

DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES SUPERFICIALES Y MECÁNICAS DEL SILICATO  
DE CALCIO HIDRATADO (C-S-H) POR DINÁMICA MOLECULAR

Jose Ignacio Beltrán Larrotta

Trabajo de Grado para Optar al Título de Magíster en Química

Director

Enrique Mejía Ospino

Doctor en Química

Codirector

Leonardo Muñoz Rugeles

Doctor en Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Maestría en Química

Bucaramanga

2022

**Dedicatoria**

*- A Dios que ha estado presente en cada instante de mi vida, a mis padres Luis y  
Amanda por su apoyo y amor incondicional, infinitas gracias*

*Autor*

### Agradecimientos

*A mí mentor el Dr. Enrique Mejía Ospino por su apoyo y respaldo brindado durante el desarrollo de la maestría, así mismo, a mí codirector el Dr. Leonardo Muñoz Rúgeles por sus constantes consejos y apoyo.*

*A mí familia, mis padres, hermanos, primas, a mí tío Raúl, por su apoyo incondicional brindado.*

*A mi hermano de otra madre Wilmar, a mis amigos Jennifer, Andrés, Laura Emilia, Daniel, Jesús y las demás personas que estuvieron y que están, gracias por su contribución durante este proceso.*

*A Lynda Blanco, por su amor, apoyo, tenacidad brindada y por ser clave en mí etapa de crecimiento.*

*Al grupo de investigación (LEAM), a sus directores, los profesores Rafael Cabanzo y Enrique Mejía por vincularme y acogerme, así como ser una mano amiga dónde siempre encontré apoyo y ayuda, agradezco sus grandes aportes y enseñanzas, que fueron fundamentales en mí proceso de aprendizaje.*

*A mis compañeros y amigos del Laboratorio de Espectroscopía Atómica y Molecular (LEAM) Camilo y Brayan por sus consejos, orientación y conocimiento.*

**Tabla de Contenido**

	<b>Pág.</b>
Introducción .....	19
2. Objetivos .....	22
2.1 Objetivo General .....	22
2.2 Objetivos Específicos.....	22
3. ANTECEDENTES .....	23
3. Marco conceptual.....	27
3.1 Silicato de Calcio Hidratado C-S-H.....	27
3.2 Formación del Gel.....	27
3.3 Formación del Gel.....	28
3.3.1 Morfología .....	28
3.3.2 Relaciones C/S .....	29
3.3.3 Densidad y contenido de agua .....	30
3.3.4 Característica Laminar .....	31
3.3.5 Grado de polimerización de silicatos .....	31
3.4 Modelos de gel C-S-H .....	33
3.5 Poros de gel C-S-H .....	35
3.6 Estados del agua.....	36
3.7 Difusión Iónica.....	37
3.8 Propiedades mecánicas .....	38
3.8.1. Expresiones de Voight-Reuss-Hill (VRH).....	38
3.8.2. Módulo de elasticidad .....	39

3.8.3. Módulo de Rigidez.....	40
3.8.4. Módulo de compresibilidad .....	40
3.9 Métodos de simulación molecular .....	40
3.9.1 Mecánica molecular .....	41
3.9.1.1. Campo de fuerza .....	42
3.9.1.2 Modelo flexible de agua de carga puntual .....	43
3.9.1.3 Campo de fuerza ClayFF .....	43
3.9.1.4 Minimización de energía.....	46
3.9.2 Dinámica molecular (DM).....	46
3.9.3. Algoritmo de integración .....	48
3.9.4 Configuración parcial Monte Carlo (CPMC) .....	50
3.10 MSD y Coeficiente Difusión .....	51
3.11 Algoritmo de Alpha Shape.....	52
3.11 Recocido simulado.....	54
4. Metodología .....	56
4.1 Construcción de modelos de gel C-S-H.....	56
4.2 Topología .....	57
4.3 Campo de fuerza .....	59
4.3.1 Detalles de simulación .....	60
4.4 Validación del modelo .....	62
4.5 Construcción de modelo de gel C-S-H + Hidróxido de hierro (III).....	62
4.6 Cálculo de coeficientes de difusividad para el agua .....	63
4.7 Perfiles de esfuerzo deformación.....	63

4.8 Implementación del algoritmo Alpha Shapes .....	64
5. Análisis de resultados .....	65
5.1 Recocido simulado.....	65
5.1.1 Validación del modelo .....	67
5.1.1.1 Estructura molecular del gel C-S-H.....	70
5.1.1.1.1 Estructura local de átomos de Ca.....	70
5.1.1.1.2 Estructura local de átomos de Si.....	76
5.1.1.1.3 Estructura local de átomos en la interlámina .....	81
5.1.1.1.4 Estructura del gel C-S-H.....	85
5.1.1.2 Propiedades mecánicas .....	91
5.1.1.3 Relación Esfuerzo-Deformación.....	97
5.1.1.4 Área superficial en de los nanoporos .....	101
5.2 Incorporación de Hidróxido de Hierro (III).....	104
5.2.1 Estructura molecular del gel C-S-H.....	104
5.2.1.1 Estructura local de átomos de las láminas complejas .....	105
5.2.1.2 Estructura local de átomos de la interlámina .....	107
5.2.2 Estructura del gel C-S-H.....	111
5.2.3 Análisis de porosidad y propiedades mecánicas .....	113
5.2.4 Cálculo de coeficientes de difusividad para el agua .....	117
6. Conclusiones .....	123
7. Recomendaciones .....	125
Referencias Bibliográficas .....	126
Apéndices.....	137



### Lista de Tablas

	<b>Pág.</b>
Tabla 1. Especies químicas de las láminas complejas por celda unidad para los modelos de gel C-S-H. ....	58
Tabla 2. Especies químicas presentes en la interlámina para los distintos modelos de gel C-S-H. ....	58
Tabla 3. Parámetros enlazantes para el campo de fuerza ClayFF Enlace y ángulo respectivamente .....	60
Tabla 4. Parámetros no enlazantes para el campo de fuerza ClayFF.....	60
Tabla 5. Distancias de interacción para el Calcio. ....	72
Tabla 6. Ángulos formados por interacciones del Calcio. ....	75
Tabla 7. Distancias de interacción para Silicio. ....	79
Tabla 8. Ángulos formados por interacciones del Silicio. ....	80
Tabla 9. Distancias de interacción para átomos de la lámina compleja.....	82
Tabla 10. Valores de fluencia en GPa sobre x,y,z para los modelos con moléculas de agua en la lámina compleja .....	100
Tabla 11. Valores de fluencia en GPa sobre x,y,z para los modelos sin moléculas de agua en la lámina compleja .....	100
Tabla 12. Valores de fluencia aplicando corrección empírica .....	101
Tabla 13. Distancias de interacción para átomos de la lámina compleja.....	106
Tabla 14. Ángulos calculados para interacciones del Silicio.....	107
Tabla 15. Distancias de interacción para átomos de la interlámina. ....	108

Tabla 16. Ángulos formados para interacciones de átomos de la interlámina.....	109
Tabla 17. Propiedades mecánicas variando cantidad de hidróxido de hierro (III). .....	116
Tabla 18. Área superficial para relaciones C/S 1.6 y 1.8 bajo diferentes cantidades de hidróxido de hierro (III) .....	116

### Lista de Figuras

	<b>Pág.</b>
Figura 1. Histograma de frecuencia para la relación Ca/Si para C-S-H en pastas de cemento tipo Portland de 1 día a 3 años y medio de madurez (I.G Richardson, 1999).....	30
Figura 2. Espectro de <sup>29</sup> Si NMR y su equivalencia en la lámina compleja de silicato de calcio hidratado (Chiang & Chang, 2021).....	32
Figura 3. Estructuras cristalinas de las Tobermoritas de a) 9Å, b) 11 Å y c) 14 Å. ....	34
Figura 4. Esquema triangulación Delaunay .....	53
Figura 5. Preparación del sistema .....	59
Figura 6. Etapas de recocido simulado .....	61
Figura 7. Estructura periódica con regiones vacías y llenas en 2D y 3D.....	64
Figura 8. Modelos de gel C-S-H luego del recocido simulado para la relación W/S 1.3 y C/S: a) C/S 1.2, b) C/S 1.4, c) C/S 1.6, d) C/S 1.8, e) C/S 2.0.....	67
Figura 9. Valores de la densidad a) durante la simulación para para todas las relaciones W/S y la relación C/S 1.2 b) Finalización de la etapa de producción y c) corrección empírica.....	68
Figura 10. Perfiles de distribución radial para cada una de las temperaturas del recocido simulado para la relación C/S 1.1 y W/S 1.3, a) Ca-Ca, b) Ca-Obos y c) Ca-Si.....	73
Figura 11. Perfiles de distribución angular para cada una de las temperaturas del recocido simulado para la relación C/S 1.2 y W/S 1.3, a) Obos-Ca-Obos, b) Ob-Ca-Ob. ....	75
Figura 12. Perfiles de distribución radial para cada una de las temperaturas del recocido simulado para la relación C/S 1.1 y W/S 1.3, a) Si-Si, b) Si-Ob y c) Si-Obos.....	78

