se disuelve y reacciona con Ca^{2+} y SO_4^{2-} en la fase líquida para formar etringita, la ferrita reacciona de manera similar permitiendo la formación de la fase AFt. El β - C_2S reacciona con agua y forma gel C-S-H y la disolución de Ca^{2+} y OH^- en el líquido (Arar, 2016).

Etapa II Periodo de Inducción.

La tasa de hidratación es lenta por pocas horas, causa que el cemento permanezca plástico durante este periodo. Se forma una capa protectora alrededor del C_3S y este periodo finaliza si la capa se destruye o se vuelve más permeable, esta etapa presenta varias hipótesis, sin embargo, es probable que la tasa de la reacción en el periodo de la nucleación sea controlada por la concentración de iones en la solución, cuando la concentración de Ca^{2+} y OH^- alcanza un valor crítico, el CH y el gel C-S-H empieza a cristalizar sobre la superficie de los granos. Este periodo finaliza cuando crece los cristales (Arar, 2016).

Etapas III Período de Aceleración.

La fase ocurre desde 3-12 horas después del mezclado. Ocurre un incremento en la tasa de hidratación con una disolución acelerada de silicato y aluminato de calcio, La portlandita CH precipita con una disminución en la concentración de Ca^{2+} y OH^- en la solución poral, el sulfato de calcio se sigue disolviendo en el líquido y la concentración de SiO_4^{2-} disminuye debido a la formación de etringita y también por la absorción para la formación de gel C-S-H (Arar, 2016).

Etapas IV Post-Aceleración.

La tasa de hidratación decrece y la hidratación tiene una difusión controlada, se continúa formando gel C-S-H del C_3S y C_2S , en el cual la contribución del C_2S es mayor con el tiempo cuando se consume el sulfato de calcio la concentración de SiO_4^{2-} se reduce. La fase de Aft reacciona con el C_3A y $\text{C}_2(\text{A},\text{F})$ para formar monosulfoaluminatos. La tasa de agua cemento es importante ya que se continúa el proceso de hidratación hasta que el cemento anhidro sea consumido de lo contrario la hidratación se detiene (Arar, 2016).

Minerales análogos al gel C-S-H

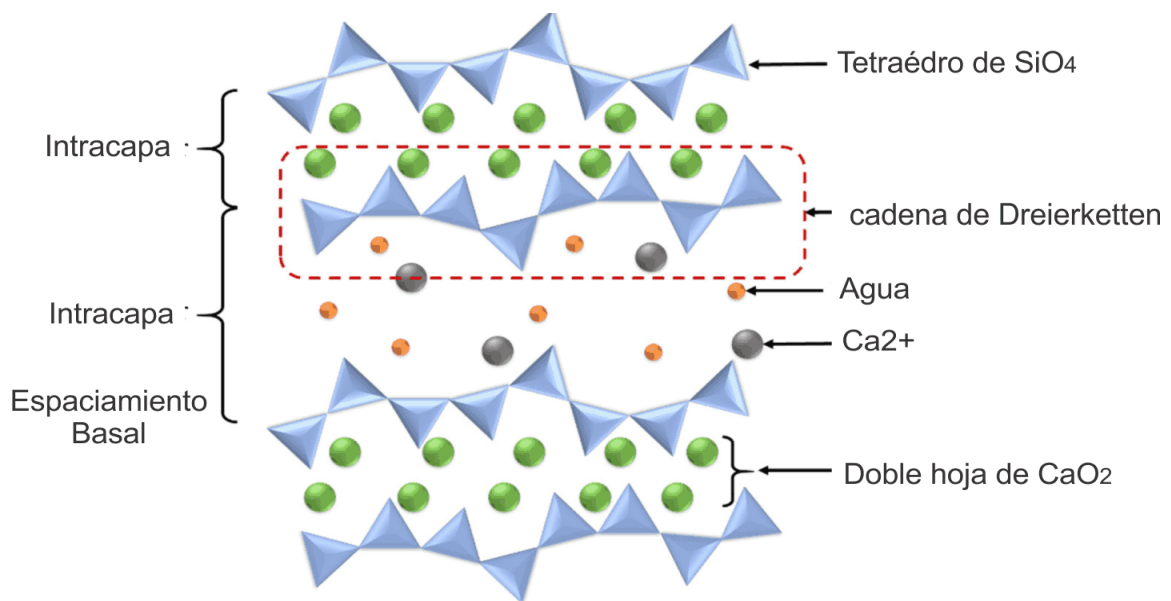
Hay al menos treinta minerales cristalinos que se asemejan a la composición del gel C-S-H (Richardson, 1999). Según las investigaciones TEM (Groves, 1986) y DRX (Renaudin et al., 2009) el gel C-S-H exhibe características en capas de la estructura de tobermorita (Hamid, 1981a; Bonaccorsi et al., 2004). La tobermorita, es un mineral de hidrato de silicato de calcio que existe en la naturaleza. Existen tres tipos diferentes de tobermorita, es decir, la tobermorita de 14Å, 11Å o 9Å. Se distinguen sobre la base de diferentes espacios basales correspondientes al grado de hidratación diferente. La tobermorita tiene una estructura de capas que consiste en una parte central de CaO_2 en la que todos los átomos de oxígeno se comparten con los tetraédricos de SiO_4 . Solo dos tetraédricos comparten su oxígeno con CaO_2 ; estos se llaman tetraédricos

emparejados (López Meza, 2022). El tercero es un puente tetraédrico, que se coloca entre los dos tetraédricos emparejados (Ver Figura 1).

El espacio entre las capas individuales se llena con Ca^{2+} y moléculas de agua. De igual manera se sabe que la tobermorita de 14\AA se transforma en tobermorita 11A cuando se calienta a $80\text{--}100^\circ\text{C}$, y el calentamiento adicional a 300°C transforma de 11\AA a 9\AA (Shahsavari et al., 2009).

Figura 1

Estructura Cristalina de gel C-S-H



Nota. Adaptado de *Molecular Dynamics Simulation of Calcium-Silicate-Hydrate for Nano-Engineered Cement Composites—A Review* (p.4), por B. H. Cho, W. Chung, B.H. Nam, 2020, Nanomaterials.

Estructura Molecular del Modelo Gel C-S-H

Un modelo razonable del gel C-S-H además de ser coherente con los parámetros experimentales, debe cumplir en sus estructuras locales con los principios físicos y químicos básicos. De acuerdo con Hou (2020), un modelo básico para la estructura molecular del Gel C-S-H puede ser construido combinando los métodos propuestos por Pellenq et al., (2009) para el cual se puede considerar como configuración inicial el mineral análogo tobermorita de 11\AA sin

agua. En concordancia con lo anterior, varios autores como Kovačević, et al., (2016) coinciden en sus publicaciones al utilizar de modelo inicial la tobermorita, sin embargo, es de resaltar que la estructura debe ser validada con propiedades calculadas mediante técnicas experimentales como: Intensidad de difracción de rayos-X, densidad vibratoria medida mediante espectroscopía infrarroja y módulo elástico mediante pruebas de indentación (López Meza, 2022).

Relación Calcio/Silicio

Estudios recientes han demostrado que las capas de tobermorita se componen de átomos de calcio que se intercalan mediante cadenas de silicato paralelas, es decir, una cadena de tetraedros de silicatos dimétricos, unidos por un silicato puente. Dos átomos de oxígeno del silicato dimétrico se coordinan con los iones de calcio intracapa, uno se comparte con el segundo silicato del dímero y el último se comparte con el tetraedro puente. El espacio entre capas está lleno de átomos de calcio coordinados por las moléculas de agua y los átomos de oxígeno de los tetraedros puente (López Meza, 2022). Hay varias modificaciones de la tobermorita que difieren en el nivel de hidratación y el grado de reticulación de las cadenas de silicato de dos capas adyacentes, la estructura monoclinica de tobermorita 11Å (grupo espacial B11m) es sugerida por los autores Merlino et al. (2001). Los modelos sugeridos por Hamid (1981a; 1981b) concluyen que estas celdas unitarias deben ser más grandes, la relación C/S también debe corregirse y para ello es posible lograrlo mediante la adición de iones de calcio y/o la eliminación de tetraedros de silicato. La eliminación de átomos de silicio se puede realizar de diferentes maneras, es decir controlando el tamaño y el tipo de fragmento Si-O-Si. Un claro ejemplo es cuando un tetrámero eliminado podría estar constituido por un dímero y dos tetraedros puente o uno dímero, un tetraedro puente y una parte monomérica de otro dímero de forma totalmente aleatoria. Los autores Kovačević et al. (2015) proponen tres modelos diferentes construidos de acuerdo con la

forma de eliminar las unidades de silicato, el primer modelo se construye agregando una carga de calcio equilibrada por iones hidróxido y eliminando solo un puente de tetraedros de silicato en un proceso aleatorio, el segundo modelo, se eliminan los dímeros, en el tercer modelo las unidades de silicato se eliminan al azar y por último el cuarto modelo que corresponde al de Pellenq et al. (2009). Todos los modelos tienen en común la estructura de tobermorita que se modifica para que la relación calcio / silicio se incrementa a 1,68. Las cadenas de silicato, como el esqueleto del gel C-S-H, cambian significativamente al variar diferentes proporciones de Ca/Si. La hidratación del cemento y el proceso de producción del gel C-S-H, se basa en la reacción del gel en presencia de iones de calcio.

Contenido de Agua y Densidad

El gel C-S-H es una estructura porosa, en el que se asocia los poros capilares y los poros de gel. El agua y la difusión de iones en el gel determina las propiedades de resistencia en el material, las condiciones del ambiente afectan la variación y contenido de agua. El agua asociada al gel C-S-H se divide en tres tipos, agua ligada químicamente a la estructura, agua físicamente ligada que es absorbida cerca de la superficie y el agua capilar que no está ligada y está libremente en el poro capilar. La densidad del gel está relacionada con el contenido de agua en el poro del gel, una densidad para un gel C-S-H seco está en 2.85 g/cm^3 . Con técnicas de caracterización como rayos X ha determinado una densidad de 2.604 g/cm^3 , con resonancia magnética nuclear para un gel C-S-H sólido sin incluir el agua de los poros puede disminuir ligeramente, así mismo la densidad de la masa incluida el agua de gel aumenta de 1.8 a 2.1 g/cm^3 (Hou, 2020).

Generalidades de Nanopartículas Aplicadas como Material de Refuerzo

Dentro de esta investigación se plantea analizar la inclusión de nanopartículas dentro de una estructura base de gel C-S-H con el fin de determinar cuál es la efectividad de la nanopartícula sobre las propiedades elásticas del modelo base. Este estudio se enfoca principalmente en el óxido de grafeno y Silicio.

Nanotecnología Aplicada a Cementos

Los materiales a base de cemento son más débiles cuando se someten a tensión, sin embargo, los refuerzos de fibra a nano y microescala han demostrado mejorar las propiedades de tensión del material. La nanotecnología puede desarrollar nuevos nanocompuestos de gel C-S-H, de manera que la nano ingeniería con materiales a base de grafeno puede ser una opción viable para mejorar la capacidad de tracción de materiales a base de cemento. Las técnicas experimentales, como la microscopía de fuerza atómica y el mapeo por nanoindentación son capaces de estudiar las propiedades mecánicas de las fases del cemento, estas técnicas proporcionan información a microescala a partir de la cual debe deducirse el comportamiento a nano escala, sin embargo, el modelado por dinámica molecular proporciona una herramienta útil para comprender la escala atomística, reforzar los mecanismos y ajustar las propiedades mecánicas del gel C-S-H. Además, se utiliza para investigar las propiedades estructurales y mecánicas a escala molecular incluida la resistencia a la tracción y a la cizalla. Sin embargo, en la formación de múltiples interfaces, debido a las fases del gel C-S-H y el nanomaterial, tendrán diferentes interacciones con la superficie que contribuyen simultáneamente a las propiedades mecánicas de los cementos reforzados. La determinación de la contribución de estas interacciones de interfaz múltiple no se puede realizar experimentalmente, por lo tanto, se hace

necesario comprender esta relación con el fin de realizar nuevos nanocompuestos y mejorar las propiedades mecánicas a nivel general (Al-Muhit & Sanchez, 2020).

El estudio de Zhu et al. (2013) mostró que los compuestos de cemento exhibieron un aumento notable en la resistencia a la tracción (78.6%), la resistencia a la flexión (60.7%) y la resistencia a la compresión (38.9%) al incorporar 0.03% en peso de óxido de grafeno. Así mismo, se encontró que la introducción de 0.05% en peso de óxido de grafeno aumentó la resistencia a la compresión del compuesto de cemento en un 15-33% y la resistencia a la flexión en un 41-59%, respectivamente. Hou (2020) demostró que 0.05% en peso del óxido de grafeno condujo a un aumento de 11.1% y 16.2% en la resistencia a la compresión y la resistencia a la flexión de la pasta de cemento, y también mostró el efecto de los compuestos híbridos óxido de grafeno/Nanotubos de carbono en el comportamiento mecánico de la pasta de cemento.

Ebrahimizadeh Abrishami & Zahabi (2016) estudiaron el compuesto de óxido de grafeno/cemento con el grupo amino y descubrieron que la resistencia a la flexión se puede aumentar en un 38.4% al componer 0.1% en peso de óxido de grafeno en la pasta de cemento, al final concluyen una mejora de esta resistencia, la disminución de la porosidad y la mejora de la fuerza interfacial entre C-S-H y óxido de grafeno.

En una investigación reciente realizada por Mohammed (2018) sobre nanopartículas de sílice, se agregaron diferentes cantidades de este nanomaterial de tamaño de 30 nm a un cemento de clase H con un (W/C) de 0.38, al final los resultados de la prueba mostraron que el cemento con 1% de nanosilica tenía una resistencia a la compresión máxima más alta, un desarrollo de resistencia a la compresión más rápido y mejores propiedades de resistividad eléctrica. En otro trabajo, Soares et al. (2020) examinaron el resultado de agregar nanotubos de carbono a un cemento de CPV de tipo brasileño con un (W/C) de 0.4, el cemento resultante alcanzó más

resistencia a la compresión y a la tracción, menos porosidad y permeabilidad con una estabilidad mejorada.

En la investigación realizada por Al-Muhit & Sanchez (2020), estudiaron las propiedades mecánicas de las estructuras basadas en la tobermorita de 14 Å reforzadas con una sola lámina de grafeno que interactúa con tres superficies bien definidas (es decir, capa de agua de fondo, capa de calcio octaédrica y capa de silicato tetraédrico). La lámina de grafeno contribuyó en un aumento significativo en la resistencia a la tracción y la resistencia a la cizalla del plano xy, la rigidez y la tenacidad de las estructuras basadas en tobermorita 14 Å. Además, concluyeron que las moléculas de agua confinada que interactúan con la lámina de grafeno promueven la fricción de la superficie durante la carga de tracción y corte, lo que conduce a una mayor resistencia a la fractura, una mayor velocidad de desarrollo de resistencia al corte y una mayor tenacidad bajo la carga de tracción en el plano, pero una menor resistencia al corte en comparación con los nanocompuestos con las superficies secas y sólidas (calcio y silicato) que interactúan con la lámina de grafeno.

En el estudio de Sanchez & Sobolev (2010), los nanotubos y las nanofibras de carbono (CNT y CNF), son candidatos potenciales para su uso como refuerzos en materiales a base de cemento. Los CNT/CNF exhiben una resistencia con módulos de elasticidad del orden de TPa y resistencia a la tracción en el rango de GPa, también tienen propiedades electrónicas y químicas únicas. Los CNT/CNF, están entre los nanomateriales más prometedores para mejorar las propiedades mecánicas de los materiales a base de cemento y su resistencia a la propagación de grietas. Si bien en los CNT/CNF se han estudiado variables en compuestos poliméricos, su uso en el cemento hasta la fecha sigue siendo limitado. La mayoría de los esfuerzos de investigación

se han centrado en CNT en comparación con CNF y se han realizado en pastas de cemento, no obstante, se ha demostrado una buena interacción entre esta relación y las fases de cemento.

Propiedades Mecánicas

La propiedad mecánica más importante de los materiales a base de cemento es la deformación a corto plazo controlada por el módulo de elasticidad. Las propiedades elásticas describen cómo responde un material a deformaciones pequeñas y reversibles. La relación entre esfuerzo deformación puede ser usados usando la ley de Hooke. En el modelamiento molecular, las constantes elásticas (C_{ij}) se determinan calculando la segunda derivada de la densidad de energía (energía/volumen) con respecto a los componentes de deformación de la celda, donde $\varepsilon_i \varepsilon_j$ son componentes de la deformación de la caja, U corresponde a la energía potencial y V es la simulación del volumen de la celda (Villareal & García, 2022)

$$C_{ij} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j} \right) \quad (3)$$

Los seis posibles deformaciones indicadas por una matriz simétrica de 6x6 representan la dureza del material con respecto a las deformaciones.

$$C_{ij} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{21} & C_{31} & C_{41} & C_{51} & C_{61} \\ C_{12} & C_{22} & C_{32} & C_{42} & C_{52} & C_{62} \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & C_{43} & C_{53} & C_{63} \\ C_{14} & C_{24} & C_{34} & C_{44} & C_{54} & C_{64} \\ C_{15} & C_{25} & C_{35} & C_{45} & C_{55} & C_{56} \\ C_{16} & C_{26} & C_{36} & C_{46} & C_{56} & C_{66} \end{bmatrix} \quad (4)$$

La matriz S se obtiene al encontrar la matriz inversa de C, las constantes elásticas u la conformidad se pueden utilizar aún más para calcular el módulo de Bulk, Shear y Young en las expresiones de Voight-Reuss-Hill:

$$K_{voight} = \frac{1}{9} (C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})) \quad (5)$$

$$K_{Reuss} = (S_{11} + S_{22} + S_{33} + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23}))^{-1} \quad (6)$$

$$G_{Voight} = \frac{1}{15} (C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{44} + C_{55} + C_{66}) - C_{12} - C_{13} - C_{23}) \quad (7)$$

$$G_{Reuss} = \frac{15}{4(S_{11} + S_{22} + S_{33} - S_{12} - S_{13} - S_{23}) + 3(S_{44} + S_{55} + S_{66})} \quad (8)$$

$$\nu = \frac{3K - 2G}{6K + 2G} \quad (9)$$

$$E = 2G(1 - \nu) \quad (10)$$

Prueba de Tensión Uniaxial

La prueba se emplea para investigar el comportamiento mecánico y el proceso de fractura del material. Las superceldas se obtienen extendiendo periódicamente el modelo de simulación para la prueba de tensión uniaxial. El uso de un gran número de átomos en la supercelda puede dar resultados estables. Para investigar el mecanismo de falla del material, la relación esfuerzo deformación y el cambio de la estructura molecular esta se somete a una carga de tracción uniaxial mediante un alargamiento gradual a tasa de deformación constante, generalmente en el rango de 0.08/ps (picosegundos) a 0.008/ps. En todo el proceso de simulación, se definen

conjuntos NPT para el sistema. Tomando la tensión en la dirección x a 300 K, por ejemplo, la supercelda se relaja primero a 300 K y se acopla la presión externa a cero en las dimensiones x , y , z para 500 ps. Luego, después de que las presiones en las tres direcciones alcanzan el equilibrio, la estructura se alargaría en la dirección x . Mientras tanto, la presión en la dirección y , z se mantiene en cero. La evolución de la presión en la dirección x se toma como el esfuerzo interno σ_{xx} . Establecer la presión perpendicular a la dirección de tensión en cero puede permitir que la dirección normal se relaje de forma no isotrópica sin ninguna restricción. El tensor de esfuerzo componente es calculado mediante la siguiente ecuación:

$$P_{IJ} = \frac{\sum_k^N m_k v_{kI} v_{kJ}}{V} + \frac{\sum_k^N r_{kJ} f_{kJ}}{V} \quad (11)$$

Donde V es el volumen de la caja de simulación, I y J son iguales a x , y y z ; m_k , $v_{kI} v_{kJ}$ y f_{kJ} son los componentes I del momento, posición y fuerza que actúa sobre el k -ésimo átomo con masa m_k .

Propiedades Mecánicas del Silicato de Calcio Hidratado

El gel C-S-H, es el compuesto más importante del cemento Portland. Este gel nanoestructurado, elaborado a partir de una mezcla de agua y cemento en polvo, es el responsable del endurecimiento del material, la relación calcio/silicio (C/S) en el gel C-S-H puede variar en el rango de 0,8 a 2 durante la hidratación del cemento, y el valor más bajo se logra con la adición del material rico en sílice, como el humo de sílice o cenizas volantes Merlino et al., (2001). Con la utilización de la dinámica molecular para construir el modelo de gel C-S-H, se puede estudiar la influencia de la relación Ca/Si en la resistencia y las propiedades mecánicas del gel C-S-H a partir del estudio de los temas mostrados a continuación:

Relación de Esfuerzo-Deformación

Según la literatura de Hou (2020), las cadenas de silicato son la columna vertebral más estable del gel C-S-H y de la tobermorita. Estos átomos de Ca están asociados con el O vecino en las cadenas de silicato y desarrollan una lámina de silicato de calcio de alta resistencia. Los átomos de Ca_w asociados con varias cantidades de agua entre capas y grupos hidroxilo juegan un papel importante en la conexión de las láminas de silicato de calcio vecinas. Las propiedades mecánicas de las estructuras en capas están determinadas por la combinación de estos enlaces químicos y las pruebas de tensión uniaxiales. La gráfica de tensión-deformación puede caracterizar el comportamiento mecánico de la estructura en capas durante el proceso de tensión y ayudar a obtener información sobre la relación esfuerzo-deformación. Las diferentes relaciones de esfuerzo-deformación de la carga de tensión en las direcciones x, y, z indican la naturaleza heterogénea de las estructuras en capas.

Curva de Esfuerzo de Deformación

Una curva típica en las propiedades mecánicas del material es la relación esfuerzo-deformación. La prueba experimental se lleva a cabo bajo una presión de confinamiento constante y una tasa de deformación axial constante. La muestra está protegida del líquido de confinamiento por una chaqueta flexible impermeable. Las medidas incluyen el esfuerzo y la deformación axial y el esfuerzo radial. Cuando se aplica una presión de confinamiento a la muestra, el origen de los puntos de esfuerzo-deformación es trasladado para eliminar la influencia de la carga hidrostática sobre el esfuerzo y la deformación, es decir, el esfuerzo axial es en realidad la diferencia entre $(\sigma_a - p_{con})$, donde σ_a el esfuerzo axial y p_{con} es la presión de confinamiento (Nelson & Guillot, 2006).

Módulo y Esfuerzo de Tensión

De acuerdo con la literatura de Hou (2020), se realizó la prueba de tensión uniaxial a diez muestras C-S-H en dirección x, y, z para estudiar la influencia de las relaciones Ca/Si en las propiedades mecánicas del material, se concluyó que la resistencia a la tracción y el módulo de Young, calculados a partir de las curvas de esfuerzo-deformación, se representaron gráficamente frente a la relación Ca/Si y todas las muestras C-S-H mostraron un comportamiento mecánico heterogéneo, en el plano x-y, se demostró una mayor fuerza cohesiva y de rigidez que las de la dirección de la capa intermedia en todas las relaciones Ca/Si. En cambio, en la dirección “y” con relaciones de Ca/Si crecientes, la resistencia a la tracción se redujo; en este estudio se pudo observar el debilitamiento de la resistencia en las muestras de esfuerzo de tracción y del módulo de Young en la dirección x, con respecto a las propiedades a lo largo de la dirección de la capa intermedia, en la dirección z, la resistencia a la tracción disminuyó junto con el módulo de Young. En comparación con eso en el plano x-y, la rigidez más débil en la dirección z es más aproximada a los resultados de la prueba de nanoindentación en geles sintetizados C-S-H. Según la investigación de Pelisser et al. (2012), cuando la relación molar Ca/Si del gel C-S-H aumenta de 0.7 a 2.1, el módulo elástico obtenido del experimento reduce de 27 a 20 GPa, los resultados experimentales muestran valores más bajos que los obtenidos en la simulación en este estudio. La morfología del silicato y la estructura de las moléculas de agua entre capas son responsables de la variación del comportamiento mecánico con la relación Ca/Si. Debido a la contribución de la fuerza de la cadena de silicato, las propiedades mecánicas de la muestra de gel C-S-H, con baja relación Ca/Si son mejores que aquellos con alta concentración, sin embargo, en la estructura de gel C-S-H, las cadenas cortas de silicato, como los dímeros o los monómeros, ocupan un porcentaje predominante, debilitando la resistencia a la tracción y a la ductilidad.

El estudio de *Rivas Murillo et al. (2017)*, indicó que la resistencia a la tracción del gel C-S-H puede disminuir a un tercio del valor original, mientras que las cadenas infinitas de silicato se convierten en dímeros por completo. Análogamente, en otro sistema de composición de silicato de calcio, como el vidrio de silicato, la longitud de la cadena de silicato también juega un papel importante en el desarrollo de la resistencia. Por otro lado, a una alta relación Ca/Si, un número creciente de moléculas de agua penetran en las cavidades de la lámina de silicato de calcio, sustituyendo el enlace iónico-covalente con el enlace H inestable; la difusión de la molécula de agua entre capas da como resultado la rotura y formación frecuente de los enlaces H, lo que en gran medida reduce la estabilidad del gel C-S-H.

En el estudio de *Al-Muhit et al. (2020)* estudiaron las propiedades mecánicas de las estructuras basadas en la tobermorita de 14 Å reforzada con una lámina de grafeno que interactúa con tres superficies bien definidas las cuales son: capa de agua inferior, capa de calcio octaédrica y capa de silicato tetraédrico. La lámina de grafeno contribuyó a un aumento significativo en la resistencia a la tracción y al corte del plano xy. La rigidez y la tenacidad de las estructuras basadas en tobermorita 14 Å. La resistencia a la fractura y el esfuerzo cortante en el plano de los nanocompuestos reforzados fueron 180% a 360% y 90% a 225% más grandes, respectivamente, que las de las estructuras basadas en tobermorita 14 Å sin el refuerzo de la hoja de grafeno. Además, la lámina de grafeno disminuyó la capacidad de la resistencia a la tracción, la rigidez y el módulo de masa fuera del plano de las estructuras basadas en tobermorita 14 Å. Por último, las moléculas de agua confinadas que interactúan con la lámina de grafeno promovieron la fricción de la superficie durante la carga de tracción y corte, lo que condujo a una mayor resistencia a la tracción por fractura, una mayor velocidad en el desarrollo de resistencia al corte y una mayor

tenacidad bajo la carga de tracción en el plano, pero una menor resistencia al corte en comparación a las superficies sólidas (calcio y silicato) que interactúan con la lámina de grafeno.

Generalidades Técnicas de Dinámica Molecular

A través del uso de dinámica molecular se puede predecir el cambio de las propiedades elásticas de la estructura, la idea principal en este estudio es evaluar el comportamiento de las propiedades del gel C-S-H antes y después de la inclusión de los nanomateriales planteados en este trabajo evaluando así la efectividad de un nanomaterial sobre otro.

Mecánica Molecular

Este método utiliza la mecánica clásica para modelar sistemas moleculares, la cual se utiliza para describir el movimiento de objetos macroscópicos según la segunda ley de Newton. Hay dos supuestos básicos para el modelado de mecánica molecular. Un átomo se considera como una partícula, a la que se le asigna un radio, polarización y carga neta constantes, las interacciones de los enlaces se consideran como “resortes” con una distancia de equilibrio igual a la longitud del enlace experimental o calculada (Villareal & García, 2022). Las interacciones entre átomos se pueden calcular en función de la posición del átomo con solo los electrones a su alrededor en la distribución óptima utilizando funciones analíticas simples y efectivas llamadas "funciones potenciales" o "campos de fuerza" (Leach & Leach, 2001).

Campos de Fuerza

Un campo de fuerza es una expresión matemática que describe la dependencia de la energía de un sistema en las coordenadas de sus partículas. Consiste en una forma analítica de la energía potencial interatómica, y un conjunto de parámetros (López Meza, 2022). Los parámetros se obtienen típicamente de cálculos mecánicos cuánticos semiempíricos del iniciador inicial o mediante el ajuste a datos experimentales como rayos X, difracción de electrones,

Resonancia Magnética Nuclear, infrarrojos, espectroscopía de Raman, etc (Villareal & García, 2022). Las moléculas se definen simplemente como un conjunto de átomos unidos por fuerzas elásticas (armónicas) simples, y CF reemplaza el verdadero potencial con un modelo simplificado válido en la región que se está modelando. De hecho, debería ser lo suficientemente simple como para evaluarlo rápidamente, pero lo suficientemente detallado como para reproducir las propiedades de interés del sistema que se está estudiando. Hay muchos campos de fuerza descritos en la literatura (Villareal & García, 2022). La energía potencial de una molécula se puede escribir de la siguiente manera:

$$V(r^N) = \sum_{\text{enlace}} \kappa_l (l - l_0)^2 + \sum_{\text{angulo}} k_\theta (\theta - \theta_0)^2 + \sum_{\text{torsion}} \frac{1}{2} V_n [1 + \cos(n\omega - \gamma)] + \sum_{j=1}^{N-1} \sum_{i=j+1}^N \left\{ \epsilon_{ij} \left[\left(\frac{r_{0ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_{0ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right\} \quad (12)$$

Donde E_{enlace} , E_{angulo} y $E_{\text{torsión}}$ son contribuciones de energía del estiramiento de enlaces (l), flexión angular (θ), movimiento torsional (rotación) (ω), las tres constantes de fuerza κ_l , k_θ y V_n caracterizan el costo energético relativo al valor de equilibrio necesario para incrementar el valor de (l_0), (θ_0), o ángulo de torsión o rotación. El término de torsión representa una rotación periódica de un ángulo diedro con periodicidad n y fase γ . La energía no enlazante, es la suma de la repulsión, atracción, y fuerzas electrostáticas entre átomos no unidos (no directamente). El parámetro ϵ_{ij} está relacionado al potencial de Lennard Jones, r_{0ij} es la distancia a la cual el potencial tiene su mínimo. q_i es la carga parcial atómica y ϵ_0 es la permitividad al vacío r_{ij} es la distancia entre el átomo i y el átomo j . El potencial de Lennard Jones y Coulomb describen las interacciones no unidas de corto alcance (Santamaría, 2017).

Métodos de Minimización de Energía

La minimización de energía consiste en encontrar la configuración más estable o de menor energía de un sistema o una molécula. Se introducen algoritmos de minimización de energía que relacionan los métodos de *Steepest Descent* y *Conjugate Gradients* (Knyazev &

Lashuk, 2008). Estos algoritmos están basados en derivadas, Esto significa que estas técnicas utilizan las derivadas de la energía potencial. La primera derivada negativa de la energía potencial según la distancia interatómica (r) es la fuerza (F) que actúa sobre un átomo (López Meza, 2022).

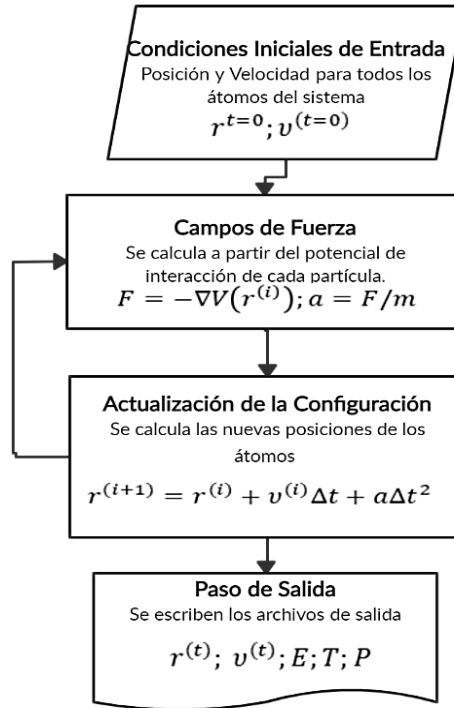
$$F = -\frac{\partial U}{\partial r} \quad (13)$$

Dinámica Molecular

La dinámica molecular es una técnica computacional numérica que describe los movimientos físicos de los átomos en un sistema determinado durante un período de tiempo (Frenkel y Smit, 2002). El movimiento de las partículas, basado en la segunda ley de Newton a temperaturas finitas y la interacción entre los átomos y la energía potencial, está determinado por la mecánica molecular. Para los sistemas, la evolución de una simulación de dinámica molecular única se puede utilizar para determinar las propiedades termodinámicas macroscópicas del sistema como promedios de tiempo del sistema que corresponden a promedios de conjuntos micro canónicos (López Meza, 2022).

$$F = ma = m \frac{d^2q}{dt^2} \quad (14)$$

La dinámica molecular se relaciona con la segunda ley de newton que relaciona la fuerza F , que actúa sobre un átomo con su aceleración a , es decir, la segunda derivada de la posición q , con respecto al tiempo t . En la ecuación, m representa la masa del átomo, en una simulación molecular el tiempo se discretiza y la posición después de un tiempo pequeño y finito Δt se puede calcular usando una simple expansión de Taylor. Para el desarrollo de esta investigación se tiene en cuenta el algoritmo general de dinámica molecular mostrado en la **Figura 2**.

Figura 2*Algoritmo general de dinámica molecular*

Nota. Tomado y modificado de *Molecular Simulation on Cement-Based Materials* por D. Hou, 2020, Springer.

Condiciones de Frontera

Las condiciones de contorno periódicas se pueden utilizar con varias geométricas, cuando se simula un sistema, los átomos en la cara del sistema tiene menos vecinos que los átomos dentro de la caja, la fuerza aplicada sobre las moléculas en la superficie son diferentes que aquellas dentro de la masa, así que el sistema se aleja de la realidad, es por eso que se utiliza la condición límite periódica, ya que un sistema se replica como caja imaginaria en todas las direcciones cartesianas (Sharma et al., 2019).

Ensamble

El estado microscópico de un sistema está definido por las posiciones atómicas y los momentos; que son las coordenadas en un espacio imaginario multidimensional llamado espacio de fase. Para un sistema dado, cualquier estado puede describirse completamente por las posiciones, q , y el momento, p , de todas las partículas dentro del sistema. Un ensamble se puede definir como una colección de puntos en el espacio de fase que satisfacen las condiciones de un estado termodinámico particular, el sistema puede ser definido por parámetros como temperatura (T), presión (P), volumen (V) y número de partículas (N) (Hou, 2020).

Desarrollo de Bases de Datos para Campos de Fuerzas de Materiales a Base de Cemento

Según la química computacional como la estructura molecular, el comportamiento de vibración de los enlaces químicos y las propiedades mecánicas de los materiales. Generalmente, la parametrización del campo de fuerza derivado del estudio ab initio y validado por los resultados experimentales, es el primer paso para la simulación atomística de materiales relacionados, además un buen campo de fuerza puede contribuir significativamente al desarrollo de la simulación molecular en sus campos, como ejemplo, el campo de fuerza COMPASS, está desarrollado para el potencial optimizado de la fase condensada que permite la predicción precisa y simultánea de las propiedades estructurales, conformacionales, vibracionales y termofísicas para una amplia gama de moléculas en aislamiento y fase condensada, otros campos de fuerza utilizados son (ClayFF, CSHFF y ReaxFF). Se han desarrollado muchos campos de fuerza para el sistema de cemento, incluyendo BMH (Born-Mayer-Huggins), InterfaceFF (IFF), CementFF y UFF (Hou, 2020).