Figura 13. Perfiles de distribución angular para cada una de las temperaturas del recocido simulado para la relación C/S 1.2 y W/S 1.3, a) Obos-Si-Obos, b) Ob-Si-Ob.....	80
Figura 14. Perfiles de distribución radial para cada una de las temperaturas del recocido simulado para la relación C/S 1.2 y W/S 1.3, a) Caw-Ow y b) Caw-Ohw. ....	82
Figura 15. Perfiles de distribución radial para cada una de las temperaturas del recocido simulado para la relación C/S 1.1 y W/S 1.3, a) Ow-Si y b) Ow-Ca. ....	84
Figura 16. Perfil de densidad de masa y estructura del gel C-SH para el modelo C/S 1.2 y W/S 1.3 con presencia de moléculas de agua en la lámina compleja. ....	86
Figura 17. Perfil de densidad de masa y estructura del gel C-SH para el modelo C/S 1.2 y W/S 1.5 con presencia de moléculas de agua en la lámina compleja. ....	87
Figura 18. Perfil de densidad de masa y estructura del gel C-SH para el modelo C/S 1.2 y W/S 1.7 con presencia de moléculas de agua en la lámina compleja. ....	87
Figura 19. Perfil de densidad de masa y estructura del gel C-SH para el modelo C/S 1.2 y W/S 1.9 con presencia de moléculas de agua en la lámina compleja. ....	88
Figura 20. Perfil de densidad de masa y estructura del gel C-SH para el modelo W/S 1.2 y W/S 2.1 con presencia de moléculas de agua en la lámina compleja. ....	88
Figura 21. Perfil de densidad de masa y estructura del gel C-SH para el modelo W/S 1.2 y W/S 1.3 con ausencia de moléculas de agua en la lámina compleja. ....	89
Figura 22. Perfil de densidad de masa y estructura del gel C-SH para el modelo W/S 1.2 y W/S 1.5 con ausencia de moléculas de agua en la lámina compleja. ....	90
Figura 23. Perfil de densidad de masa y estructura del gel C-SH para el modelo W/S 1.2 y W/S 1.7 con ausencia de moléculas de agua en la lámina compleja. ....	90

Figura 24. Perfil de densidad de masa y estructura del gel C-SH para el modelo W/S 1.2 y W/S 1.9 con ausencia de moléculas de agua en la lámina compleja. ....	91
Figura 25. Perfil de densidad de masa y estructura del gel C-SH para el modelo W/S 1.2 y W/S 2.1 con ausencia de moléculas de agua en la lámina compleja. ....	91
Figura 26. a) Mapa de calor del grado de porosidad para los modelos evaluados y b) Relación entre porosidad y propiedades mecánicas.....	95
Figura 27. a) Mapa de calor del grado de porosidad para los modelos evaluados y b) Relación entre porosidad y propiedades mecánicas con corrección empírica. ....	96
Figura 28. Perfil de esfuerzo deformación para la relación C/S 16 y W/S 1.3 con moléculas en las láminas complejas. ....	97
Figura 29. Perfiles de esfuerzo deformación a lo largo de las direcciones $x$ , $y$ y $z$ para los modelos con moléculas en laminas complejas bajo distintas relaciones W/S a) 1.3, b) 1.5, c) 1.7, d) 1.9 y e) 2.1.....	99
Figura 30. Mapa de calor de las áreas superficiales para modelos a) con ausencia y b) presencia de moléculas de agua en las láminas complejas con corrección empírica. ....	103
Figura 31. Perfil de densidad de masa y estructura del gel C-SH para W/S 1.6 y W/S 1.3. ....	113
Figura 32. Perfil de densidad de masa y estructura del gel C-S-H con W/S 1.8 y W/S 1.3. ....	113
Figura 33. Mapa de calor del porcentaje de porosidad para las relaciones C/S 1.6 y 1.8 bajo diferentes cantidades de hidróxido de hierro (III).....	114
Figura 34. Celda unidad del modelo de gel C-S-H con hidróxido de hierro y moléculas de agua que son difundidas por su incorporación en el nanoporo. ....	117
Figura 35. Desplazamiento cuadrático medio para las relaciones C/S 1.6 bajo a) W/S 1.3, b) W/S 1.7 c) W/S 2.1 y C/S 1.8 d) W/S 1.3, e) W/S 1.7 f) W/S 2.1.....	118

Figura 36. Diagrama de barras para los coeficientes de difusión para las relaciones C/S 1.6 y 1.8.

..... 119

Figura 37. variación del coeficiente de difusión con respecto a la distancia en el eje z para las relaciones C/S 1.6 bajo W/S a) 1.3, b) 1.7, c) 2.1 y C/S 1.8 bajo W/S e) 1.3, f) 1.7 y f) 2.1. .... 122

Lista de Apéndices

	<b>pág.</b>
Apéndice A. Propiedades termodinámicas. ....	137

**Glosario**

**C<sub>2</sub>S**      **Silicato dicálcico**(H.F.W. Taylor Emeritus Professor of Inorganic Chemistry University of Aberdeen, 1997; Peter Hewlett & Martin Liska, n.d.; R. Brydson, I.G. Richardson, D.W. McComb, 1993)

**C<sub>3</sub>S**      **Silicato tricálcico**(H.F.W. Taylor Emeritus Professor of Inorganic Chemistry University of Aberdeen, 1997; Peter Hewlett & Martin Liska, n.d.; R. Brydson, I.G. Richardson, D.W. McComb, 1993)

**C<sub>3</sub>A**      **Aluminato tricálcico**(H.F.W. Taylor Emeritus Professor of Inorganic Chemistry University of Aberdeen, 1997; Peter Hewlett & Martin Liska, n.d.; R. Brydson, I.G. Richardson, D.W. McComb, 1993)

**C<sub>4</sub>AF**    **Aluminoferrita tetracálcico**(H.F.W. Taylor Emeritus Professor of Inorganic Chemistry University of Aberdeen, 1997; Peter Hewlett & Martin Liska, n.d.; R. Brydson, I.G. Richardson, D.W. McComb, 1993)

**C-S-H**    **Gel de silicato de calcio hidratado**(H.F.W. Taylor Emeritus Professor of Inorganic Chemistry University of Aberdeen, 1997; Peter Hewlett & Martin Liska, n.d.; R. Brydson, I.G. Richardson, D.W. McComb, 1993)

**CSH**      **Gel de silicato de calcio hidratado**(H.F.W. Taylor Emeritus Professor of Inorganic Chemistry University of Aberdeen, 1997; Peter Hewlett & Martin Liska, n.d.; R. Brydson, I.G. Richardson, D.W. McComb, 1993)

**AFM**      **Microscopio de fuerza atómica**

**RMN**      **Resonancia magnética nuclear**

**SANS**      **Dispersión de neutrones en ángulo pequeño**

**DRX**      **Difracción de rayos X**

<b>TEM</b>	<b>Tomografía espiral multicorte</b>
<b>DM</b>	<b>Dinámica molecular</b>
<b>ClayFF</b>	<b>Campo de fuerza ClayFF</b>
<b>CPMC</b>	<b>Configuracional Parcial Monte Carlo</b>

## Resumen

**Título:** Determinación de propiedades superficiales y mecánicas del silicato de calcio hidratado (C-S-H) por dinámica molecular\*