Desarrollo Diseño Experimental

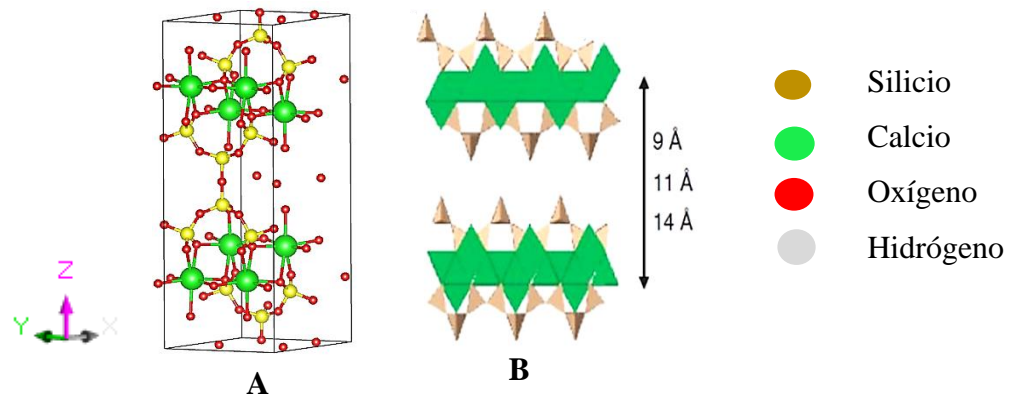
El objetivo de esta investigación es evaluar la influencia de la adición de nanomateriales como láminas de óxido de grafeno y óxido de silicio al gel (C-S-H) mediante simulaciones de dinámica molecular. Para desarrollar la simulación se utiliza software libre LAMMPS, y visualizadores como OVITO, VESTA y VMD.

Construcción Estructuras Moleculares

La metodología de construcción de las diferentes nanoestructuras se divide en 3 etapas. En la primera etapa se desarrolla y construye la estructura molecular del gel C-S-H. En la segunda etapa se realiza la construcción de las estructuras moleculares del óxido de grafeno y óxido de silicio. Como tercera y última etapa, se introduce cada nanomaterial en la estructura base del gel C-S-H.

Construcción Estructura Base Gel C-S-H

Esta etapa consiste en construir la estructura molecular del principal producto de hidratación del cemento, el gel C-S-H, sin embargo, este componente presenta una estructura amorfa y para su construcción se debió partir de una estructura análoga como la Jennita o la Tobermorita, es por lo anterior que el presente trabajo de investigación tomó como base la Tobermorita de 14 Å (Ver Figura 3).

Figura 3*Estructura de la Tobermorita*

Nota. A. Estructura atómica de la Tobermorita, B. Representación esquemática de los Silicios tetraédricos y calcios octaédricos presentes en la Tobermorita.

La Tobermorita 14 Å tipo Merlino se caracteriza por ser laminar, donde cada una de las láminas es independiente y está constituida por cadenas de hasta 6 silicios tetraédricos coordinados con calcios octaédricos y oxígenos (López Meza, 2022), la figura 3B es su representación gráfica. En la continuación de la construcción de la estructura del gel C-S-H se siguió una metodología estructurada utilizando software de edición molecular. Inicialmente se procedió a eliminar selectivamente algunos átomos de silicio con el fin de mantener cadenas entre 0,1,2,3 silicios, parámetros reportados experimentalmente en pruebas de resonancia magnética nuclear y difracción de rayos X (Hou, 2020).

La remoción de silicios genera un déficit energético en la estructura, el cual se compensó mediante la adición de hidrógenos, A continuación, se realizó un *clip* en el plano 0 0 1, seguido de un incremento en el espacio interlaminar de 10 Å, posteriormente se replicó la estructura 2 en

X y 2 en Y, dando como resultado la estructura base del gel C-S-H ver figura 4, además en la Tabla 1 se detallan los parámetros de mayor interés de la estructura.

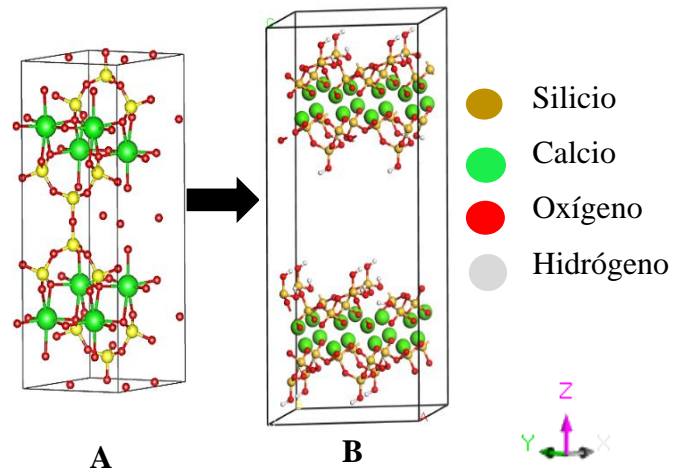
Tabla 1

Parámetros principales estructura base

Parámetro	Valor	Característica
Tipo de átomos	4.00	O, Si, Ca, H
Numero de átomos	248.00	
Tipo de enlaces	1.00	OH
Numero de enlaces	33.00	OH
Tipos de ángulos	0.00	0
Numero de ángulos	0.00	0
Carga neta	2.50	Positiva
Relación C/S	0.71	Sin Agua
Relación w/S	0.00	

Figura 4

Construcción estructura base



Nota. A. Estructura atómica de la Tobermorita 14 Å B. Estructura base del gel C-S-H.

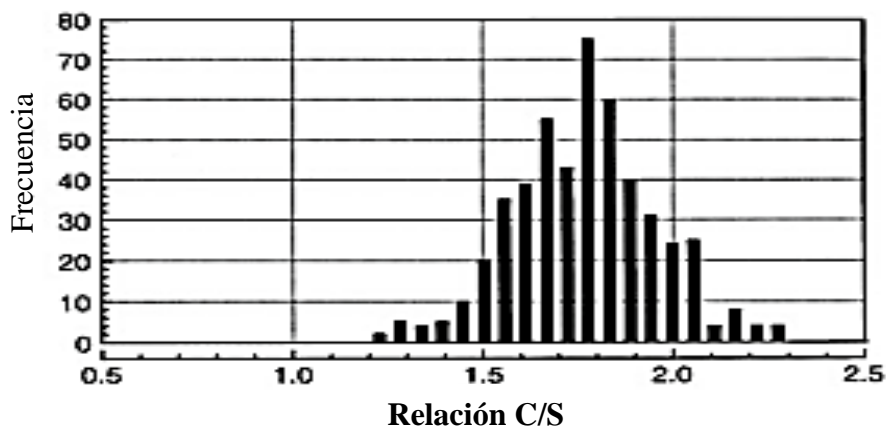
Otro de los parámetros de mayor relevancia es la determinación de las relaciones calcio/silicio (C/S) y agua/silicio (W/S), ya que estas relaciones tienen gran influencia en el comportamiento de las propiedades mecánicas (Villarreal & García, 2022).

Para la determinación de las relaciones C/S, se realizó un análisis del histograma de frecuencia del gel C-S-H de la Figura 5 reportado por (Hou, 2020), este histograma hace referencia a las distintas relaciones C/S que componen el cemento, donde se puede observar que

las relaciones C/S de mayor frecuencia corresponde a 1.6, 1.7, 1.8, por tal motivo se han seleccionado en la implementación del diseño experimental.

Figura 5

Histograma de Frecuencias Relación C/S Gel C-S-H



Nota. Tomado y modificado de *Molecular Simulation on Cement-Based Materials* por D. Hou, 2020, Springer.

Con respecto a las relaciones W/S (agua/cemento) relacionadas con los diferentes periodos de hidratación del cemento, se abarcan con un rango que va desde 1.1 a 2.4. Para el presente trabajo de investigación específico, se ha seleccionado las relaciones W/S de 1.2, 1.4, 1.6, 1.8, 2.0, estos valores junto con los parámetros de mayor relevancia del diseño experimental se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

Parámetros diseño experimental

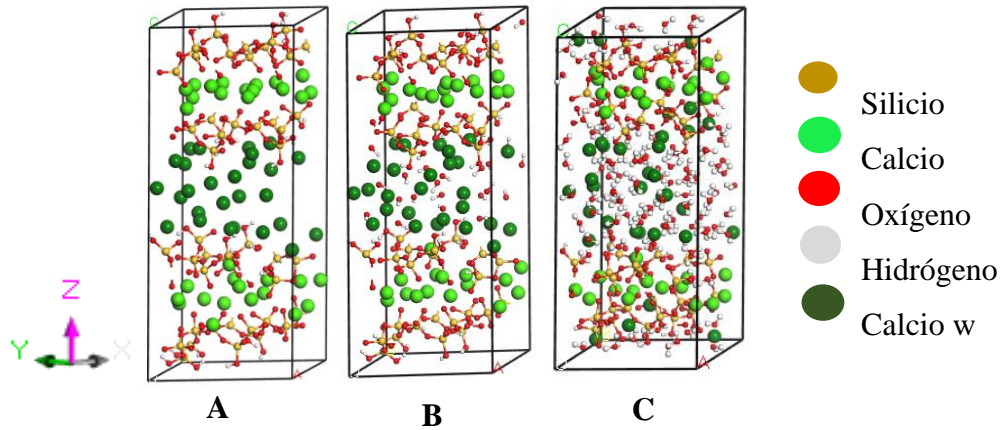
Estructura	Tipo de átomos	Número de átomos	Número de enlaces	Moléculas de agua	Condiciones de simulación
C/S:1.8-W/S:1.2		10100	1296H ₂ O 2692 OH	648	
C/S:1.8-W/S:1.4		10424	1512 H ₂ O 2692 OH	756	

C/S:1.8-W/S:1.6		10748	1728H ₂ O 2692 OH	864	
C/S:1.8-W/S:1.8		11072	1944 H ₂ O 2692 OH	972	
C/S:1.8-W/S:2.0	Cao	11396	2160 H ₂ O 2692 OH	1080	
C/S:1.7-W/S:1.2	Caw	9638	1296 H ₂ O 2488 OH	648	
C/S:1.7-W/S:1.4	Ho	9962	1512 H ₂ O 2488 OH	756	
C/S:1.7-W/S:1.6	How	10286	1728 H ₂ O 2488 OH	864	Tiempo 4.384 ns
C/S:1.7-W/S:1.8	Hw	10610	1944 H ₂ O 2488 OH	972	Presión 1atm
C/S:1.7-W/S:2.0	Op	10934	2160 H ₂ O 2488 OH	1080	
C/S:1.6-W/S:1.2	Opos	9170	1296 H ₂ O 2281 OH	648	Temperatura 300K-1000K 1000K-300K
C/S:1.6-W/S:1.4	Oh	9494	1512 H ₂ O 2281 OH	756	
C/S:1.6-W/S:1.6	Ohw	9818	1728 H ₂ O 2281 OH	864	
C/S:1.6-W/S:1.8	Ow	10142	1944 H ₂ O 2281 OH	972	
C/S:1.6-W/S:2.0	St.	10466	2160 H ₂ O 2281 OH	1080	

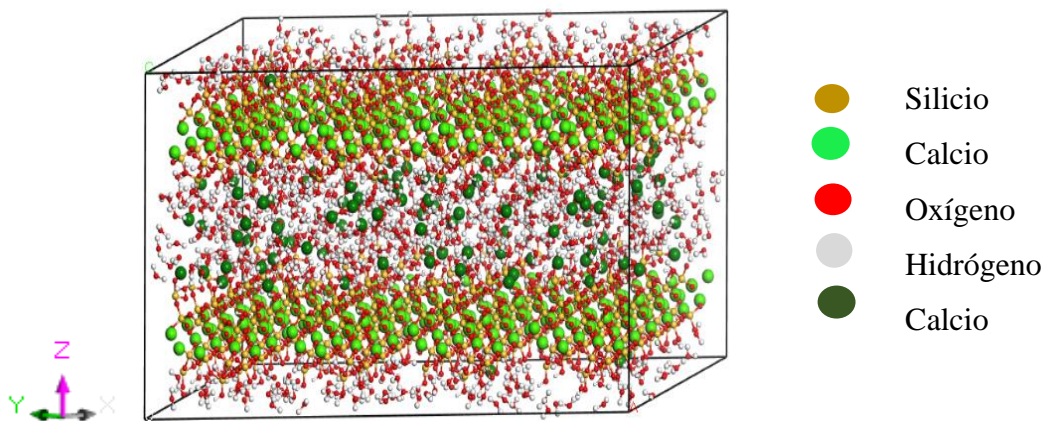
Nota. **Cao:** Calcio octaédrico estructura, **Caw:** calcio adicionados, **Ho:** Hidrógeno OH estructura, **How:** Hidrógeno moléculas de agua adicionada, **Hw:** Hidrógeno OH adicionados, **Op:** Oxígeno puente estructura, **Opos:** Oxígeno puente con sustitución octaédrica, **Oh:** Oxígeno OH estructura, **Ohw:** Oxígeno molécula de agua adicionada, **Ow:** Oxígeno OH adicionados, **St:** Silicios tetraédricos estructura.

El diseño experimental se desarrolla comenzando con la adición de átomos de calcio en el espacio interlaminar de la estructura del gel, necesario para cambiar la relación C/S de 0.71 a 1.6, 1.7, 1.8 (Figura 6 A), sin embargo, este proceso genera una carga neta inestable, por lo que resulta fundamental introducir iones hidroxilo (OH) para estabilizar dicha carga (Figura 6 B).

Finalmente, se añade el número determinado de moléculas de agua para alcanzar las relaciones W/S establecidas en el diseño experimental, (Figura 6 C).

Figura 6*Construcción estructura molecular gel C-S-H*

Para obtener una estructura más representativa, se requiere replicar la estructura base del gel C-S-H, 4 veces en dirección X y 3 veces en dirección Y. esto resulta en las dimensiones de celda de 54, 40, y 65 Å en x, y, z respectivamente, el resultado final de la estructura del gel C-S-H se puede observar en la Figura 7.

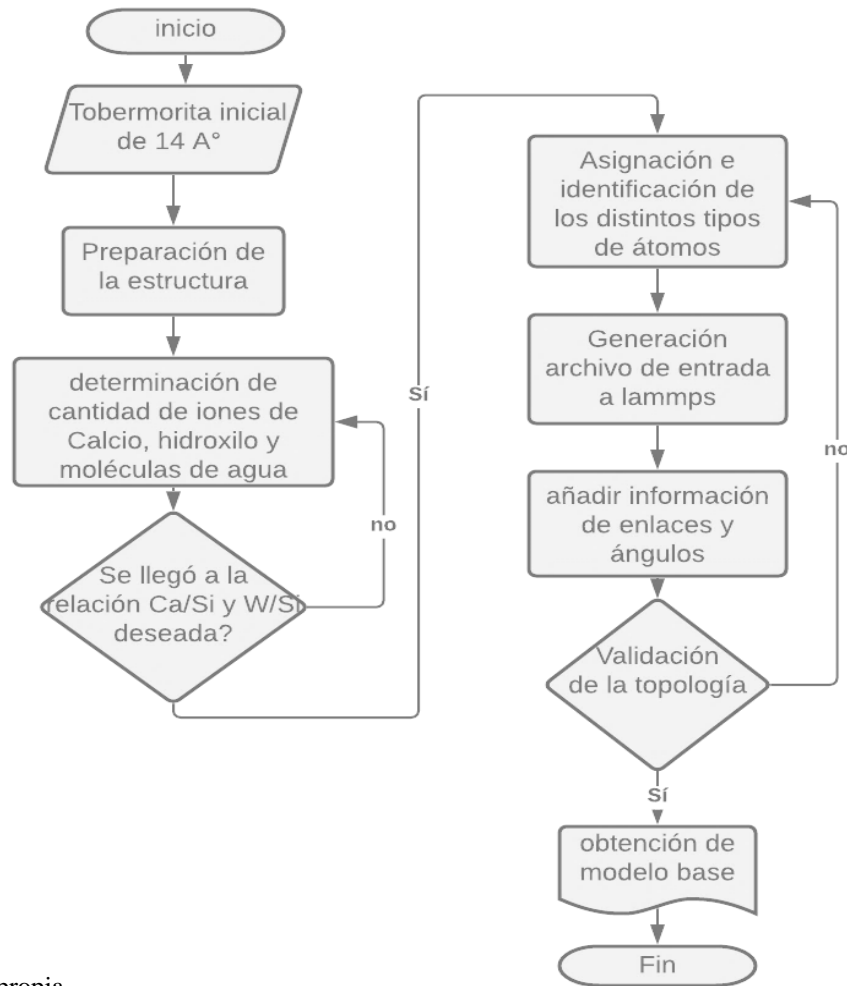
Figura 7*Estructura final gel C-S-H*

De manera análoga a la construcción de la estructura que se muestra en la figura 7, se generan las 15 estructuras seleccionadas para el diseño experimental. Una vez completada la construcción de todas las estructuras del diseño experimental, se emplea el software VMD para generar los archivos XYZ, estos archivos se ajustan posteriormente para etiquetar los diferentes tipos de átomos, lo que permite relacionarlos con los parámetros del campo de fuerza ClayFF.

Mediante la incorporación de los átomos vinculados al campo de fuerza ClayFF de cada estructura, se generan los 15 archivos .dat, correspondientes a los archivos finales utilizados en la simulación y que son de entrada a LAMMPS. El diagrama de proceso general para la construcción del modelo base de esta investigación se presenta de manera resumida en la figura 8.

Figura 8

Diagrama de proceso metodología construcción modelo base



Nota. Elaboración propia

Construcción Nanomateriales

El enfoque de esta investigación es analizar la influencia de dos tipos de nanomateriales en el producto principal de hidratación del cemento: el óxido de grafeno, un nanomaterial de naturaleza orgánica y el óxido de silicio, un nanomaterial de naturaleza inorgánica. Es importante destacar que cuando se añaden a la fase principal de hidratación del cemento, no se tiene como objetivo determinar la cantidad óptima de nanomateriales que deben ser adicionada.

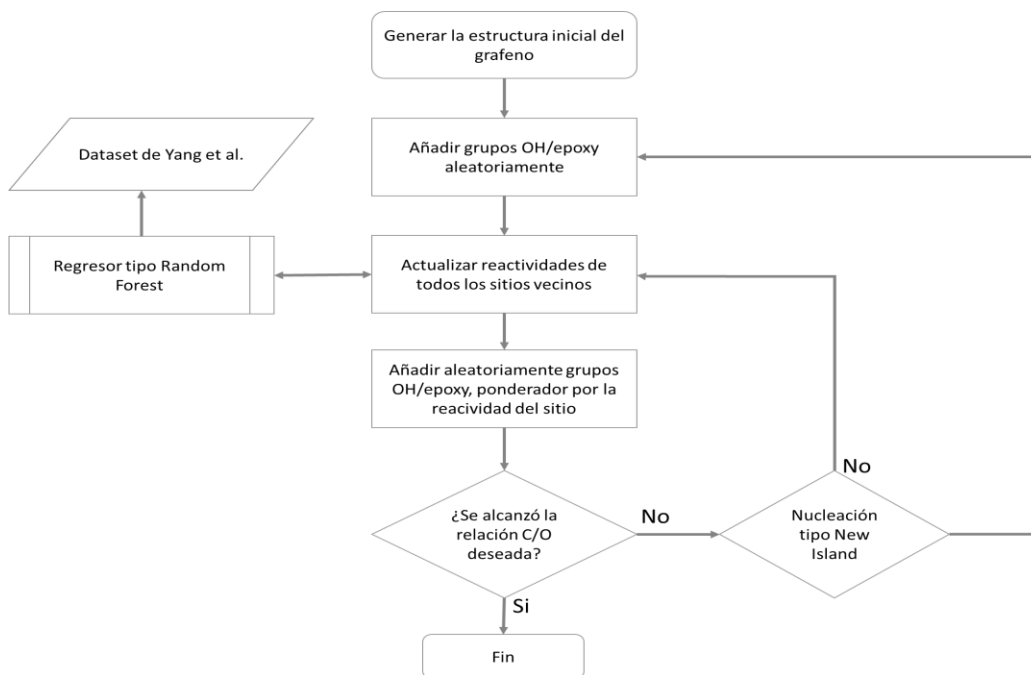
Construcción Láminas de Óxido de Grafeno.

La estructura de óxido de grafeno fue construida mediante un programa desarrollado en el lenguaje de programación Python por Sinclair & Coveney, (2019). Este programa incluye una biblioteca llamada *MakeGraphitics* que contiene varias funciones encargadas de crear las láminas. Esta herramienta utiliza el aprendizaje de técnicas de mecanizado para la oxidación de láminas de grafeno basándose en un modelo de árbol de decisión. Además, la investigación realizada por Jinrong Yang y colaboradores, permitió la creación de estructuras de óxido de grafeno basadas en observaciones empíricas y teóricas (García y Mejía, 2022).

El diagrama de proceso de forma general para construcción de las láminas de grafeno se presenta de manera resumida en la figura 9.

Figura 9

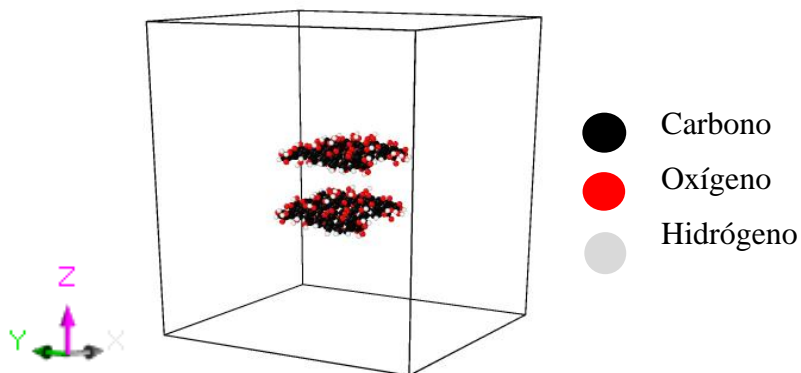
Diagrama de proceso algoritmo construcción láminas de óxido de grafeno



En este estudio, se emplearon dos láminas de óxido de grafeno como primer nanomaterial propuesto, con dimensiones para cada una de las láminas de 2x2 nanómetros, una relación de carbono/oxígeno (C/O) de 2.0 y campo de fuerza OPLS. Para llevar a cabo este proceso, se requirió la instalación de Python versión 2.7 y el entorno de anaconda 3. Al ejecutar el archivo de Python se generaron los archivos de salida con extensiones .XYZ y .dat. La estructura final resultante se puede observar en la figura 10, y los parámetros de mayor interés se encuentran detallados en la tabla 3.

Figura 10

Representación gráfica de la estructura atómica de las láminas de grafeno

**Tabla 3**

Parámetros láminas de óxido de grafeno

Relación C/O	Numero de átomos/ grupos funcionales				
	Carbonos	Oxígenos	Hidroxilos	Epóxidos	Ácidos carboxílicos
2.0	333	167	64	66	11

Construcción Óxido de Silicio.

Para la construcción de la nanopartícula de sílice se parte de una estructura inicial obtenida de una base de datos abierta cristalográfica.

Tabla 4

Diámetros de nanopartículas usados en estudios experimentales

Diámetro de Nanopartícula	Referencia
15-70 nm	Kök, M. y Bal, B., (2019)

Nano sílice comercial	Gbadamosi A. O et al., (2018)
Nano sílice comercial	Bég et al., (2018)
12 nm	Ismail, A. R. et al., (2016)
20 nm	Cheraghian, G. et al., (2018)
20-30 nm	Jain, R. et al., (2015)
46-54 nm	Afolabi, R. O et al., (2017)

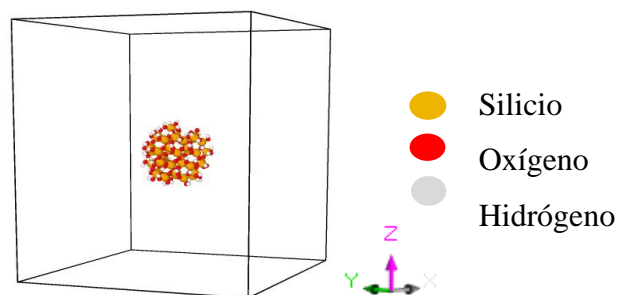
Nota.

Tomado y modificado de *Estudio del efecto de las nanopartículas de SiO₂ sobre la viscosidad de los lodos de perforación base agua-bentonita usando dinámica molecular* por J. González & J. Mora (p.48), 2022, Universidad Industrial de Santander.

Para la construcción de la nanopartícula de sílice fue esencial definir su diámetro como parámetro clave, para este estudio en particular, basado en los datos de la tabla 5 reportados por (González & Mora, 2022) se optó por un tamaño de 14 Å, además se utilizó una herramienta cristalográfica donde dada la entrada de la estructura cristalina permitió añadir grupos atómicos silanol (OH), la modificación y asignación de enlaces, ángulos, dimensiones, planos y energías de crecimiento. Finalmente se logró construir la estructura de la nano sílice a utilizar en la simulación y una vez completada la estructura se exportó el archivo en formato XYZ, así se procedió a importarlo en VMD para generar el archivo final de simulación con extensión .dat. El resultado de la estructura construida se puede visualizar en la figura 11.

Figura 11

Estructura final de la nanopartícula de sílice



Nota. Elaboración propia

Tabla 5

Peso y fórmula molecular nanopartícula de sílice

Diámetro de nanopartícula (A)	14
Fórmula molecular	$Si_{58}O_{84}(OH)_{64}$
Peso molecular (g/mol)	4058.90

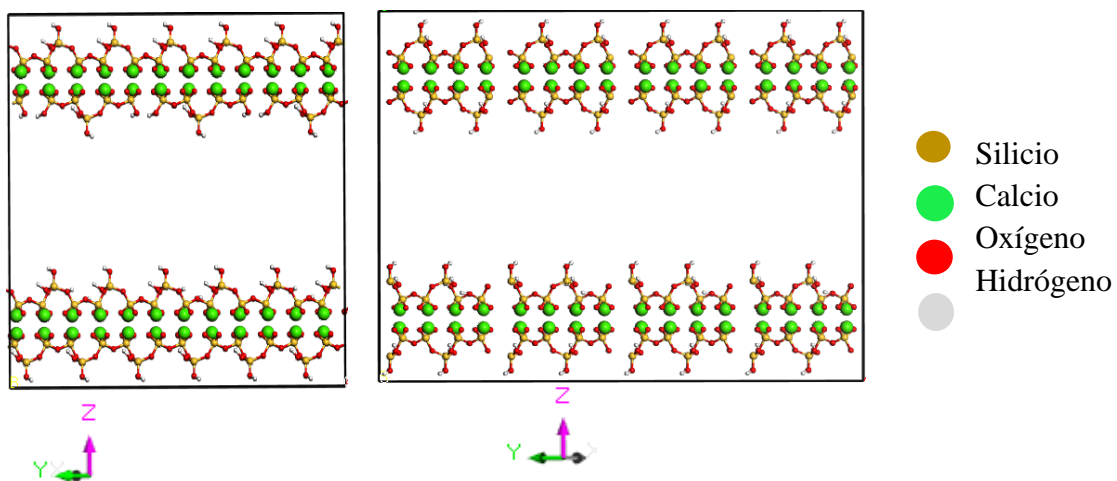
Nota. Elaboración propia

Construcción Gel C-S-H con Nanomateriales

Para investigar el impacto del efecto del óxido de silicio y de las láminas de óxido de grafeno en el producto de hidratación principal del cemento, se utilizó como punto de partida la estructura base del gel (figura 4B). Esta estructura se replicó 4 en dirección X, y 3 en dirección Y, con el fin de incorporar el nanomaterial dentro de ella. Ver figura 12.

Figura 12

Estructura base del gel C-S-H replicada



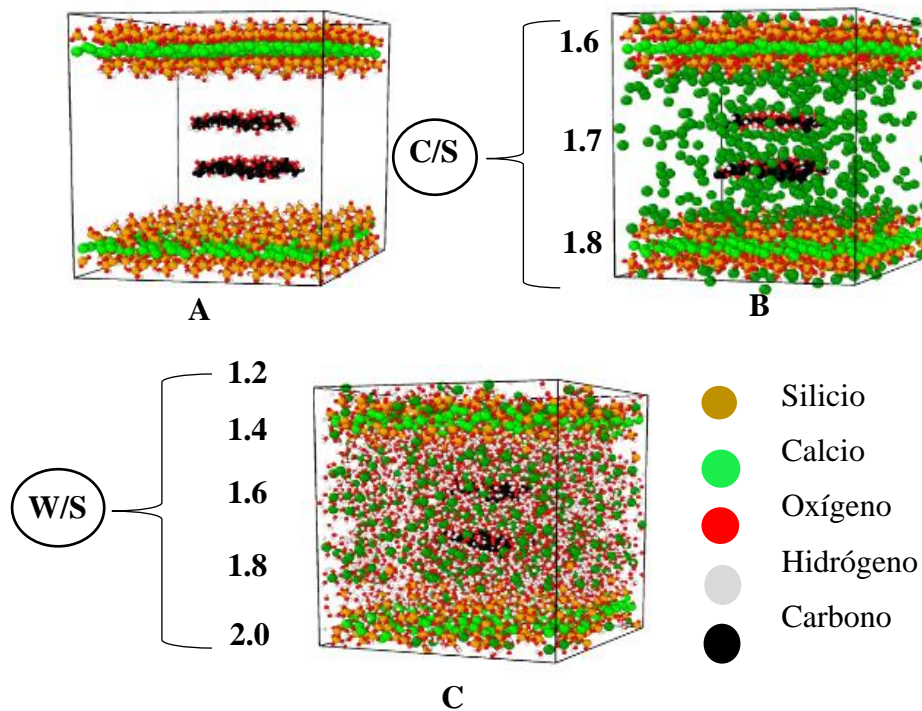
Nota. Elaboración propia

Construcción Estructura Gel C-S-H con Láminas de Óxido de Grafeno.

La preparación de estos modelos implicó la inserción de dos láminas de óxido de grafeno en la estructura base replicada, ver figura 13 A. Una vez se acoplaron las dos láminas de grafeno, se agregaron átomos de calcio para alcanzar relaciones C/S de 1.6, 1.7, 1.8, (Ver Figura 13 B). Sin embargo, este procedimiento generó una inestabilidad energética, lo que llevó la necesidad de introducir iones hidróxilo para estabilizar la estructura, finalmente se adicionaron moléculas de agua para lograr relaciones W/S de 1.2, 1.4, 1.6, 1.8 y 2.0 (Ver Figura 13 C).

Figura 13

Metodología construcción modelo base con láminas de óxido de grafeno



Nota. Elaboración propia

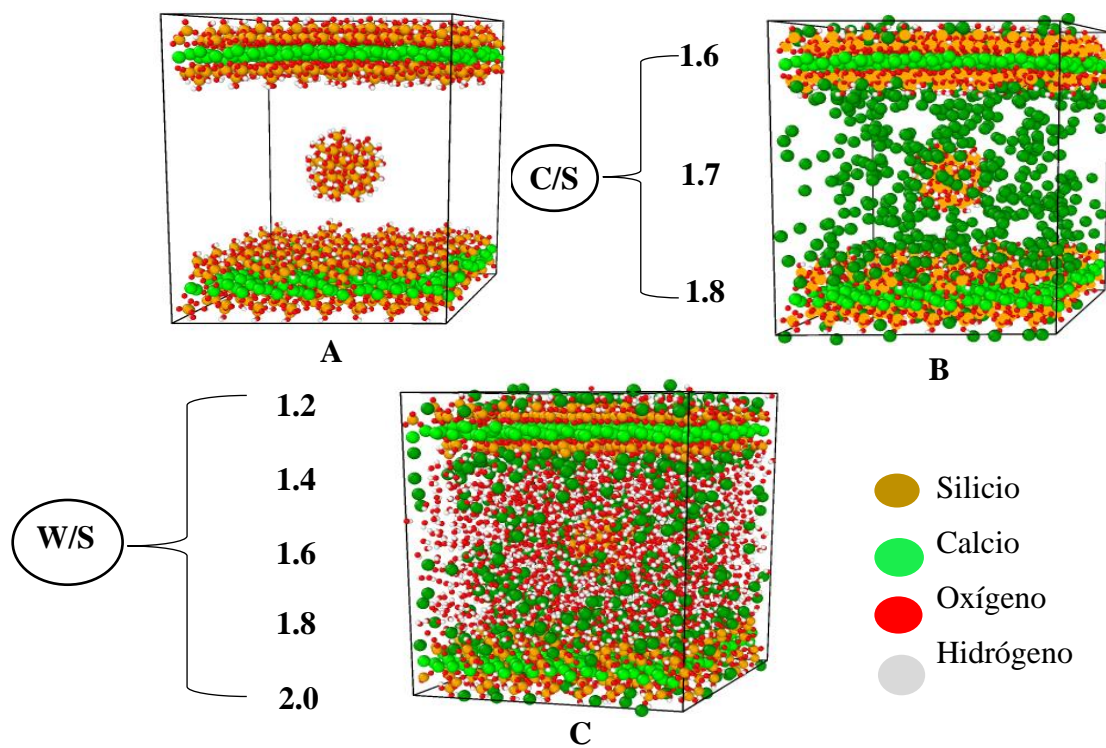
Construcción Estructura Gel C-S-H con Óxido de Silicio.

Para la construcción de las estructuras de gel C-S-H con el óxido de silicio, se siguió un enfoque metodológico análogo al utilizado para las láminas de óxido de grafeno. En primer

lugar, se introdujo el óxido de silicio en la estructura base replicada tal como se ilustra (ver figura 14 A). Posteriormente, se adicionaron átomos de calcio con el fin de alcanzar las relaciones C/S de 1.6, 1.7, 1.8, (ver figura 14 B). Por último, se incluyeron moléculas de agua para obtener relaciones de W/S de 1.2, 1.4, 1.6, 1.8 y 2.0 (ver figura 14 C).

Figura 14

Esquema metodología construcción modelo base con láminas de óxido de Silicio



Nota. Elaboración propia

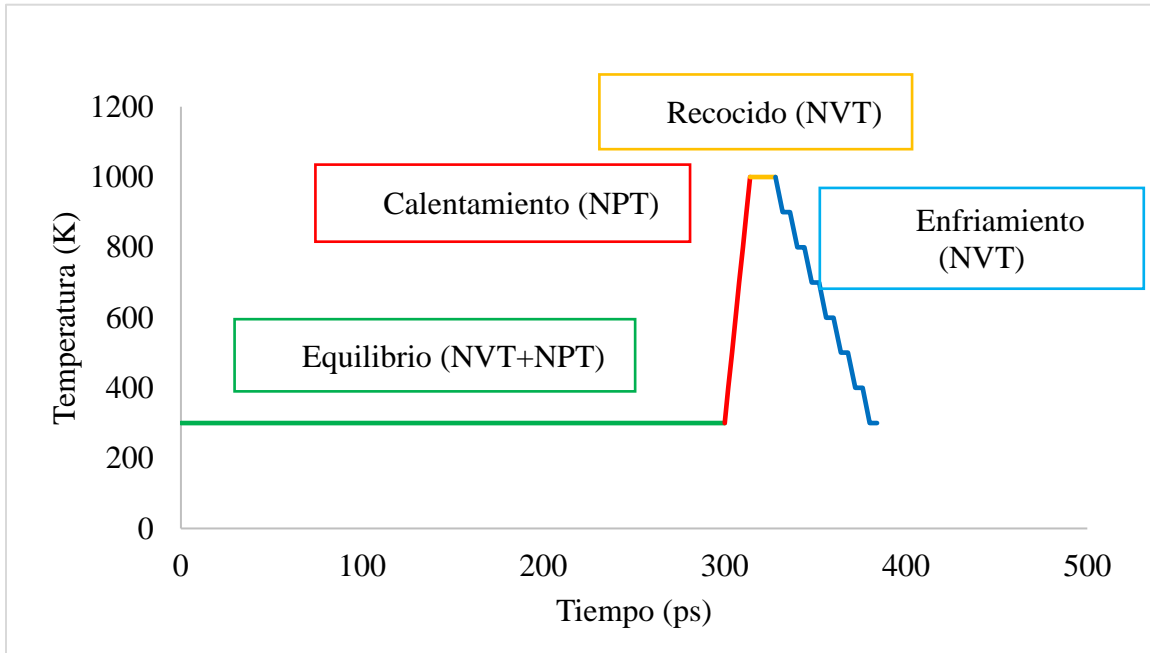
Construcción Etapas de Simulación

Se planteó realizar las simulaciones de tres sistemas: gel C-S-H, gel con dos láminas de grafeno y gel con óxido de silicio. Las cuales se dividieron en dos etapas: una etapa de preparación del sistema (ver figura 15) y una etapa final de producción (ver figura 16). La etapa de preparación comienza con un periodo de estabilización de temperatura, seguido de un

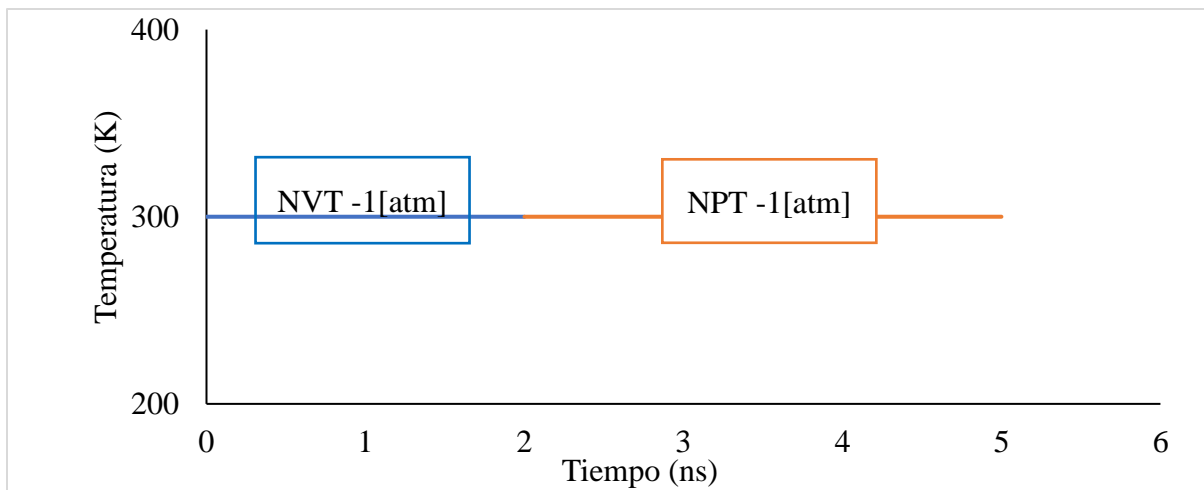
aumento gradual de la misma, seguido de un proceso de recocido y finalmente una reducción de temperatura. La etapa de producción está construida por ensambles NVT-NPT, la información más detallada de la construcción de la simulación se encuentra consignada en la tabla 6.