**Autor:** Jose Beltrán-L, Leonardo Muñoz Rugeles, Enrique Mejía Opino\*\*

**Palabras Clave:** Gel C-S-H, propiedades mecánicas, dinámica molecular, óxido de hierro (III)

**Descripción:** La complejidad estructural a nivel molecular del gel de silicato de calcio hidratado (C-S-H), productos de hidratación dominante dentro de los productos que constituye la pasta de cemento, no ha permitido su completa comprensión. La urgente necesidad de evaluar el efecto entre la composición química y las propiedades mecánicas permanece esencialmente inexplorada, debido a la existencia de limitantes experimentales para la caracterización estructural completa, lo que presentó un desafío en la comunidad científica, conllevando a la integración de tratamientos experimental-teórico, para obtener un mayor acercamiento y comprensión a la estructura. Por lo tanto, el propósito de este trabajo es evaluar el efecto de modelos bajo diferentes relaciones Calcio-Silicio (C/S) 1.2, 1.4, 1.6, 1.8 y 2.0 y relaciones Agua Silicio (W/S) de 1.3, 1.5, 1.7, 1.9 y 2.1, incorporando para su construcción la metodología del recocido simulado en conjunto con dinámica molecular, donde se empleó para ello el campo de fuerza CLAYFF. Ahora bien, los resultados obtenidos permitieron establecer la influencia entre propiedades mecánicas con la variabilidad de la composición química y morfológica evaluada en cada modelo, donde un incremento en las relaciones (C/S) genera un aumento en la porosidad del material lo que conlleva a una notable reducción en las propiedades mecánicas del gel. Finalmente, se evaluó el efecto de la incorporación de diferentes cantidades de óxido de hierro (III) sobre las propiedades mecánicas y superficiales de la estructura, obteniendo un aumento en la porosidad del 17% al 34%, lo que genera reducción en el módulo de Bulk, módulo de Shear y de Young de 17% a 48%, 12% a 34% y 13% a 37% respectivamente. Así mismo se presenta un notorio aumento en los valores de los coeficientes de difusividad luego de la incorporación de hidróxido de hierro (III) cercano a las láminas complejas.

---

\* Trabajo de Grado

\*\* Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Maestría en Química. Director: Enrique Mejía Ospino, Doctor en Ciencias. Codirector: Leonardo Muñoz Rúgeles, Doctor en Ciencias.

## Abstract

**Title:** Determination of surface and mechanical properties of hydrated calcium silicate (C-S-H) by molecular dynamics\*

**Author(s):** Jose Beltrán-L, Leonardo Muñoz Rugeles, Enrique Mejía Ospino\*\*

**Key Words:** C-S-H gel, mechanical properties, molecular dynamics, iron (III) oxide

**Description:** The structural complexity at the molecular level of calcium silicate gel hydrate (C-S-H), the dominant hydration product among the products that constitute the cement paste, has not allowed its complete understanding. The urgent need to evaluate the effect between chemical composition and mechanical properties remains essentially unexplored, due to the existence of experimental limitations for the complete structural characterization, which presented a challenge in the scientific community, leading to the integration of experimental-theoretical treatments, to obtain a better approach and understanding of the structure. Therefore, the purpose of this work is to evaluate the effect of models under different Calcium-Silicon (C/S) ratios 1.2, 1.4, 1.6, 1.8 and 2.0 and Water-Silicon (W/S) ratios of 1.3, 1.5, 1.7, 1.9 and 2.1, incorporating for its construction the methodology of simulated annealing in conjunction with molecular dynamics, where the CLAYFF force field was used. However, the results obtained allowed establishing the influence between mechanical properties with the variability of the chemical and morphological composition evaluated in each model, where an increase in the ratios (C/S) generates an increase in the porosity of the material, which leads to a notable reduction in the mechanical properties of the gel. Finally, the effect of the incorporation of different amounts of iron (III) oxide on the mechanical and surface properties of the structure was evaluated, obtaining an increase in porosity from 17% to 34%, which generates a reduction in Bulk modulus, Shear and Young's modulus from 17% to 48%, 12% to 34% and 13% to 37% respectively. Likewise, there is a notorious increase in the values of the diffusivity coefficients after the incorporation of iron (III) hydroxide close to the complex films.

---

\* Degree Work

\*\* Faculty of Sciences. School of Chemistry. Master's Degree in Chemistry. Director: Enrique Mejía Ospino, Doctor of Science. Co-director: Leonardo Muñoz Rugeles, Doctor of Science.

## Introducción

En la actualidad, los materiales a base de cemento son los más empleados en construcción civil en el mundo, este se encuentra constituido fundamentalmente de fases silicato, aluminato, yeso y en proporciones pequeñas de ferrita y otras (Alonso Domínguez, 2016).

El proceso de hidratación de este material da lugar a la formación de fases cristalinas y otras amorfas, estas últimas son conocidas como silicatos de calcio hidratado, denominados geles C-S-H (D. Hou, Zhang, et al., 2015).

Ahora bien, los geles C-S-H componen más del 60% de los productos de hidratación en el cemento y son los responsables de las propiedades mecánicas del material. El estudio de la relación entre la nanoestructura (porosidad, la morfología y composición de C-S-H) y las propiedades mecánicas a nivel macroestructural es de vital importancia para entender los mecanismos de fallo, durabilidad y resistencia del concreto en los diferentes ambientes a los que estén sometido (D. Hou, Zhang, et al., 2015).

La durabilidad y resistencia del concreto y materiales a base del mismo, se encuentran influenciadas directamente con la incorporación de agua e iones en su estructura, siendo la difusión y la adsorción capilar los principales mecanismos de migración y penetración de dichas especies químicas (Scrivener, 2008). Ahora bien, la presencia de iones en el ambiente del cemento genera un riesgo de daño, debido a que pueden acceder por los poros capilares, e interactúan con la superficie laminar del Silicato de Calcio Hidratado, principal componente del concreto, susceptible a experimentar reacciones hidrolíticas (D. Hou, Zhao, et al., 2015; Y. Zhang et al., 2018) causando la corrosión y reduciendo la capacidad de carga del material (D. Hou, Jia, et al., 2018; Müllauer et al., 2013; M. Zhang et al., 2013). El ataque químico debido a la migración de especies aniónicas a través de los poros presentes en el material, tales como sulfatos o iones cloruros, generan un

deterioro típico en la estructura del cemento como consecuencia de la reacción con productos de hidratación del cemento, provocando corrosión o formando otros productos que alteran notoriamente las propiedades mecánicas del material (D. Hou, Lu, et al., 2017). Sin embargo, existe una notoria limitante experimental en cuanto a la cuantificación de especies químicas presentes en el poro y la comprensión de cómo interactúan dentro del mismo. Es aquí donde la simulación por computadora sirve como herramienta fundamental en la interpretación de resultados experimentales y entendimiento del mecanismo de incorporación de agua e iones que inducen un deterioro del material a nivel molecular (Chen et al., 2019). La dinámica molecular junto con una fuerte base de mecánica cuántica provee una descripción estructural del objeto de estudio. En particular, ha sido prominente el empleo en el campo de materiales de cemento y concreto para el estudio de su estructura, dinámica, propiedades mecánicas, propiedades de transporte, entre otros (D. Hou, Li, et al., 2015; D. Hou, Zhang, et al., 2018; D. Hou & Li, 2014; Pellenq et al., 2009; Pan Wang et al., 2017; Youssef et al., 2011; Y. Zhang et al., 2018). En las últimas décadas se han realizado numerosos trabajos para investigar el mecanismo de interacción, las propiedades dinámicas y el comportamiento interfacial de diferentes especies aniónicas y catiónicas en la superficie del silicato de calcio hidratado C-S-H. No obstante, son pocas las investigaciones enfocadas al estudio del efecto sobre las propiedades superficiales y mecánicas del gel C-S-H cuando se incorporan iones de hierro en la estructura del material.

Una problemática de alto impacto en la industria de petróleo y gas que compromete la producción del pozo, es la difusión de agua y diferentes iones en disolución hacía el sello de cemento que se encuentra en la zona de perforación. Normalmente en el proceso de perforación de pozos de petróleo o gas se requiere un aislamiento en la zona de perforación que impida filtraciones de agua originadas durante el proceso, este aislamiento se realiza mediante el encamizado de la perforación

con un caño de acero, denominado Casing, el cual es rodeado con una capa de cemento que cumple una doble función: primero, proteger al Casing del fenómeno de corrosión y segundo ayudar en el aislamiento de la zona de perforación. Sin embargo, las condiciones variables que se presentan en las zonas de perforación comprometen el Casing debido a la corrosión química generada por el ataque de especies químicas presentes en el crudo, gases y vapores. De modo que diferentes iones de especies que componen el caño de acero pueden surgir por procesos de oxidación mediados por la variabilidad del medio en el que se encuentran, desprendiéndose e incorporándose en los recubrimientos o encamisados de cemento, modificando notoriamente la capacidad mecánica del mismo. Además, en la vida productiva del pozo, se presentan eventos que comprometen la durabilidad y resistencia del sello de cemento, tales como la fractura hidráulica, movimiento tectónico de formaciones, expansión volumétrica, grietas y desprendimiento del material debido a difusión de agua y diferentes iones en disolución. Es por ello que el estudio de la estructura, dinámica y mecanismos de interacción de los iones hierro en poros del gel de silicato de calcio hidratado C-S-H puede generar una mayor comprensión acerca del efecto que éstas tienen sobre las propiedades mecánicas del sistema y la difusión de agua a través del mismo

Por lo anterior se plantea la pregunta problema: ¿Cuál es el efecto de incorporar iones de hierro a la estructura de silicato de calcio hidratado sobre su estructura, propiedades mecánicas y superficiales?