Figura 15

Etapa de recocido simulado



Nota. Elaboración propia

Figura 16

Etapa de producción

Nota. Elaboración propia

Tabla 6*Etapas construcción simulación*

Etapa simulación	Tiempo	Temperatura
Etapa de preparación de la simulación		
Estabilización de temperatura	300 ps	300 K
Incremento de temperatura	14 ps	300-1000 K
Recocido	14 ps	1000 K
Reducción de temperatura	56 ps	1000- 300 K
Etapa de producción de la simulación.		
Ensamble NVT	2 ns	300 K
Ensamble NPT	3 ns	3000 K

Nota. Elaboración propia

Análisis de Resultados

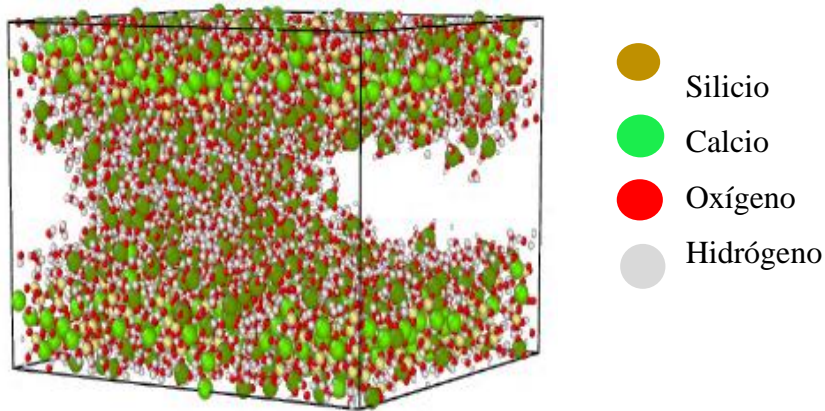
Como primer paso, se prueban los resultados obtenidos para 15 estructuras de gel C-S-H, luego se validan las 15 estructuras de gel con las láminas de óxido de grafeno y 15 estructuras de la base con el óxido de silicio, finalmente se evalúa el efecto de estos dos nanomateriales en el cambio de las propiedades mecánicas.

Resultados Estructura Base Gel C-S-H

Finalizada la simulación se obtienen los resultados de las 15 estructuras del diseño experimental, en la figura 17 se puede observar un ejemplo de la representación gráfica final del gel C-S-H de relación C/S 1.8 W/S 2.0

Figura 17

Estructura final gel C-S-H C/S: 1.8 W/S: 2.0



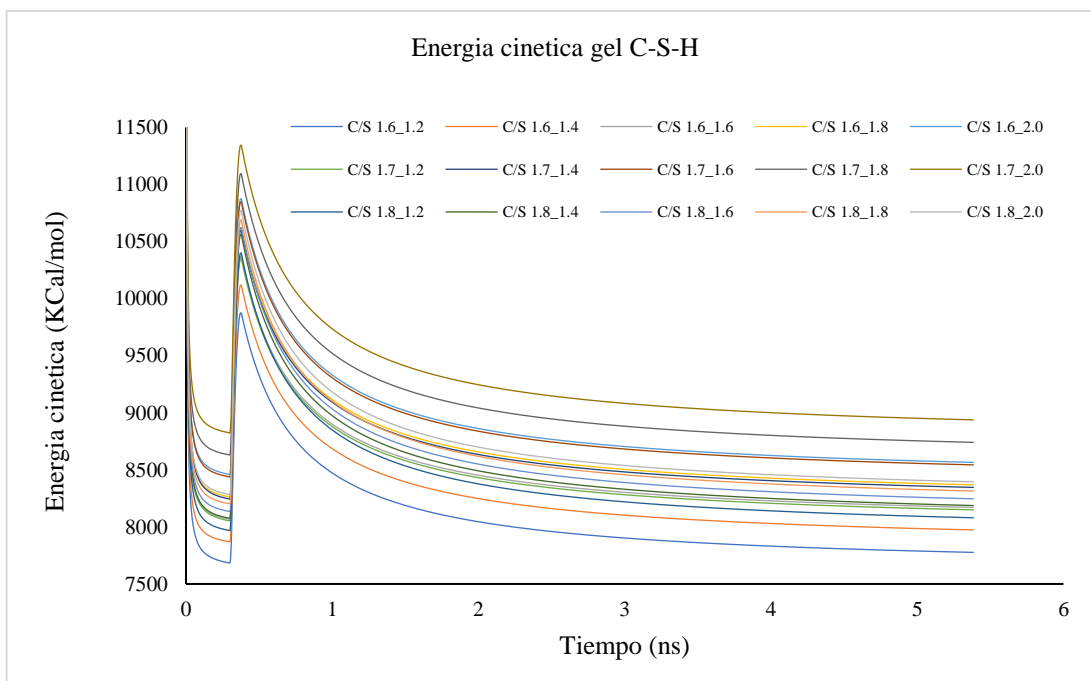
Nota. Elaboración propia

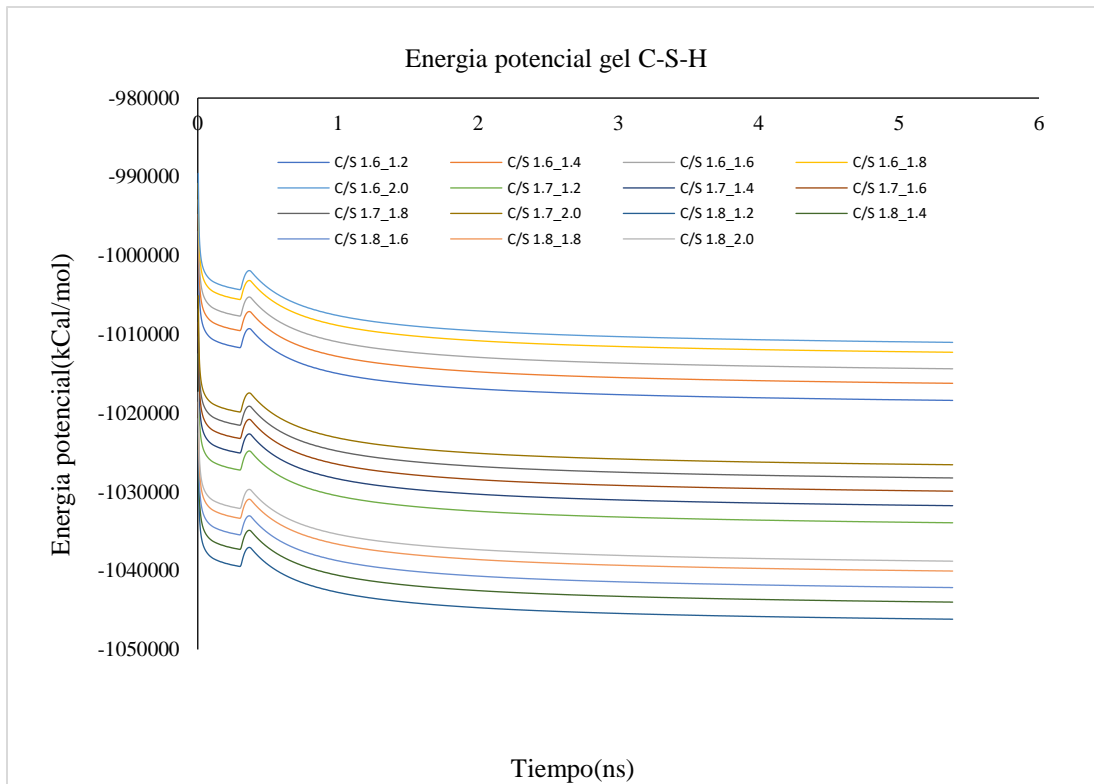
Validación gel C-S-H.

Para conocer si las estructuras de gel C-S-H construidas son estables, a partir de los resultados obtenidos se analiza el comportamiento de la energía cinética y potencial. En la figura 18 se puede evidenciar el comportamiento de estas.

Figura 18

Energía potencial y cinética para modelos base gel C-S-H





Nota. Elaboración propia

Al realizar un análisis de las gráficas presentadas en la figura 18, se puede observar que al iniciar la simulación existe una disminución de energía potencial y cinética durante los primeros 300 ps, producto del reordenamiento de las especies químicas llegando a niveles más bajos de energía, En el periodo de 300 y 328 ps se exhibe un incremento en los dos tipos de energías, producto del aumento de temperatura que cambia de 300 K a 1000 K.

Después de los 328 ps se relaja el sistema y se reduce la temperatura, llevando a las estructuras de 1000 K a 300 K, ya en 300 K inicia el periodo de producción, que es el periodo final y va hasta los 5.384 ns. Durante este periodo de tiempo se puede observar en las gráficas de la figura 18 que existe una disminución seguido de una estabilización, tanto en la energía cinética como potencial. Es así como el valor máximo de energía potencial se presenta en la estructura de gel C-S-H con relación C/S 16 W/S 2.0 con un valor de -1.011.016 Kcal/mol y un valor mínimo para la relación C/S 18 W/S 12 con -1.046.155 Kcal/mol, por otra parte, para la energía cinética

se presenta un valor máximo en la relación C/S 17 W/S 2.0 con un valor de 8.938 Kcal/mol y un valor mínimo para la relación de C/S 16 W/S 12 con un valor de 7.777 Kcal/mol.

Se puede evidenciar en las gráficas de la figura 18 la estabilización de las 15 estructuras tanto en la energía cinética como en la energía potencial garantizando de esta manera estructuras finales estables y resultados confiables.

Otro parámetro que es muy relevante en la validación son las propiedades mecánicas, para las cuales se calcularon 6 propiedades: *Bulk Voight Modulus*, *Bulk Reuss*, *Shear Voight*, *Shear Reuss*, *Relación de Poisson* y *Módulo de Young*. Para cada estructura base se realizaron 3 simulaciones, los resultados obtenidos se promediaron y se muestran en la Tabla 7, a fin de asegurar repetibilidad y confiabilidad de la simulación.

Tabla 7

Propiedades mecánicas gel C-S-H

Relación Ca_Si	Relación W_Si	Módulo de Bulk (Kv)(GPa)	Módulo de Bulk (Kr)(GPa)	Módulo de Shear (Gv)(GPa)	Módulo de Shear (Gr)(GPa)	Módulo de Young (GPa)	Relación de Poisson
1.6	1.2	39.45	36.98	29.37	31.04	71.32	0.18059
1.6	1.4	39.29	36.97	29.09	30.85	71.25	0.18263
1.6	1.6	40.47	37.91	29.85	31.78	73.25	0.18849
1.6	1.8	36.82	34.54	27.25	28.92	66.75	0.18825
1.6	2	36.69	34.49	26.46	28.17	65.26	0.1944
1.7	1.2	36.47	33.97	28.28	29.86	68.39	0.17635
1.7	1.4	36.02	33.84	27.34	28.94	66.55	0.18244
1.7	1.6	38.18	35.97	28.95	30.54	70.42	0.1834
1.7	1.8	35.44	33.2	26.26	27.88	64.3	0.18776

1.7	2	35.36	33.1	26.16	27.87	63.11	0.19215
1.8	1.2	38.25	36.15	30.16	31.76	72.71	0.17427
1.8	1.4	36.93	34.85	28.74	30.21	69.08	0.17773
1.8	1.6	36.29	34.06	27.79	29.39	67.49	0.18022
1.8	1.8	36.90	34.82	27.69	29.29	67.58	0.18595
1.8	2	36.17	33.62	27.46	29.26	67.39	0.19042

Nota. Elaboración propia

El cemento pasa por diferentes periodos de hidratación, para tener en cuenta dichos periodos, se realizó un promedio aritmético de las diferentes relaciones W/S, después de realizado este procedimiento se muestran los resultados del diseño experimental en la tabla 8.

Tabla 8

Propiedades mecánicas promediado relación W/S

Relación Ca_Si	Módulo de Bulk (Kv) (GPa)	Módulo de Bulk (Kr) (GPa)	Módulo de Shear (Gv) (GPa)	Módulo de Shear (Gr) (GPa)	Módulo de Young (E) (GPa)	Relación de Poisson
1.6	38.544	36.178	28.404	30.152	69.566	0.186872
1.7	36.294	34.016	27.398	29.018	66.554	0.18442
1.8	36.908	34.7	28.368	29.982	68.85	0.181718

Nota. Elaboración propia

Para conocer el valor final de las propiedades mecánicas fue necesario determinar la influencia de las diferentes relaciones C/S en el gel C-S-H, para este procedimiento se tuvo en cuenta el histograma de frecuencias donde se puede observar la influencia que tiene cada relación C/S (ver figura 5), así, para la relación C/S de 1.6 se tiene una frecuencia de 38, para C/S de 1.7 de 56, y para C/S 1.8 de 76, con estos valores de frecuencia se realiza un promedio aritmético de las propiedades mecánicas, el resultado final se muestra en la tabla 9.

Tabla 9*Propiedades mecánicas finales del gel C-S-H*

Módulo de Bulk (Kv)(GPa)	Módulo de Bulk (Kr)(GPa)	Módulo de Shear (Gv)(GPa)	Módulo de Shear (Gr)(GPa)	Módulo de Young (GPa)	Relación de Poisson
37.07	34.81	28.06	28.43	68.25	0.18376

Nota. Elaboración propia

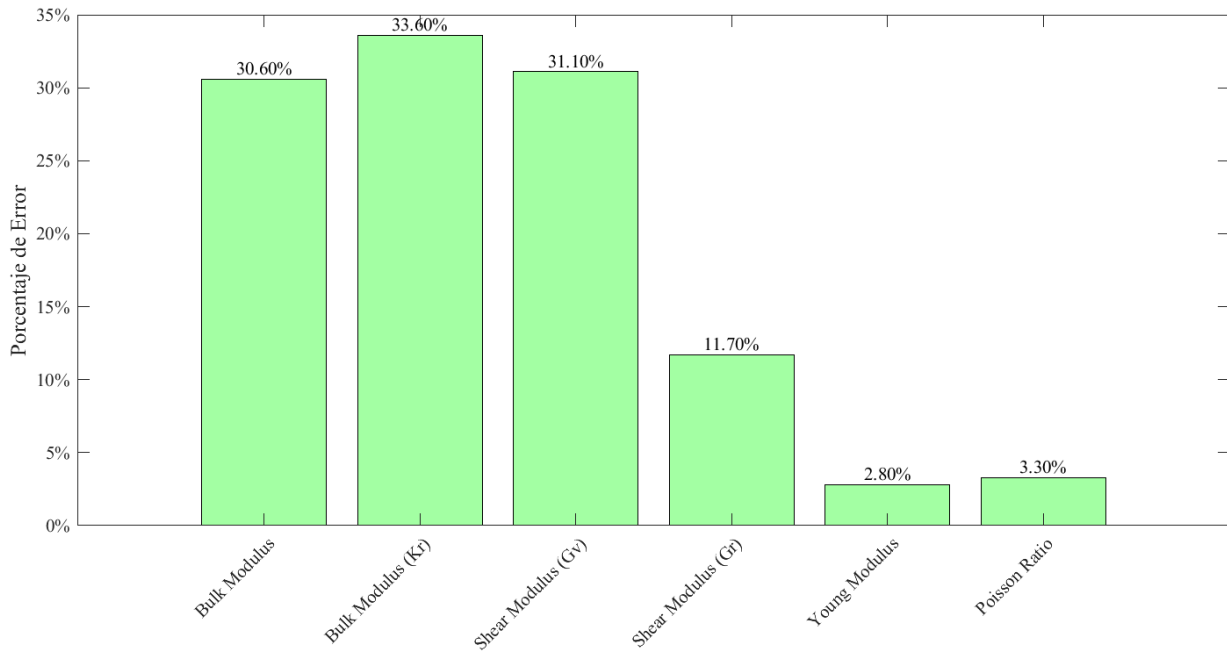
Para validar los cálculos obtenidos se realiza una comparación con los datos de propiedades mecánicas reportados en literatura por (Hou, 2020) (ver tabla 9).