## 2. Objetivos

### 2.1 Objetivo General

Estudiar la modificación de las propiedades mecánicas y la humectabilidad del C-S-H por la incorporación de iones hierro mediante cálculos de dinámica molecular.

### 2.2 Objetivos Específicos

- Determinar los sitios preferenciales donde se incorporan los Iones Hierro.
- Analizar el efecto de la incorporación de iones de hierro en la estructura del C-S-H sobre indicadores de resistividad tales como el Módulo de elasticidad (E), Módulo de rigidez (G) y Módulo del Bulk (K).
- Calcular la variación del coeficiente de difusión del agua en el C-S-H por la incorporación de iones hierro

### 3.ANTECEDENTES

Desde el siglo pasado, el modelamiento molecular ha sido empleado ampliamente en la elucidación estructural y de propiedades termodinámicas de numerosos materiales (Cygan et al., 2004). La existencia de limitantes experimentales para la caracterización estructural de ciertos materiales, representó un desafío para la comunidad científica a nivel experimental y computacional lo que conllevó a la integración del tratamiento experimental-teórico, trayendo consigo un mayor acercamiento y comprensión a la estructura y propiedades a nivel atómico y molecular (Cygan et al., 2004). Existe una numerosa cantidad de investigaciones basadas en simulaciones de dinámica molecular enfocadas al estudio detallado del fenómeno de adsorción, propiedades dinámicas y comportamiento interfacial de iones perjudiciales en la vecindad de materiales a base de cemento, en las cuales se empleó la dinámica molecular como herramienta de trabajo (D. Hou et al., 2016, 2018; D. Hou, Lu, et al., 2017; Wan et al., 2017; Zhou et al., 2016), en este sentido, el uso de dinámica molecular conlleva a una mejor comprensión sobre el mecanismo del ataque químico que se lleva a cabo en el material. Ahora bien, dentro de los estudios realizados que emplean dinámica molecular para una mayor comprensión a escala atómica y molecular el ataque químico sobre el material se destacan: la incorporación y mecanismo de sustitución del ion de Aluminio por átomos de Silicio puente en el silicato de calcio hidratado por Sergey (Churakov & Labbez, 2017), el estudio de la dinámica y naturaleza mecánica de diferentes cationes solvatados por Hou (D. Hou, Hu, et al., 2017). El estudio de la migración de iones sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) e iones cloruro ( $\text{Cl}^-$ ) en los poros de materiales a base cemento, que son inmovilizadas en los nanoporos lo que ralentiza la entrada de iones perjudiciales que afectan la resistencia (D. Hou et al., 2018). El estudio del mecanismo de inmovilización de iones cesio de residuos radiactivos en el canal nanométrico del Silicato de calcio hidratado, donde se evidencian

mejores efectos de inmovilización de cationes con menor radio iónico tales como  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$  (Jiang et al., 2017). La investigación de las propiedades de adsorción del ión ( $\text{Cl}^-$ ) en varios productos a base de cemento por Andrey y colaboradores (Cygan et al., 2009).

Ahora bien, la aplicación directa de modelos de dinámica molecular y otros métodos computacionales en el estudio de materiales arcillosos y de fases relacionadas como materiales en capas, que son de grano fino y de baja simetría cristalina, ha provisto un mayor acercamiento a sus estructuras y comportamiento (Chang et al., 1995, 1997; A Delville, 1992; Alfred Delville, 1991, 1995; J. A. Greathouse et al., 2000; J. Greathouse & Sposito, 1998; Hartzell et al., 1998; Park & Sposito, 2000; N T Skipper et al., 1991; Neal T Skipper et al., 1995, 1989; Smith, 1998). Entre los modelos de dinámica molecular propuestos se destaca el trabajo realizado por Teppen y colaboradores, quienes desarrollaron un modelo de campo de fuerza aplicado a materiales arcillosos, es decir, un conjunto de términos de interacción interatómica, para lo cual emplearon datos obtenidos de difracción de rayos X de las estructuras cristalinas, además de la asignación de cargas obtenidas de cálculos mecanocuánticos. La simulación se adecuó exitosamente a estructuras cristalinas simples como: Gibbsita, Caolinita, Pirofilita y Beidellita. Sin embargo, para llevar a cabo de forma correcta el modelamiento fue necesaria la identificación de los enlaces y la evaluación de la coordinación de Metal-Oxígeno para cada caso (Teppen et al., 1997). Por otro lado, el campo de fuerza de Bougeard y colaboradores reprodujo exitosamente el bulk de la caolinita. El modelo empleó posiciones atómicas fijas en el material arcilloso obtenidas de sus estudios anteriores (Smirnov & Bougeard, 1999) y cálculos vibracionales de la caolinita derivados de cálculos Hartree-Fock para un clúster de Aluminio octaédrico en combinación con el campo de fuerza de valencia generalizado (GVFF) aplicado para zeolitas (Ermoshin et al., 1996a, 1996b)

desarrollado previamente. No obstante, la simulación se encontraba limitada debido a que requería conocimiento de más parámetros para el campo de fuerza asociados con la descripción del estado de enlace (Cygan et al., 2004). Sainz-Diaz y colaboradores (Sainz-Diaz et al., 2001) construyeron un modelo de campo de fuerza para fases de filosilicatos basados en potenciales interatómicos de minerales aluminosilicatos. El modelo funciona razonablemente bien en la descripción de estructuras con cargas altas y medias de filosilicatos, pero posee dificultad para la descripción de fases de carga baja, es decir, para interacciones débiles presentes en las regiones interlaminares. Dentro de los modelos de campo de fuerza (FF) se encuentra ClayFF que ha sido usado extensamente en el modelamiento molecular de compuestos cristalinos hidratados y sus interfaces con etapas fluidas. El ClayFF está basado en una descripción iónica para interacciones entre Metal-Oxígeno con fases hidratadas (Cygan et al., 2004). La interacción Metal-Oxígeno es representada a partir del potencial de Lennard-Jones junto con el potencial electrostático de Coulomb. Ahora bien, los átomos son tomados como cargas puntuales que poseen libertad traslacional dentro del campo de fuerza. Su desarrollo implica parámetros empíricos optimizados con estructuras cristalinas conocidas como modelo haciéndolo transferible a una amplia gama de compuestos, además de incorporar cargas atómicas puntuales adquiridas de cálculos DFT para óxidos simples, hidróxidos y oxihidróxidos, compuestos modelo con estructura bien definidas. En contraste con los modelos de campo de fuerza propuestos por Teppen y Bougerd, el ClayFF no deja todo a los cálculos computacionales, puesto que la incorporación de datos experimentales estructurales de minerales al modelo favorece su parametrización. Además, la inclusión de términos armónicos para la descripción de tensión de enlace y flexión de ángulos para moléculas H<sub>2</sub>O, grupos hidroxilo y el uso del modelo flexible de agua de carga puntual (SPC) para describir el comportamiento del H<sub>2</sub>O y OH, hacen del ClayFF un modelo más robusto. Andrey y colaboradores (Cygan et al., 2009)

aplicaron el modelo CLAYFF para investigar la adsorción del ion cloruro ( $\text{Cl}^-$ ) en diferentes productos a base de cemento, encontrando en su estudio que la capacidad de adsorción para diferentes minerales que se encuentran en el concreto sigue un orden: Sales de F > Hidróxido de calcio > Ettringita > Tobermorita. Por otro lado, Hou y colaboradores (Zhou et al., 2016) emplearon el modelo CLAYFF para explorar el mecanismo de interacción a nivel atómico entre el sustrato C-S-H y solución de  $\text{Cl}^-$ , además de investigar el mecanismo de adsorción de los iones  $\text{Cl}^-$  a través de los nanoporos del silicato de calcio hidratado, además de ello, Hou y colaboradores reportaron que su incorporación conduce a su inmovilización en los nanoporos lo que dificulta la entrada de iones perjudiciales que afectan la resistencia del cemento.