Tabla 10*Propiedades mecánicas gel C-S-H reportadas por Hou*

Módulo de Bulk (Kv)(GPa)	Módulo de Bulk (Kr)(GPa)	Módulo de Shear (Gv)(GPa)	Módulo de Shear (Gr)(GPa)	Módulo de Young (GPa)	Relación de Poisson
53.40	52.4	24.80	26.60	66.40	0.190

Nota. Elaboración propia

Se realiza una comparación con los resultados obtenidos (tabla 9) frente a los datos reportados por Hou (Tabla 10), y se calcula el porcentaje % de error mostrándolo como diagrama de barras en la figura 19.

Figura 19*Porcentaje de error del diseño experimental*

Nota. Elaboración propia

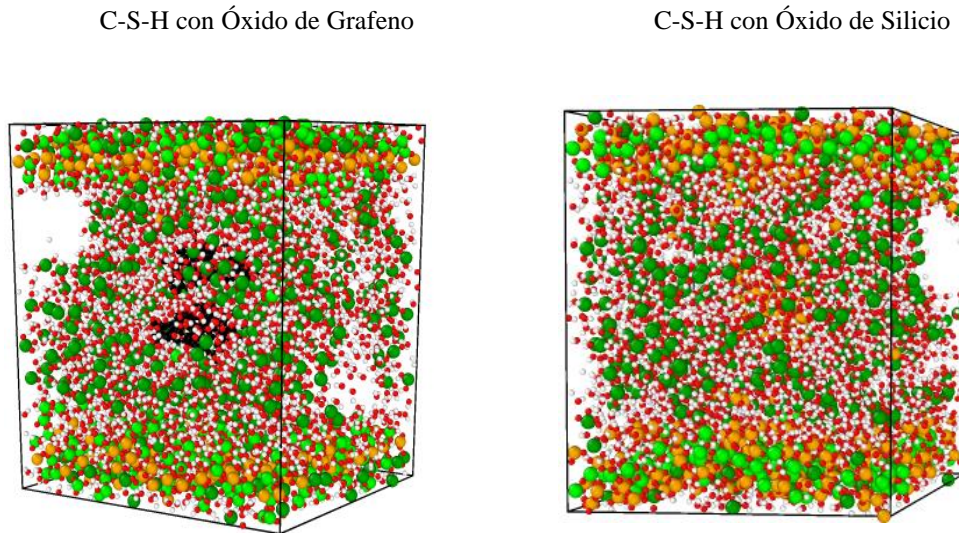
En los resultados de la figura 19 se puede observar un error relativo máximo correspondiente a 33.6% en el módulo Reuss Bulk y un error relativo mínimo de 2.8% en el módulo de Young, resultados que sumados al comportamiento de la energía cinética y potencial permiten concluir que aunque se mostró una variación significativa en los módulos, los valores obtenidos estuvieron por debajo de los reportados teóricamente, esta subestimación de las propiedades mecánicas puede atribuirse al campo de fuerza ClayFF utilizado en los modelos.

Resultados del gel C-S-H con nanomateriales

Después de construir y simular el gel C-S-H con la inclusión de nanomateriales, se obtiene el resultado de 15 estructuras para el gel C-S-H con láminas de óxido de grafeno y 15 estructuras con la inclusión de óxido de silicio. En la figura 20 se puede observar un ejemplo gráfico de las estructuras finales con relación C/S 1.8 W/S 2.0 para cada nanomaterial.

Figura 20

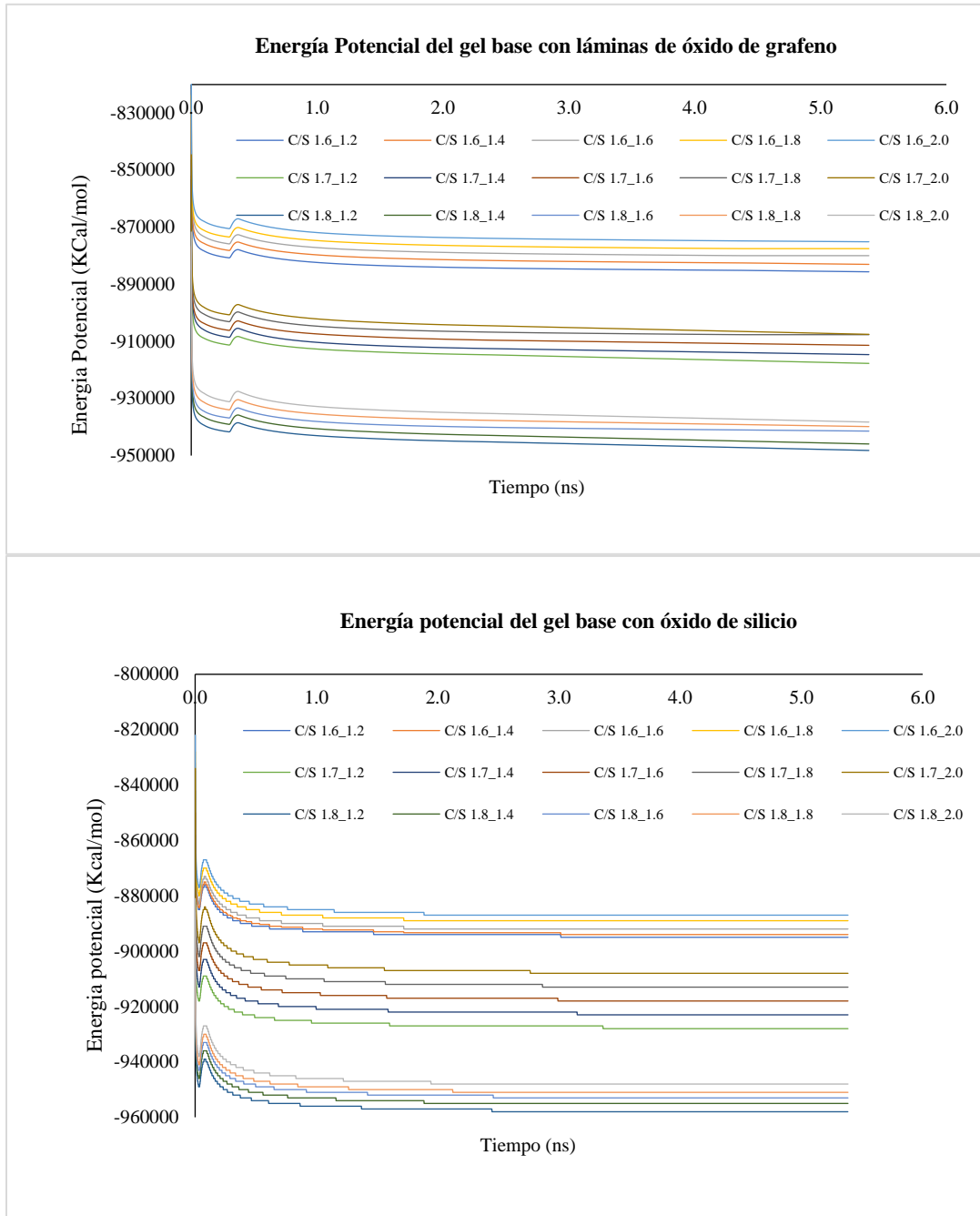
Estructuras finales de gel C-S-H con nanomateriales con relación C/S 1.8 y W/S 2.0



Nota. Elaboración propia

Validación Gel C-S-H con Nanomateriales.

Para conocer si los modelos construidos son estables energéticamente cuando a las estructuras del gel se les incluye los nanomateriales propuestos, se hizo necesario realizar un análisis del comportamiento de la energía potencial ver figura 21 y de la energía cinética ver figura 22.

Figura 21*Energía potencial gel C-S-H con óxido de silicio y láminas de óxido de grafeno*

Nota. Elaboración propia

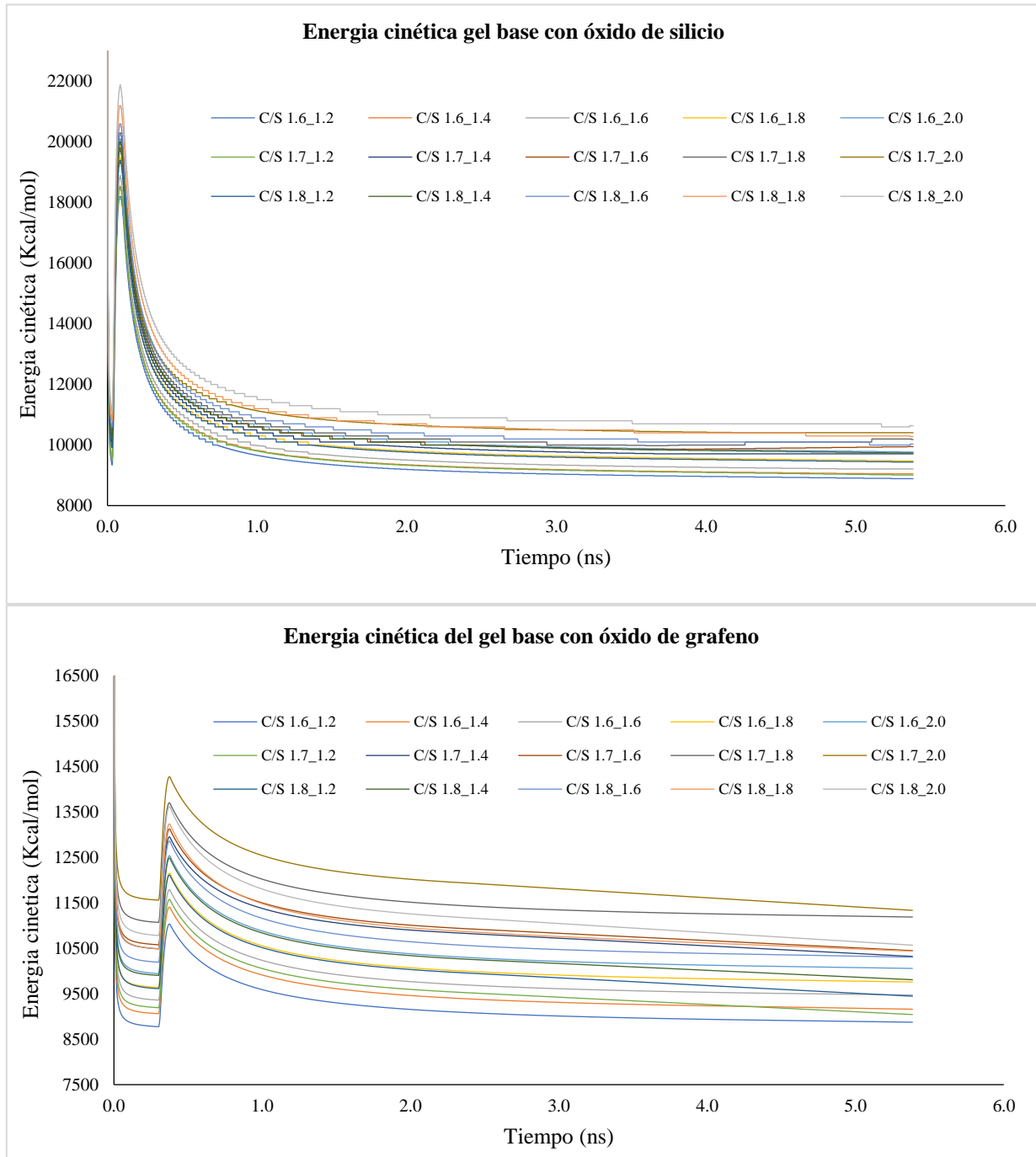
En las gráficas de la figura 21 se puede observar que cuando inicia la simulación y durante los primeros 300 ps, existe una disminución de la energía potencial tanto para el modelo

del gel con las láminas, como para el modelo con el óxido de silicio, ocasionando el reordenamiento de las especies químicas y llegando a niveles más bajos de energía, para el periodo de 300 y 328 ps se exhibe un incremento de energía, producto del aumento de temperatura.

Después de los 328 ps de simulación se disminuye la temperatura hasta 300K y se da inicio al periodo de producción que es el periodo final y va hasta los 5.384 ns. Durante este periodo se puede observar inicialmente una disminución en todas las energías potenciales, seguido de una estabilización final. Es así que el valor máximo final de energía potencial para la estructura del gel con las láminas se presenta en el modelo con relación C/S 16 W/S 2.0 con un valor de -875.088 Kcal/mol y un valor mínimo para la relación C/S 18 W/S 12 con -948.198 Kcal/mol, por otra parte para las estructuras de gel con óxido de silicio se presenta una energía potencial con un valor máximo en la relación C/S 16 W/S 2.0 de -887.000 Kcal/mol y un valor mínimo para la relación de C/S 18 W/S 12 de -958.000 Kcal/mol.

Figura 22

Energía Cinética gel C-S-H con óxido de silicio y láminas de óxido de grafeno



Nota. Elaboración propia

De manera similar al comportamiento de la energía potencial, en la figura 22 se puede observar que cuando se inicia la simulación y durante los primeros 300 ps, existe una disminución de energía cinética tanto para el modelo con las láminas, como para modelo con óxido de silicio, producto del movimiento y reorganización de las partículas que conforman cada sistemas permitiendo así llegar a niveles más bajos de energía, para el periodo de 300 y 328 ps se exhibe un incremento de energía cinética, producto del aumento de temperatura. Ya para el periodo de producción que inicia desde el 0.384 ns hasta el 5.384 ns, se puede observar en ambas gráficas de la figura 22 como inicialmente presenta una disminución en todas las energías cinéticas de los modelos, seguido de una estabilización final. Es así que el valor máximo de energía cinética para la estructura del gel con las láminas se presenta en el modelo con relación C/S 17 W/S 2.0 con un valor de 11.337 Kcal/mol y un valor mínimo para la relación C/S 16 W/S 12 de 8.874 Kcal/mol, por otra parte, para las estructuras del gel con óxido de silicio se presenta una energía cinética con un valor máximo en la relación C/S 18 W/S 2.0 de 10640 Kcal/mol y un valor mínimo para la relación de C/S 16 W/S 12 de 8887 Kcal/mol.

Se puede evidenciar en las gráficas de la figura 22 y 23 la estabilización tanto en las energías potenciales como cinéticas garantizando de esta manera estructuras finales estables energéticamente y resultados confiables. A continuación, en las tablas 11 se presentan los resultados obtenidos para las propiedades mecánicas del gel con láminas de óxido de grafeno.

Tabla 11

Propiedades mecánicas gel base con láminas de óxido de grafeno

Relación Ca_Si	Relación W_Si	Módulo de Bulk (Kv)(GPa)	Módulo de Bulk (Kr)(GPa)	Módulo de Shear (Gv)(GPa)	Módulo de Shear (Gr)(GPa)	Módulo de Young (GPa)	Relación de Poisson
1.6	1.2	50.342	46.52	32.823	34.994	82.477	0.216

1.6	1.4	51.873	47.680	33.425	35.776	84.275	0.218
1.6	1.6	49.165	45.175	31.427	33.972	79.685	0.218
1.6	1.8	49.740	45.649	31.549	33.785	79.786	0.221
1.6	2	49.495	45.554	31.268	33.622	79.292	0.222
1.7	1.2	53.355	49.410	34.558	37.115	87.231	0.217
1.7	1.4	49.853	45.925	31.73	33.969	80.206	0.221
1.7	1.6	52.979	48.570	33.617	36.083	85.084	0.221
1.7	1.8	50.263	46.352	31.816	34.188	80.642	0.222
1.7	2	51.021	47.147	31.857	34.417	81.149	0.224
1.8	1.2	54.551	50.140	35.271	37.978	89.095	0.216
1.8	1.4	54.523	49.851	34.624	37.137	87.572	0.22
1.8	1.6	51.859	47.989	32.793	35.411	83.333	0.222
1.8	1.8	53.592	49.314	33.743	36.386	85.721	0.222
1.8	2	54.229	50.735	33.868	36.431	86.203	0.226

Nota. Elaboración propia

De la manera, en la tabla 12 se presentan los resultados obtenidos para las propiedades mecánicas del gel con óxido de silicio.

Tabla 12*Propiedades mecánicas gel C-S-H con óxido de silicio*

Relación Ca_Si	Relación W_Si	Módulo de Bulk (Kv)(GPa)	Módulo de Bulk (Kr)(GPa)	Módulo de Shear (Gv)(GPa)	Módulo de Shear (Gr)(GPa)	Módulo de Young (GPa)	Relación Poisson
1.6	1.2	46.15	43.12	31.01	29.15	76.14	0.191
1.6	1.4	46.55	44.15	31.04	29.20	77.62	0.193
1.6	1.6	47.18	44.25	31.55	29.86	75.15	0.197
1.6	1.8	44.15	42.00	29.75	28.34	73.80	0.198
1.6	2	44.18	42.72	29.02	28.00	72.14	0.224
1.7	1.2	40.17	40.70	31.43	29.14	74.26	0.194
1.7	1.4	41.12	40.32	29.72	27.34	77.67	0.195
1.7	1.6	45.20	42.15	31.35	29.72	77.45	0.197
1.7	1.8	39.15	38.58	29.07	27.13	72.15	0.198
1.7	2	41.12	40.41	29.17	28.63	72.16	0.207
1.8	1.2	40.22	39.12	32.65	30.25	80.12	0.19
1.8	1.4	44.13	42.15	31.63	30.07	78.14	0.193
1.8	1.6	45.45	44.23	29.63	27.62	75.77	0.194
1.8	1.8	44.76	44.05	30.07	28.13	76.02	0.197
1.8	2	45.10	43.12	30.23	28.64	75.90	0.201

Nota. Elaboración propia

El cemento presenta diferentes periodos de hidratación, en este caso, se puede tener en cuenta al realizar un promedio aritmético de las diferentes relaciones W/S, donde luego se consignan los resultados del gel con óxido de silicio, y de la estructura base con las láminas de óxido de grafeno mostrados en la tabla 13.