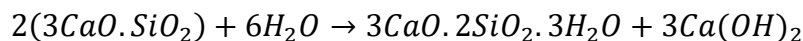
### 3. Marco conceptual

#### 3.1 Silicato de Calcio Hidratado C-S-H

La pasta de cemento es el material de construcción más ampliamente usado, donde su comportamiento mecánico es considerado su propiedad fundamental. El gel de silicato de calcio hidratado (C-S-H) constituye más del 60% de los productos de hidratación, además se le atribuyen las propiedades mecánicas del cemento y ser la fase de unión más importante en dichos materiales (D. Hou, Zhang, et al., 2015). Por lo tanto, es necesario la elucidación de la estructura del gel C-S-H a nivel atómico con el fin de alcanzar una comprensión profunda de las propiedades del concreto y el desarrollo racional de nuevos materiales con propiedades químicas y mecánicas mejoradas.

#### 3.2 Formación del Gel

El proceso de hidratación del cemento es una reacción entre el cemento en polvo y agua. Ahora bien, el cemento de Portland posee 4 componentes mayoritarios: Silicato de tricalcio ( $C_3S$ ), silicato de calcio ( $C_2S$ ), aluminato de tricalcio ( $C_3A$ ) y ferroaluminato de tetracalcio ( $C_4AF$ ). El  $C_3S$  y  $C_2S$  constituyen cerca del 80% del peso del cemento, siendo los principales productos de hidratación. Sin embargo, el  $C_3S$  es la fase del cemento de mayor relevancia en el desarrollo de fortaleza durante el primer mes. Por otro lado, el  $C_2S$  reacciona lentamente contribuyendo a la fuerza del cemento a término largo. De modo que, ambas fases,  $C_3S$  y  $C_2S$ , reaccionan con el agua dando lugar a hidróxido de calcio y gel de silicato de calcio hidratado rígido, gel C-S-H.



El gel de C-S-H es el principal producto de hidratación, ya que compone más del 60% del volumen de los productos de la pasta de cemento, además de ser el responsable de la resistencia, durabilidad y contracción del cemento. La diversidad en la composición química, en cuanto a su relación Ca/Si y contenido de agua/Silicio (W/S), hace que su composición real no sea propuesta de forma simple como fórmula química. Además de ello, la formación de algunos productos de hidratación sobre la superficie de las partículas de  $C_3S$ , generan diferentes morfologías, que contribuyen a la complejidad estructural del gel C-S-H.

Sin embargo, pese a que la estructura y composición real del gel no ha sido elucidada y comprendida en su totalidad, la cinética de formación es bien conocida, reportándose para los primeros minutos de hidratación la formación de un gel amorfo sobre la superficie de los granos de cemento, reacción de Aluminoferrita con yeso, además del crecimiento de Ettringita. Posterior a ello se reporta un periodo de inducción, donde la reacción de hidratación se ralentiza, seguido del periodo de aceleración. En el transcurso de 24h a 3 días, las partículas de cemento van reaccionando con el hidróxido de calcio y el gel C-S-H, de modo tal que el desarrollo del C-S-H ocurre en dos fases.

### **3.3 Formación del Gel**

#### ***3.3.1 Morfología***

La morfología del gel C-S-H a escala micrométrica puede ser clasificada en dos tipos: Productos internos (PI) y productos externos (PE). Los PI crecen cerca a los granos de cemento y tienen una densidad relativamente alta, se encuentran constituidos por partículas globulares de tamaño 4-6 nm y un tamaño de poro interno menor a 10 nm. Por otro lado, los PE poseen menos

restricción espacial que permite que tomen suficiente agua de su medio, generando una estructura fibrilar.

Técnicas de análisis como microscopía de fuerza atómica (AFM) ha contribuido en la caracterización del gel C-S-H a nivel de meso escala, permitiendo determinar los límites entre partículas del C-S-H con forma elipsoide y su orientación de empaquetamiento. Por otro lado, estudios realizados por dispersión de neutrones de ángulo pequeño (SANS) han reportado la existencia de agregación de nanopartículas (Allen et al., 2007).

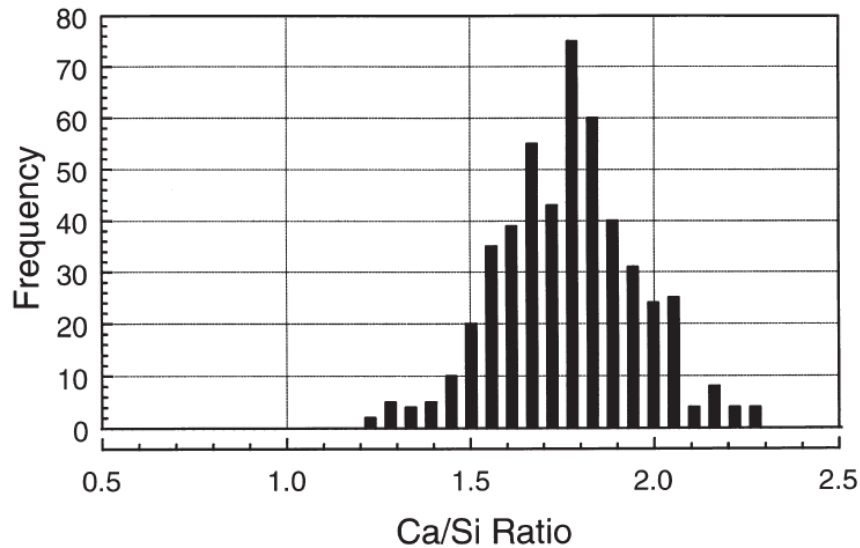
Sin embargo, la forma, el tamaño y la distribución de las partículas del C-S-H no se encuentra determinado cuantitativamente. Pese a que diversas técnicas como RMN, SANS, AFM y SAXS han intentado realizar un sondeo de la estructura molecular del gel, no se ha tenido mucho éxito en la resolución de la estructura real (D. Hou, 2020).

### **3.3.2 Relaciones C/S**

Un parámetro estequiométrico importante que define la fase C-S-H es la relación molar que existe entre el óxido de calcio y el óxido de silicato (C/S). Ahora bien, es posible determinar la relación C/S en el gel formado en el proceso de hidratación de los silicatos de calcio mediante la determinación del contenido de hidróxido de calcio y materiales que no han reaccionado empleando métodos de análisis como: análisis termo-gravimétrico, difracción de rayos X cuantitativo y técnicas de alta resolución. Estudios por microanálisis de rayos X para pastas de cemento Portland con edades de 1 día a 3 años y medio, reportan relaciones C/S en un rango de 1.2 - 2.3 (Allen et al., 2007), el conjunto de datos para la composición química es presentado en forma de histograma de frecuencia (Figura 1) , dónde cada relación C/S determinada le corresponde un valor de peso en la composición total del gel, además de reportar la estrecha relación con la edad del cemento (I.G Richardson, 1999).

**Figura 1.**

*Histograma de frecuencia para la relación Ca/Si para C-S-H en pastas de cemento tipo Portland de 1 día a 3 años y medio de madurez (I.G Richardson, 1999).*

**3.3.3 Densidad y contenido de agua**

La densidad en el gel de silicato de calcio hidratado se encuentra estrechamente relacionado con el grado de hidratación del gel. Estudios por picnometría han reportado una densidad de 2.85 g/cm<sup>3</sup> para el gel seco, por otro lado, técnicas de análisis como dispersión de rayos X y de neutrones han reportado densidades y contenidos de agua más precisas. Una densidad de 2.604 g/cm<sup>3</sup> y fórmula química C<sub>1.7</sub>SH<sub>1.8</sub>, estos valores incluyen agua evaporable como no evaporable.

La densidad disminuye notoriamente con el aumento del grado de hidratación ( $\alpha$ ), esto ha sido soportado con estudios de RMN <sup>1</sup>H, que ha permitido caracterizar la morfología nanoporosa del gel, donde se ha encontrado aumento de agregados nanoporosos en las capas con el aumento del contenido de agua (Bordallo et al., 2006; Greener et al., 2004; Rakiewicz et al., 1998; Wang et al., 1998).

### ***3.3.4 Característica Laminar***

Los patrones reportados de difracción de rayos X realizados al gel C-S-H presentan una coincidencia con patrones de nanocristales de Tobermorita (Hamid, 1981), mineral cristalino laminar de silicato de calcio. Los patrones de difracción muestran una similitud específicamente con la Tobermorita de 14 Å (Bonaccorsi et al., 2005), lo que permite establecer a la estructura del gel C-S-H como un material de naturaleza laminar. Además de ello presentan en los patrones características de capas sucesivas trasladadas de forma aleatoria, lo que le otorga un carácter asimétrico o amorfo al material.