Tabla 13*Propiedades mecánicas promedio gel C-S-H con nanomateriales*

Propiedades mecánicas gel C-S-H con láminas de óxido de grafeno						
Relación Ca_Si	Módulo de Bulk (Kv) (GPa)	Módulo de Bulk (Kr) (GPa)	Módulo de Shear (Gv) (GPa)	Módulo de Shear (Gr) (GPa)	Módulo de Young (GPa)	Relación de Poisson
1.6	50.1233	46.1156	32.0984	34.4298	81.103	0.219
1.7	51.4942	47.4808	32.7156	35.1544	82.8624	0.221
1.8	53.7508	49.6058	34.0598	36.6686	86.3848	0.2212
Propiedades mecánicas gel C-S-H con óxido de Silicio						
1.6	45.642	43.248	30.474	28.910	74.970	0.2006
1.7	41.352	40.432	30.148	28.392	74.738	0.1982
1.8	43.361	41.998	30.294	28.536	74.604	0.2016

Nota. Elaboración propia

Para conocer el valor final de las propiedades mecánicas es necesario determinar la influencia de las diferentes relaciones C/S, estos valores están consignados en el histograma de frecuencias, en ese orden de ideas se tiene que para la relación C/S de 1.6 se tiene una frecuencia de 38 para C/S de 1.7 de 56 y para C/S 1.8 de 76, se realiza el promedio con estos valores y el resultado final se muestra en la tabla 14.

Tabla 14*Propiedades mecánicas finales diseño experimental*

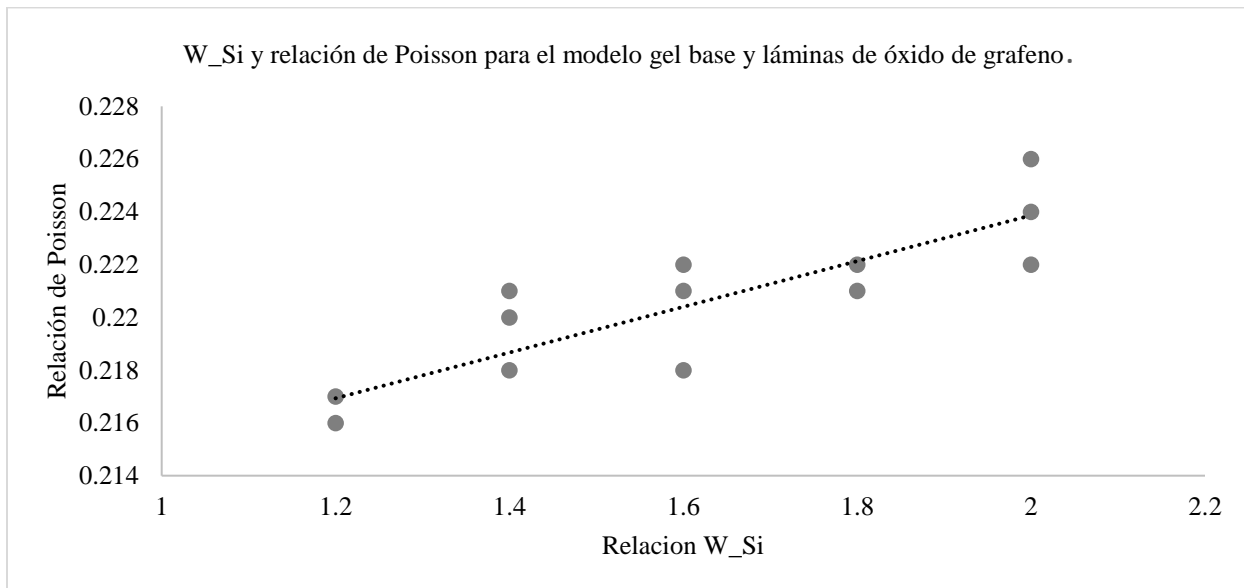
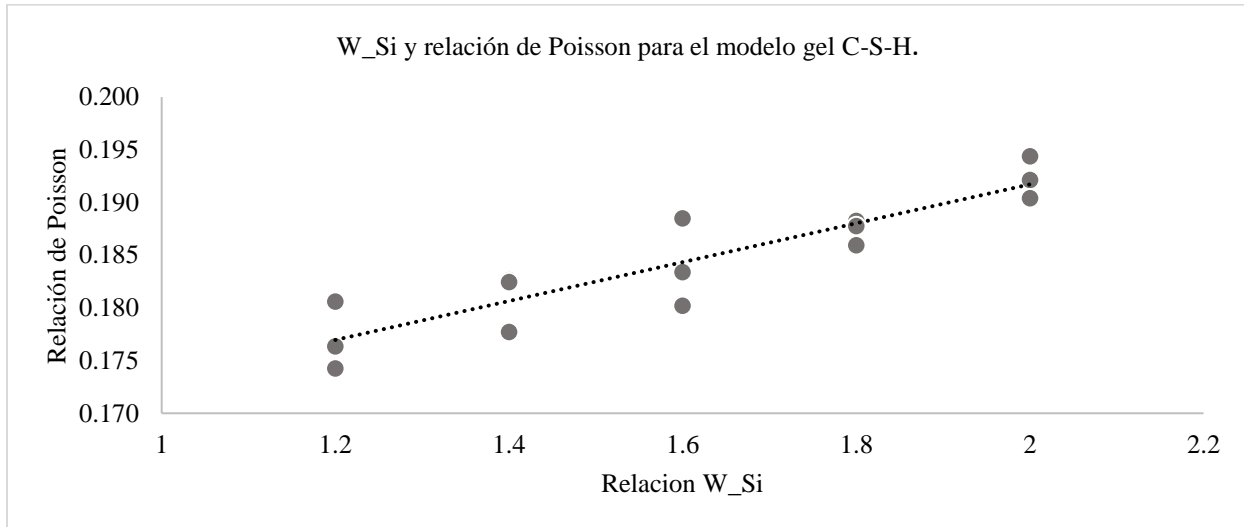
Propiedades mecánicas gel base con láminas de óxido de grafeno					
Módulo de Bulk (Kv) (GPa)	Módulo de Bulk (Kr) (GPa)	Módulo de Shear (Gv) (GPa)	Módulo de Shear (Gr) (GPa)	Módulo de Young (GPa)	Relación de Poisson
52.19	48.13	33.18	35.67	84.04	0.22064
Propiedades mecánicas gel base con óxido de silicio					
43.21	41.76	30.29	28.57	74.73	0.20025

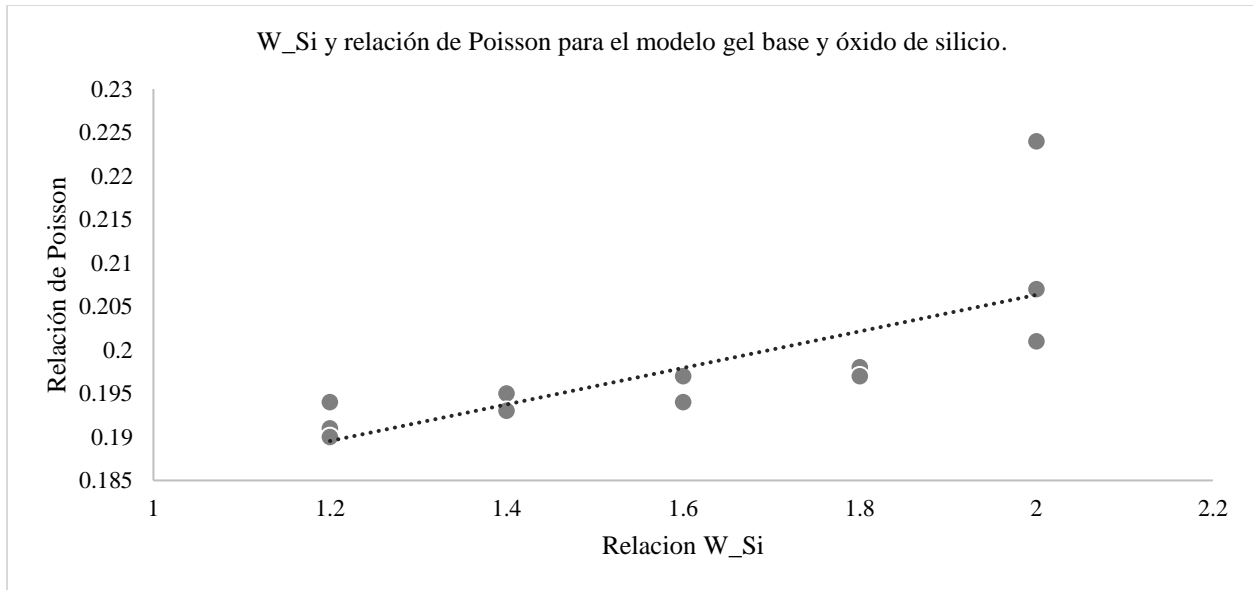
Nota. Elaboración propia

A nivel general al realizar un análisis de los datos a partir de los resultados de todos los modelos, se puede encontrar una correlación entre las diferentes variables como las mostradas en la figura 23. Un ejemplo claro es la relación de agua W/Si y la relación de poisson. De la misma manera, también existe una correlación con el módulo de Shear Gv, sin embargo, la tendencia es negativa, es decir el módulo disminuye su valor a medida que aumenta la relación de W_Si.

Figura 23

Correlación entre la relación W_Si y la relación de Poisson para el modelo de gel, el modelo con láminas de grafeno y con óxido de grafeno





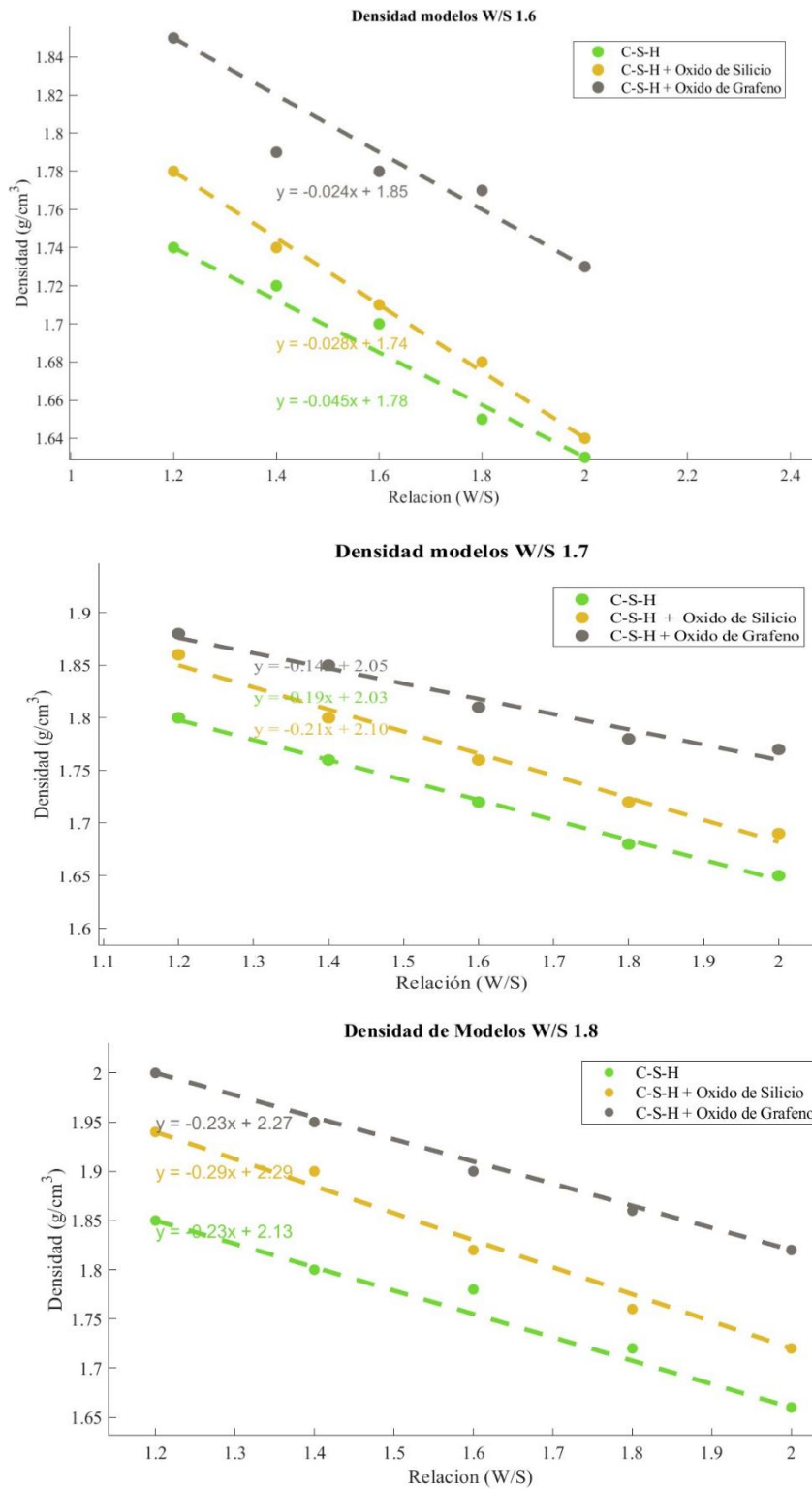
Nota. Elaboración propia

Comparación Resultados Gel C-S-H y Gel con Nanomateriales

Se realizó una comparación de densidad, volumen, y propiedades mecánicas, antes y después de la adición del óxido de silicio y las láminas de óxido de grafeno a la estructura molecular del gel con las relaciones C/S 1.6, 1.7, 1.8. La comparación de resultados inicia con el análisis de la densidad ver figura 24, las líneas de tendencia de color verde representan la densidad del gel C-S-H, las de color café la densidad del gel con óxido de silicio, y las de color negro la densidad del gel con la inclusión de las láminas de óxido de grafeno.

Figura 24

Comportamiento densidad Diseño experimental

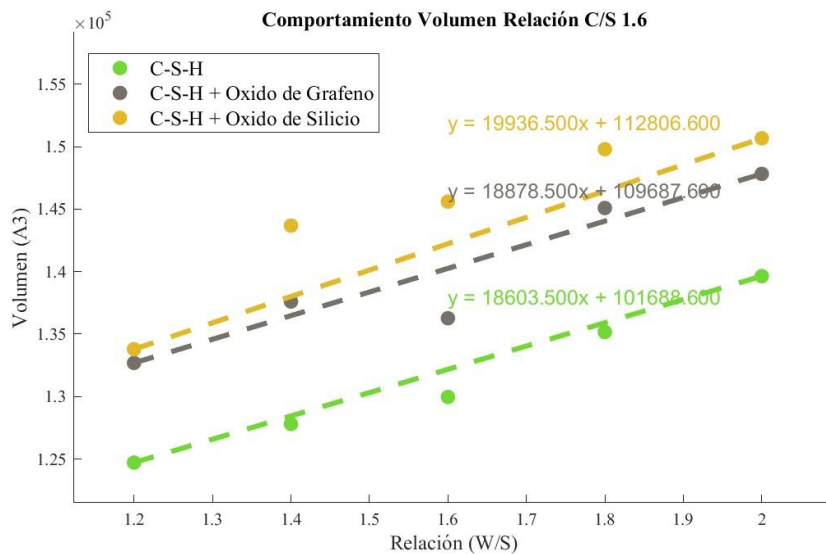


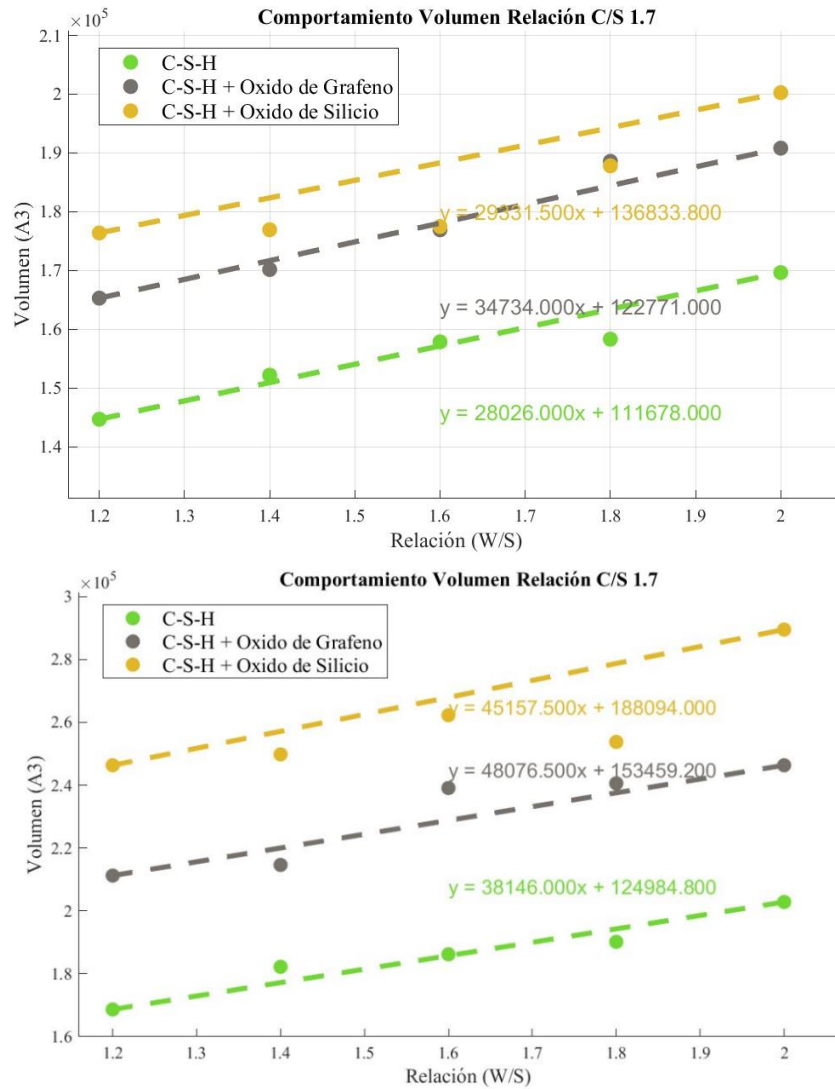
Nota. Elaboración propia

Para cada modelo y relación se desarrolla una línea de tendencia donde la pendiente representa el comportamiento de la densidad cuando se incrementa la relación W/S, es relevante mencionar que todas las pendientes calculadas presentaron un valor negativo, hecho que se explica ya que a medida que se incrementa el agua en los modelos, disminuye la densidad. Para las diferentes relaciones de C/S de la figura 23 se establece una tendencia donde se puede observar claramente como la adición de nanomateriales incrementa la densidad del gel C-S-H, el mayor incremento de densidad se presenta para el gel C-S-H con las dos láminas de óxido de grafeno, principalmente por el gran peso molecular de cada lamina. El segundo parámetro, es el comportamiento del volumen ver figura 24, es así, como las curvas de tendencia de color verde representan el volumen del gel C-S-H, las curvas de color café el volumen del gel con óxido de silicio, y las curvas de color negro representan el volumen del gel con las láminas de óxido de grafeno. Para cada una de las relaciones y modelos se desarrolla una línea de tendencia donde cada pendiente representa el comportamiento del volumen cuando se incrementa la relación W/S, todas las pendientes calculadas presentan un valor positivo, ya que a medida que se incrementa el agua en los modelos, el volumen aumenta.

Figura 25

Comportamiento Volumen diseño experimental





Nota. Elaboración propia

Para las diferentes relaciones de C/S de la figura 24 se establece una tendencia, donde claramente la adición de nanomateriales incrementa el volumen del gel C-S-H, el mayor incremento de volumen se presenta para el gel C-S-H con óxido de silicio, la nanopartícula de óxido de silicio se caracteriza por sus grandes dimensiones y bajo peso molecular en comparación a las láminas de óxido de grafeno. En la tabla 14 se resume el comportamiento del

incremento del volumen y densidad para los diferentes modelos y relaciones tomando como modelo base el gel C-S-H.

Tabla 15

Comportamiento Volumen y densidad gel C-S-H con nanomateriales

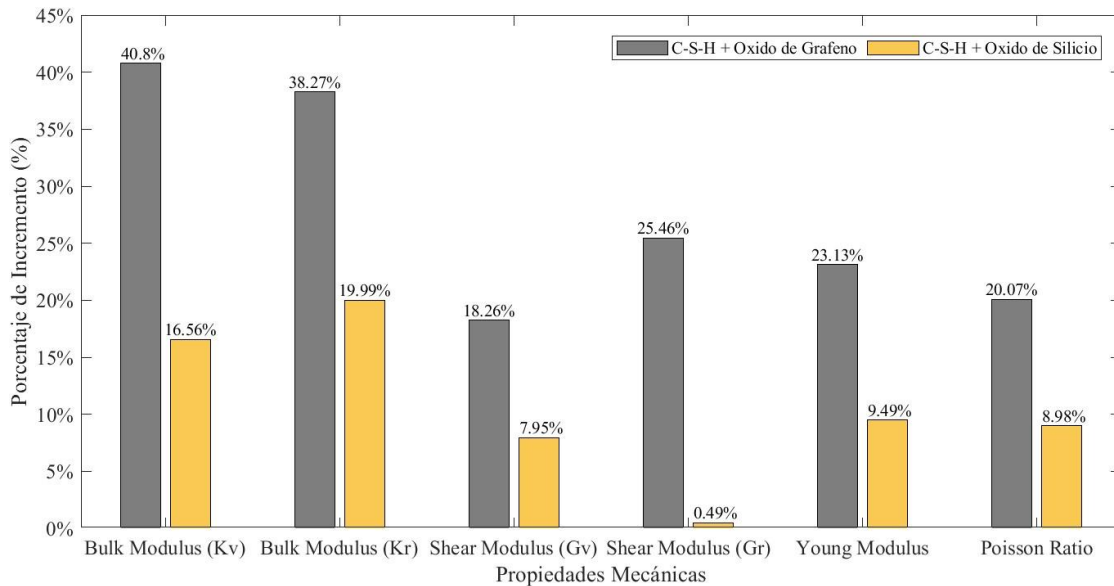
Estructura	W/S	Volumen		Densidad	
		C-S-H + láminas óxido de grafeno	C-S-H + óxido de silicio	C-S-H + óxido de silicio	C-S-H + láminas óxido de grafeno
1.6	1.2	16.0%	35.2%	3.4%	6.3%
1.6	1.4	19.1%	42.6%	2.3%	4.7%
1.6	1.6	21.4%	43.3%	1.2%	4.7%
1.6	1.8	17.1%	40.7%	1.8%	4.2%
1.6	2	21.5%	45.3%	1.2%	1.8%
1.7	1.2	24.6%	59.2%	4.5%	9.0%
1.7	1.4	23.7%	56.0%	3.4%	9.2%
1.7	1.6	29.8%	75.5%	2.9%	6.4%
1.7	1.8	30.0%	65.8%	2.4%	4.8%
1.7	2	29.1%	66.6%	3.0%	4.9%
1.8	1.2	31.8%	84.1%	1.6%	8.1%
1.8	1.4	23.1%	73.9%	3.4%	8.9%
1.8	1.6	21.9%	80.1%	1.7%	6.7%
1.8	1.8	25.4%	69.4%	0.6%	5.1%
1.8	2	32.9%	92.2%	2.3%	5.2%

Nota. Elaboración propia

Finalmente fue necesario determinar la influencia de los nanomateriales en las propiedades mecánicas cuando son adicionados a la estructura molecular del gel C-S-H, para lo cual se tomó como modelo base los resultados obtenidos para el gel y se calculó un porcentaje de incremento, de esta manera se construyó el diagrama de barras de la figura 25.

Figura 26

Comportamiento incremento propiedades mecánicas al adicionar nanomateriales



Nota. Elaboración propia

En este caso la figura 25 se elaboró a partir de la base los resultados del gel C-S-H reportados en la tabla 8, y se hizo una comparación con los resultados del gel C-S-H con láminas de óxido de grafeno y los resultados del gel con óxido de silicio reportados en la tabla 14. La adición de las láminas al gel generó un aumento considerable en todas sus propiedades, el mayor aumento se presentó en el módulo de Voight Bulk pasando de 37.07 GPa a 52.19 GPa que representa un 40.80% de mayor resistencia, por otra parte, el aumento de menor magnitud se dio en el módulo de Voight Shear pasando de 28.06 GPa a 33.18 GPa, que representa un incremento del 18.26%.

La adición de la nano sílice al principal producto de hidratación del cemento condujo a una mejora de sus propiedades mecánicas. El mayor incremento se produjo en el módulo de volumen de Reuss valor que incrementó de 34,81 GPa hasta 41,76 GPa, correspondiente a un 19,99%. Por otro lado, el menor aumento en el módulo de corte de Reuss se produce de 28,43 GPa a 28,57 GPa, lo que corresponde a un aumento del 0,49%.

Conclusiones

1. Es necesario emplear una metodología válida en la construcción de la estructura del gel de silicato de calcio hidratado con el fin de representar con precisión su comportamiento real. Para el gel C-S-H en este estudio, la densidad varió entre $1,65 \text{ g/cm}^3 - 2 \text{ g/cm}^3$, donde el porcentaje de error con respecto a su valor teórico mostro un módulo de Bulk Reuss con el valor más alto de 33,6%, luego Bulk Voigth con 30,6%, seguido de shear Voigth de 31,1%, y los módulos con errores más bajos representados en Shear Reuss de 11,7%, relación de Poisson con 3,3% y finalmente el módulo de Young con un error de 2,8%, lo anterior se complementa con la subestimación de propiedades debido al campo de fuerza CLAYFF utilizado, señalando un buen ajuste para el módulo de Shear, Young y relación de Poisson y un menor ajuste para el módulo Bulk. Sin embargo, los resultados del comportamiento de la estabilidad de energía cinética y potencial permitieron garantizar estructuras representativas para los modelos.
2. Al agregar óxido de silicio al modelo base, las propiedades mecánicas mejoraron significativamente. El módulo de Bulk Reuss aumentó un 20,0%, Bulk Voight presentó un incremento del 16,6%, el módulo de Shear Voight aumentó un 8,0% y el módulo de Shear Reuss incrementó un 0,5%, por último, el módulo elástico aumentó un 9,5%.
3. Al añadir láminas de grafeno al modelo base, las propiedades mecánicas mejoraron significativamente. El módulo de Bulk Voight aumentó un 40,1%, seguido del módulo de Bulk Reuss con un 38,3%, Shear Voight incrementó un 18,1%, Shear Reuss con un 25,5% y el módulo elástico representó un aumento del 23%, de esta manera se podría concluir que sí posible mejorar el material teniendo una naturaleza más dúctil que pueda soportar una mayor cantidad de carga sin romperse.

4. En la presente investigación se evidenció la influencia del aumento del número de moléculas de agua de la relación agua/silicio, ya que el espacio entre las capas de silicato de calcio se expande, reduciendo la interacción entre sus átomos, conduciendo a una disminución en sus propiedades mecánicas, además de la influencia de los nanomateriales sobre la porosidad, ya que al incorporar láminas de grafeno y de óxido de silicio, hay una evidente disminución, donde no solo se reduce su fragilidad, sino que también conduce a un incremento en sus propiedades mecánicas.

Recomendaciones

1. Evaluar las propiedades mecánicas en el laboratorio agregando nanomateriales de óxido de silicio y láminas de óxido de grafeno a la lechada de cemento y correlacionarlas a los resultados obtenidos de la simulación molecular.
2. Evaluar el efecto de la adición de diferentes concentraciones de nanomateriales a fin de encontrar las cantidades óptimas para encontrar el mejor diseño que permita garantizar un mejoramiento en las propiedades mecánicas.
3. Aplicar diferentes campos de fuerzas y realizar una variación en el diseño experimental con nuevos nanomateriales a fin de encontrar nuevas hipótesis o posibles mejoras a los proyectos ya realizados.

Referencias Bibliográficas

- Al-Muhit, B., & Sanchez, F. (2020). Nano-engineering of the mechanical properties of tobermorite 14 Å with graphene via molecular dynamics simulations. *Construction and Building Materials*, 233, 117237. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117237>
- Arar, M. (2016). *Elastic Properties of Cement Phases Using*. Thesis.
- Bonaccorsi, E., Merlino, S., Taylor, H. F. W. (2004). The crystal structure of jennite, Ca₉Si₆O₁₈(OH) 6·8H₂O. *Cement and Concrete Research*, 34(9), 1481–1488. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2003.12.033>
- Brandt, A. M. (2005). *Cement-based composites: materials, mechanical properties and performance*. CRC Press.
- Cho, B. H., Chung, W., & Nam, B. H. (2020). Molecular dynamics simulation of calcium-silicate-hydrate for nano-engineered cement composites-A review. *Nanomaterials*, 10(11), 2158. <https://doi.org/10.3390/nano10112158>
- Ebrahimizadeh Abrishami, M., & Zahabi, V. (2016). Reinforcing graphene oxide/cement composite with NH₂ functionalizing group. *Bulletin of Materials Science*, 39(4), 1073–1078. <https://doi.org/10.1007/s12034-016-1250-7>
- Frenkel, D., & Smit, B. (2002). *Understanding molecular simulation: From algorithms to applications*. Academic Press.
- García, A., & Mejía, K. (2021). *Estudio de Dinámica Molecular del Efecto De Nanopartículas de Óxido de Grafeno Sobre Propiedades Mecánicas del Cemento para Pozos de Petróleo*

[Tesis de pregrado]. Universidad de Santander.

González, J., & Mora, M. (2021). *Estudio del efecto de las nanopartículas de SiO₂ sobre la viscosidad de los lodos de perforación base agua-bentonita usando dinámica molecular* [Tesis de pregrado]. Universidad Industrial de Santander.

Groves, G.W. (1986). Tem Studies of Cement Hydration. *MRS Online Proceedings Library*, 85 (3) . <https://doi.org/10.1557/PROC-85-3>

Hamid, S. A. (1981a). The crystal structure of the 11Å natural tobermorite Ca₂. 25 [Si₃O₇. 5 (OH) 1.5]·1H₂O. *Zeitschrift Für Kristallographie-Crystalline Materials*, 154(3–4), 189–198. DOI:10.1524/zkri.1981.154.14.189

Hamid, S. A. (1981b). The crystal structure of the 11Å natural tobermorite Ca₂. 25 [Si₃O₇. 5 (OH) 1.5]·1H₂O. *Zeitschrift Für Kristallographie-Crystalline Materials*, 154(3–4), 189–198. <https://doi.org/10.1524/zkri.1981.154.3-4.189>

Hou, D. (2020). *Molecular Simulation on Cement-Based Materials*. Springer.

Kiran, R., Teodoriu, C., Dadmohammadi, Y., Nygaard, R., Wood, D., Mokhtari, M., Salehi, S. (2017). Identification and evaluation of well integrity and causes of failure of well integrity barriers (A review). *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 45, 511–526. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2017.05.009>

Knyazev, A. V., & Lashuk, I. (2008). Steepest descent and conjugate gradient methods with variable preconditioning. *SIAM Journal on Matrix Analysis and Applications*, 29(4), 1267–1280. <https://doi.org/10.1137/060675290>

- Kovačević, G., Nicoleau, L., Nonat, A., Veryazov, V. (2016). Revised atomistic models of the crystal structure of C-S-H with high C/S ratio. *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie*, 230(9), 1411–1424. <https://doi.org/10.1515/zpch-2015-0718>
- Kovačević, G., Persson, B., Nicoleau, L., Nonat, A., & Veryazov, V. (2015). Atomistic modeling of crystal structure of Ca_{1.67}SiH_x. *Cement and Concrete Research*, 67, 197–203. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.09.003>
- Leach, A. R., & Leach, A. R. (2001). *Molecular modelling: principles and applications*. Pearson education.
- López, A. (2022). *Estudio teórico del efecto de la incorporación de óxido de grafeno sobre el cemento* [Tesis de maestría]. Universidad Industrial de Santander.
- Martín-Santamaría, S. (2017). *Computational Tools for Chemical Biology*. Royal Society of Chemistry.
- Merlino, S., Bonaccorsi, E., Armbruster, T. (2001). The real structure of tobermorite 11A: normal and anomalous forms, OD character and polytypic modifications. *European Journal of Mineralogy*, 13(3), 577–590. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2001/0013-0577>
- Mohammed, A. S. (2018). Vipulanandan models to predict the electrical resistivity, rheological properties and compressive stress-strain behavior of oil well cement modified with silica nanoparticles. *Egyptian Journal of Petroleum*, 27(4), 1265–1273. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2018.07.001>
- Nelson, E. & Guillot, D. (2006). Well Cementing Second Edition. In *Journal of Chemical*

Information and Modeling, 53(9), 1-30. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>

Pelisser, F., Gleize, P. J. P., Mikowski, A. (2012). Effect of the Ca/Si molar ratio on the micro/nanomechanical properties of synthetic C-S-H measured by nanoindentation. *Journal of Physical Chemistry C*, 116(32), 17219–17227. <https://doi.org/10.1021/jp302240c>

Pellenq, R. J. M., Kushima, A., Shahsavari, R., Van Vliet, K. J., Buehler, M. J., Yip, S., Ulm, F. J. (2009). A realistic molecular model of cement hydrates. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 106(38), 16102–16107. <https://doi.org/10.1073/pnas.0902180106>

Pikłowska, A. (2017). Cement slurries used in drilling – types , properties , application. *World Scientific News*, 76(1), 149–165. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:195824591>

Renaudin, G., Russias, J., Leroux, F., Cau-dit-Coumes, C., Frizon, F. (2009). Structural characterization of C--S--H and C--A--S--H samples—Part II: Local environment investigated by spectroscopic analyses. *Journal of Solid State Chemistry*, 182(12), 3320–3329. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2009.09.024>

Richardson, I. G. (1999). The nature of CSH in hardened cements. *Cement and Concrete Research*, 29(8), 1131–1147. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00168-4](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00168-4)

Rivas-Murillo, J. S., Hodo, W., Mohamed, A., Mohan, R. V, Rajendran, A., Valisetty, R. (2017). A molecular dynamics investigation of hydrostatic compression characteristics of mineral Jennite. *Cement and Concrete Research*, 99, 62–69. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.05.004>

- Sanchez, F., & Sobolev, K. (2010). Nanotechnology in concrete - A review. *Construction and Building Materials*, 24(11), 2060–2071. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.03.014>
- Shahsavari, R., Buehler, M. J., Pellenq, R. J. M., & Ulm, F. J. (2009). First-principles study of elastic constants and interlayer interactions of complex hydrated oxides: Case study of tobermorite and jennite. *Journal of the American Ceramic Society*, 92(10), 2323–2330. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03199.x>
- Sharma, S., Kumar, P., & Chandra, R. (2019). Introduction to molecular dynamics. In *Molecular Dynamics Simulation of Nanocomposites using BIOVIA Materials Studio, Lammmps and Gromacs*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816954-4.00001-2>
- Sinclair, R. C., & Coveney, P. V. (2019). Modeling Nanostructure in Graphene Oxide: Inhomogeneity and the Percolation Threshold. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 59(6), 2741–2745. <https://doi.org/10.1021/acs.jcim.9b00114>
- Soares, P. A., Benedetti, A. Z., Souza, T. C., Calixto, J. M., Ladeira, L. O. (2020). Early-age behavior of blast-furnace slag cement pastes produced with carbon nanotubes grown directly on clinker. *IBRACON Structures and Materials*, 13(3), 604-612. <https://doi.org/10.1590/S1983-41952020000300010>
- Villareal, I., & García, K. (2022). *Evaluación del efecto de nanotubos de carbono sobre propiedades mecánicas del cemento, mediante simulación de dinámica molecular* [Tesis de pregrado]. Universidad Industrial de Santander.
- Zhu, W., Michalsky, R., Metin, O., Lv, H., Guo, S., Wright, C. J., Sun, X., Peterson, A. A., Sun, S. (2013). Monodisperse Au nanoparticles for selective electrocatalytic reduction of CO₂ to

CO. *Journal of the American Chemical Society*, 135(45), 16833–16836.

<https://doi.org/10.1021/ja409445p>