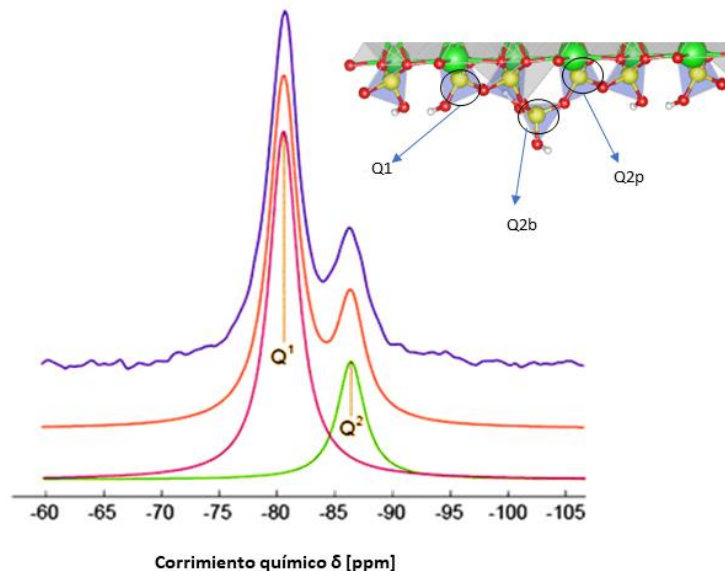
Además, se presentan características de estratificación defectuosas en el gel, es decir, no posee un orden a largo alcance, que comparado con el cristal de Tobermorita, la longitud de las cadenas de SiO<sub>2</sub> es reducido drásticamente y la orientación de sus capas se encuentra alterada. Lo anterior conlleva a establecer que la composición química es una consecuencia de la influencia del arreglo de las láminas de silicato de calcio en la estructura, adicional a ello, plantea la relación inversa entre la distancia interlaminar y la relación Ca/Si (D. Hou, 2020).

### ***3.3.5 Grado de polimerización de silicatos***

El gel de silicato de calcio hidratado (C-S-H) posee una estructura laminar similar a los silicatos de calcio naturales, tales como la Tobermorita o Jennita. Estos se encuentran constituidos por dos láminas complejas formadas por cadenas de silicato junto con calcio octaédricos, además de poseer una lámina compleja compuesta por iones de calcio y moléculas de agua, haciendo de dichos materiales candidatos notables para la construcción de modelos atomísticos del gel C-S-H.

Por otro lado, existe una notoria diferencia en la morfología de las cadenas de silicio presentes en el gel C-S-H. Estudios de RMN (Chiang & Chang, 2021; Cong & Kirkpatrick, 1996; Greener et al., 2004; Rakiewicz et al., 1998) han permitido una caracterización más confiable de la morfología de las cadenas de silicio discontinuas tipo Dreierketten. Basándose en los datos de abundancia de  $^{29}\text{Si}$  ha sido posible establecer los diferentes grados de conectividad, es decir, apreciar el grado de polimerización dentro de la estructura. Los corrimientos  $Q_n$  reportados en la literatura indican el número de oxígenos puente coordinados a los silicios tetraédricos de la estructura ( $n = 0, 1, 2, 3, 4$ , cantidad de oxígenos puente). Estos estudios reportan cadenas defectuosas de  $\text{SiO}_2$ , como resultado de cadenas discontinuas de silicato con longitudes finitas, siendo las señales más notorias  $Q_0, Q_1, Q_2$  ( $Q_{2b}$  y  $Q_{2p}$ ), mientras que no se reportan trazas de señales  $Q_3, Q_4$  (Figura 2). Además, **Figura 2.**

*Espectro de  $^{29}\text{Si}$  NMR y su equivalencia en la lámina compleja de silicato de calcio hidratado (Chiang & Chang, 2021).*



los estudios reportan pérdida de señales  $Q_{2b}$  y la aparición de señales más intensas como  $Q_1$  debido a la madurez del cemento. Dentro de la estructura del gel C-S-H se ha reportado la presencia de

dímeros y pentámeros de silicato en su mayoría, tal como se presenta en la Figura 2 (Chiang & Chang, 2021; Cong & Kirkpatrick, 1996).

La interacción dada entre los iones de calcio y las cadenas tipo dreierketten de tamaño finito cambian la estructura típica del silicato, dando así la característica de material amorfo al gel C-S-H. El tamaño de las cadenas normalmente es representado con la ecuación  $(3n-1)$  siendo  $n$  un número entero. Ahora bien, el tamaño medio de cadena de silicio (MCL) es normalmente calculado a partir de la relación entre las señales ( $Q_2/Q_1$ ), el cual se reduce a medida que la relación Ca/Si en el gel C-S-H aumenta (D. Hou, 2020).

### 3.4 Modelos de gel C-S-H

El gel C-S-H es un compuesto de composición química y morfología variable, haciendo que su descripción estructural no sea tarea fácil, debido a esto se han propuesto diversos modelos que integran tratamientos experimental-teórico, con el fin de obtener un mayor acercamiento y comprensión a la estructura, además de permitir entender la formación de poros en función del tiempo. Entre los numerosos modelos existentes se destacan:

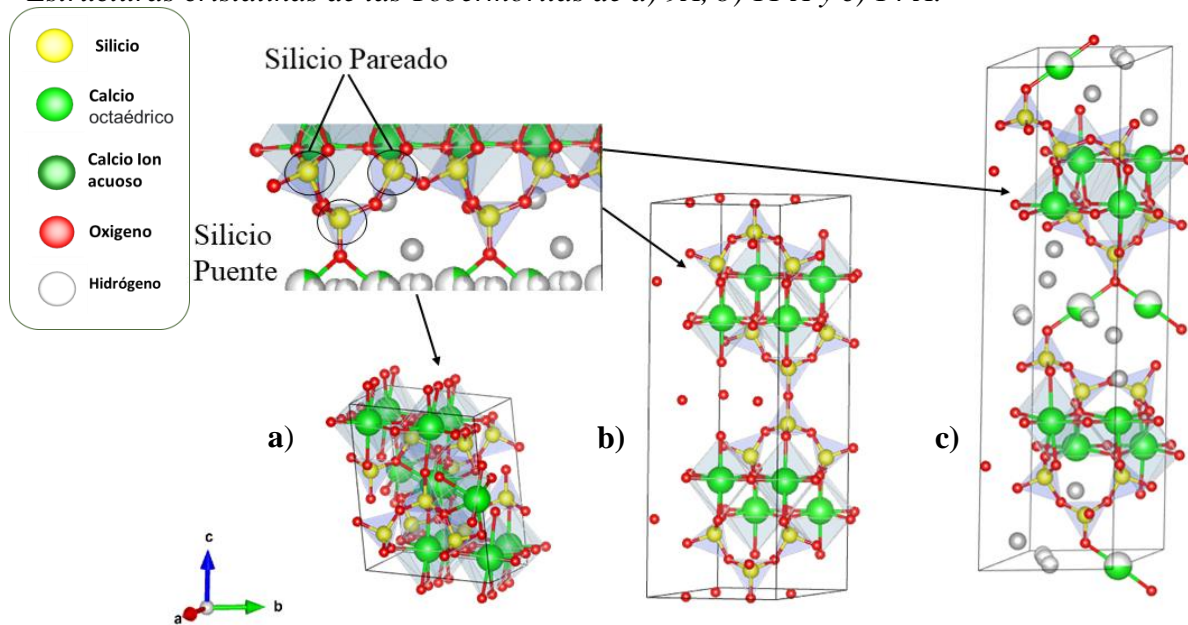
Modelo Tobermorita-Jenita [T/J]: Toma como base la estructura los minerales laminares de Tobermorita que se encuentran entrelazados con capas de Jenita (H F W Taylor, 1993; Harry F W Taylor, 1986).

Modelo Tobermorita-Disolución sólida de hidróxido de calcio [T/CH]: Propuesto por Richardson-Groves, este modelo toma estructuras análogas a la Tobermorita interestratificadas con capas de hidróxido de calcio (I G Richardson & Groves, 1993).

Por lo tanto, para la construcción de los modelos se considera el gel C-S-H como estructura laminar constituida ya sea por Tobermorita o Jenita, dónde cada capa se encuentra conformada por cadenas de silicato del tipo dreierketten, siendo la Tobermorita el mineral análogo más usado para la construcción de modelos (modelo de Richardson-Groves).

**Figura 3.**

*Estructuras cristalinas de las Tobermoritas de a) 9Å, b) 11 Å y c) 14 Å.*



Ahora bien, considerando que la estructura de la Tobermorita se encuentra conformada por cadenas de silicatos de tipo dreierketten (Figura 3), en la cual el silicio presenta una disposición tetraédrica que se repite a intervalos de 3 tetraedros, de modo tal que dos de ellos (denominados pareados) están directamente enlazados a la capa central de Ca–O por el oxígeno que está siendo compartido entre el átomo de Ca y Si; el tercer tetraedro sirve de puente, uniendo a dos grupos de tetraedros pareados adyacentes. Además, el modelo no considera unión directa entre capas, dando lugar a espacios interlaminares, los cuales son ocupados por iones  $\text{Ca}^{2+}$  y moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ .

Los modelos anteriormente mencionados consideran el grado de polimerización reportados en estudios de RMN (Chiang & Chang, 2021; Cong & Kirkpatrick, 1996; Rakiewicz et al., 1998), donde existe la ausencia de silicios unidos al átomo de oxígeno tipo puente, generados por extremos rotos de la cadena  $\text{SiO}_2$ . Debido a la ausencia de estos silicios, se completa la valencia de átomos de oxígenos puente enlazándoles átomos de hidrógeno, lo que generará que la carga total del sistema permanezca invariable ante la ausencia de grupos en la estructura. De igual manera, si un tetraedro puente no está presente en la estructura, no se requiere de la modificación de cationes de  $\text{Ca}^{2+}$  que se hallan en el espacio interlamilar (Harry F W Taylor, 1986).

### 3.5 Poros de gel C-S-H

El gel de silicato de calcio hidratado es un material amorfo y de estructura porosa de múltiples escalas. Se encuentran dos tipos de poro: poros capilares con un tamaño superior a los 100 Å y poros de gel cuyo radio va de 5-100 Å.

-Poros capilares Este tipo de poros son generados durante el proceso de hidratación de la pasta de cemento, son vacancias dadas por la salida de moléculas de agua, de modo que dichos poros son rellenados con productos de hidratación formados o con partículas de cemento anhidro. El volumen y el tamaño de este tipo de poros depende en gran medida del grado de hidratación y la relación W/S. Debido a que el tamaño del poro es modificado durante el proceso de hidratación se presentan formas irregulares (Alonso Domínguez, 2016).

-Poros de gel Son poros originados entre las láminas del gel C-S-H, generando un aumento en el volumen a medida que el tiempo de hidratación aumenta. Este tipo de poro constituye aproximadamente el 28% del volumen total del gel (Alonso Domínguez, 2016).

Estudios han demostrado que los poros de gel actúan como canal para transporte de agua e iones a través del material (Ma et al., 2014, 2015; Ma & Li, 2013). La estructura del C-S-H depende

estrictamente de la proporción Ca/Si y del grado de hidratación (D. Hou, Zhao, et al., 2015) (moléculas de agua confinadas).

Ahora bien, el transporte de agua e iones por los poros de gel C-S-H influyen notoriamente en las propiedades físicas y químicas del material a base de cemento (Bonen & Cohen, 1992) tales como la contracción (L. Wu et al., 2017), fluencia (Mehta & Monteiro, 2017), entre otras. Un claro ejemplo de esta influencia es el ataque químico por iones que coexisten en el ambiente marino, generando la reducción en las propiedades mecánicas del cemento (Geng et al., 2015; Zhang et al., 2013; Zuquan et al., 2007); especies aniónicas tales como iones cloruro y sulfato, penetran y reaccionan con los productos de hidratación del cemento generando subproductos como el yeso y ettringita, los cuales favorecen la expansión volumétrica, generación de grietas y desprendimiento del material (Müllauer et al., 2013; Zhang et al., 2013). El mecanismo a través del cual estas especies químicas son adsorbidas y transportadas a través de los poros ha sido extensamente estudiado empleando dinámica molecular, la cual ha provisto un mayor acercamiento a sus estructuras y comportamiento a nivel atómico. Dichas investigaciones han revelado que el mecanismo de transporte de iones y agua a través del poro del gel tiene algunas características particulares, como una mayor densidad de empaque, estructura molecular más ordenada y una baja movilidad debido al ultraconfinamiento del poro del gel (D. Hou, Li, et al., 2017; D. Hou, Zhao, et al., 2015; D. Hou & Li, 2014; Li et al., 2017).

### **3.6 Estados del agua**

El grado de difusividad del agua e iones a través del gel C-S-H determina en gran medida la fuerza y la fluencia, así como permite entender la reactividad química de los materiales a base de cemento.

El contenido de agua en la estructura, así como iones ajenos al gel C-S-H, modifican el grado de

carga debido a la interacción entre dichas especies químicas con los átomos que constituyen al gel, lo que afecta significativamente la fuerza de cohesión característica del material y por ende disminuye las propiedades mecánicas. La comprensión e interpretación correcta del mecanismo de difusividad en el gel C-S-H a diferentes escalas es necesario para investigar el origen de propiedades a nivel molecular.

Estudios de  $^1\text{H}$  RMN y dispersión cuasielástica de neutrones (QENS) han permitido caracterizar diferentes tipos de agua en el gel C-S-H mediante la estimación cuantitativa de coeficientes de difusión (Bordallo et al., 2006; Greener et al., 2004; Rakiewicz et al., 1998; Wang et al., 1998). Se han identificado tres tipos diferentes: (i) Agua químicamente enlazada, se encuentra incorporada en la estructura del silicato de calcio. (ii) Agua físicamente enlazada, es aquella que se encuentra absorbida cerca de la superficie y (iii) agua capilar, que es aquella que se difunde libremente por los poros. Las moléculas de agua sin enlazar que se movilizan a través de los poros tienen un flujo cercano a ( $10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s), por otro lado, las moléculas de agua que se encuentran confinadas en la superficie de los poros se movilizan con un menor flujo, cercano a ( $10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s) (D. Hou, Li, et al., 2015). Lo anterior permite establecer que la difusión de moléculas de agua se encuentra estrechamente relacionado con el ambiente químico y estructura local.

### **3.7 Difusión Iónica**

La difusión iónica es la responsable del deterioro de la estructura del material a base de cemento debido al transporte de especies que se adhieren a la superficie. Esta propiedad se caracteriza por su dependencia de la relación W/S (Ngala et al., 1995). Numerosos estudios han demostrado que la relación W/S está influenciada con la variación de la estructura del poro. Se ha encontrado

además que las pastas de cemento con relación W/S baja presentan una alta resistividad a la difusión de cationes que aniones (Ngala et al., 1995).

### 3.8 Propiedades mecánicas

La determinación teórica de las propiedades elásticas de un sistema se lleva a cabo a partir del cálculo de constantes elásticas ( $C_{ij}$ ) en función de la energía interna ( $U$ ) del sistema de interés:

$$C_{ij} = \left( \frac{\partial \sigma_i}{\partial \epsilon_j} \right) = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial \epsilon_i \partial \epsilon_j} \right) \quad (1)$$

donde  $\epsilon_i$  y  $\epsilon_j$  componentes de la tensión de red. Estas constantes pueden ser descritas de forma matricial donde cada componente indica las posibles deformaciones del material, de modo que la matriz representará la dureza del material con respecto a la deformación del mismo (D. Hou, 2020).

$$C_{ij} = \begin{pmatrix} C_{11} & \cdots & C_{16} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ C_{61} & \cdots & C_{66} \end{pmatrix} \quad (2)$$

La matriz inversa de  $C$  es denominada matriz de complianza elástico ( $S$ ),

$$S = C^{-1} \quad (3)$$

Al igual que las constantes de elasticidad, la matriz de complianza elástico es empleada para el cálculo del Módulo de elasticidad ( $E$ ), Módulo de rigidez ( $G$ ) y Módulo del Bulk ( $K$ ) que se derivan de las expresiones de Voight-Reuss-Hill (VRH).

#### 3.8.1. Expresiones de Voight-Reuss-Hill (VRH)

Las expresiones de VRH vienen dadas por:

$$K_{VRH} = \frac{K_V + K_R}{2} \quad (4)$$

$$G_{VRH} = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (5)$$

donde  $K_V$ ,  $G_V$ ,  $K_R$  y  $G_R$  son iguales a:

$$K_V = \frac{1}{9} [C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})] \quad (6)$$

$$G_V = \frac{1}{15} [C_{11} + C_{22} + C_{33} + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66}) - (C_{12} + C_{13} + C_{23})] \quad (7)$$

$$K_R = \frac{1}{2[S_{11}+S_{22}+S_{33}+2(S_{12}+S_{13}+S_{23})]} \quad (8)$$

$$G_R = \frac{15}{2[4(S_{11}+S_{22}+S_{33}-S_{12}-S_{13}-S_{23})+3(S_{44}+S_{55}+S_{66})]} \quad (9)$$

El módulo de elasticidad (E) es calculado como

$$E = \frac{9G_{VRH}}{3 + \frac{G_{VRH}}{K_{VRH}}} \quad (10)$$

Es un factor clave para estimar la deformación estructural del material; se ha establecido internacionalmente que existe una relación entre el módulo elástico y dinámico del material con la resistividad del concreto; se considera además como un factor fundamental en la determinación de la relación modular, n, empleado para determinar que miembros del material se encuentran sometidos a flexión (Tomosawa & Noguchi, 1993).

### 3.8.2. Módulo de elasticidad

Es un parámetro que permite comprender el comportamiento elástico de un material en función del tipo de fuerza que se le aplique, lo que provoca una variación en la longitudinal en el material. Ahora bien, el módulo de elasticidad depende en gran medida de los componentes de la pasta de cemento, sus proporciones relativas y la naturaleza intrínseca de estos agregados, es decir, densidad, porosidad entre otras. Se ha encontrado que el módulo de elasticidad se encuentra estrechamente asociado a características microestructurales como lo es la porosidad del material, que a su vez es función de la relación W/S (Gutierrez & Canovas, 1995).

### 3.8.3. Módulo de Rigidez

Este módulo se encuentra asociado a la deformación transversal generada en el material luego de experimentar esfuerzos cortantes (Esfuerzos que actúan tangencialmente al plano). Este factor es clave para estimar la deformación de un sólido debido a un esfuerzo externo (D. Hou, 2020), donde se puede considerar dos tipos:

1. Deformación normal: asociado con la contracción/elongación perpendicular a la superficie que se aplica.
2. Deformación de corte: asociado con la contracción/elongación paralela a la superficie que se aplica. Matemáticamente puede ser calculado como

$$\epsilon = \frac{\sigma}{L} \quad (11)$$

$$\gamma = \frac{\Delta L}{h} \quad (12)$$

donde  $\sigma$  está asociado a la deformación normal y  $\gamma$  asociado a la deformación de corte.

### 3.8.4. Módulo de compresibilidad

El módulo de Compresibilidad determina la capacidad que posee un material de soportar una tensión uniforme, lo que indica la presión necesaria para generar una reducción de una unidad en volumen del mismo (D. Hou, 2020).

## 3.9 Métodos de simulación molecular

En la actualidad existen diversas técnicas experimentales que permiten determinar la estructura molecular, sin embargo, el avance en los ordenadores y la evolución tecnológica conllevó a un considerable desarrollo en química computacional, esto permitió incorporar modelos

teóricos para el tratamiento de problemas asociados a la geometría y energía molecular. Ahora bien, los métodos de cálculo teóricos han brindado una considerable contribución en el campo de investigación experimental para la interpretación de resultados, así como en una mayor comprensión de fenómenos y deducción de información no asequible de manera experimental.

Inicialmente, es posible considerar tres tipos de métodos de cálculo teórico: cálculos *ab initio*, cálculos semiempíricos y métodos de mecánica molecular o campos de fuerza empíricos. La elección del método dependerá de factores tales como: tamaño de la molécula, tipo de información que se desea obtener y tiempo requerido. Los cálculos de mecánica molecular requieren menores tiempos de simulación que los mecano-cuánticos, puesto a que los métodos mecano-cuánticos describen las propiedades moleculares mediante la ecuación de Schödinger, donde la función de onda que describe una molécula contiene una considerable cantidad de términos, por lo que se recurre a aproximaciones para su resolución. Por otro lado, la mecánica molecular tiene un enfoque clásico que tiene su base en la mecánica clásica, emplea un conjunto de ecuaciones parametrizadas empíricamente (campo de fuerza) con el fin de calcular la energía del sistema (Frenkel et al., 1997; D. Hou, 2020).

### ***3.9.1 Mecánica molecular***

La mecánica molecular emplea la mecánica clásica, específicamente, la segunda ley de Newton, con el fin de modelar sistemas atómicos y moleculares, describiendo así el movimiento de los cuerpos. Emplea básicamente dos supuestos fundamentales: (i) Considera el átomo como una partícula puntual y una carga neta constante derivada de cálculos. (ii) Las interacciones enlazantes son consideradas como fuerzas armónicas o elásticas, descritas en términos de parámetros estructurales como la longitud de enlace. Los métodos de mecánica molecular emplean un

conjunto de funciones analíticas parametrizadas con datos empíricos (campo de fuerza) que permiten describir la superficie de energía potencial como función de los grados de libertad de la molécula (Frenkel et al., 1997).

Además, la mecánica molecular considera la energía potencial del sistema como la suma de las interacciones atómicas de forma global. Basándose en la información física sobre el tipo de unión entre los átomos que constituyen el sistema, es decir, covalentes o no, permiten establecer las formas funcionales explícitas para el conjunto de átomos. Los parámetros de las funciones se ajustan de acuerdo a resultados obtenidos experimentalmente o simulaciones *ab initio* (Frenkel et al., 1997; D. Hou, 2020).

#### **3.9.1.1. Campo de fuerza**

El campo de fuerza es un conjunto de funciones analíticas, descritas como funciones de energía potencial en términos de parámetros estructurales tales como: longitud, ángulos e interacciones no enlazantes, lo que indica que son descritas en función de los grados de libertad de la molécula. El conjunto de parámetros se obtiene al ajustar y optimizar datos adquiridos experimentalmente de técnicas como: RMN, difracción de RX, espectroscopía vibracional, entre otros, o mediante datos obtenidos a partir de otros métodos de cálculo. Al considerar únicamente el movimiento nuclear implica que la molécula se representa mediante un modelo mecánico, conjunto de átomos unidos mediante fuerzas armónicas o elásticas (enlaces), siendo estas últimas descritas como funciones de energía potencial, de modo que la combinación de estas funciones de energía potencial es el campo de fuerza. Finalmente, la energía potencial de la molécula es descrita matemáticamente como:

$$E_{Total} = \sum_j E_{enlazante} + \sum_i E_{no\ enlazante} \quad (13)$$

Donde  $E_{\text{enlazante}}$  son contribuciones de energía potencial de tipo enlazante por estiramiento de enlaces, flexión angular, movimiento torsional y  $E_{\text{enlazante}}$  son contribuciones de energía potencial entre átomos que no están unidos de forma directa.

### **3.9.1.2 Modelo flexible de agua de carga puntual**

El modelo flexible de agua de carga puntual (SPC) (HJC, 1987; Toukan & Rahman, 1985), considera los átomos como cargas puntuales y con enlaces rígidos. Es uno de los modelos de tres centros más precisos, proporcionando en dinámica molecular densidad correcta y permitividad dieléctrica del agua (Mishra et al., 2013), que no considera la polarización de enlace.

### **3.9.1.3 Campo de fuerza ClayFF**

El campo de fuerza ClayFF considera el modelo flexible de agua de carga puntual para representar y describir el comportamiento de  $\text{H}_2\text{O}$ , OH e interacciones O–O. Este ha sido empleado exitosamente para evaluar la estructura y propiedades del  $\text{H}_2\text{O}$  (H J C Berendsen et al., 1987; Herman J C Berendsen et al., 1981; Smith & Dang, 1994; van der Spoel et al., 1998) además de las interacciones de moléculas de agua con superficies de minerales hidróxido (X. Hou et al., 2002; Kalinichev et al., 2000). Siendo este un modelo simple que establece las cargas parciales sobre cada átomo y describe las interacciones de corto alcance mediante términos de Lennard-Jones (Cygan et al., 2004).

El ClayFF incorpora el modelo SPC (Teleman et al., 1987) para describir la tensión de enlace y flexión de ángulo de enlace, asegurando de esta manera una total flexibilidad sobre las moléculas ( $\text{H}_2\text{O}$ ) y grupos hidroxilo (OH).

Ahora bien, la simulación de la dinámica molecular requiere de la computación de dos tipos de contribuciones energéticas debidas a: Fuerzas de enlace, las cuales están asociadas con los grados

de libertad vibracional internos (tensiones, flexiones y torsiones); fuerzas de no enlace, en donde se incorpora la contribuciones de los términos de van der Waals e interacciones tipo electrostáticas (fuerzas coulombicas), estas últimas son representadas mediante expresiones empíricas (Plimpton & Hendrickson, 1995):

$$E_{Total} = E_{Coulomb} + E_{VDW} + E_{ee} + E_{AFE} \quad (14)$$

$$E_{nb} = E_{Coulomb} + E_{VDW} \quad (15)$$

siendo ( $E_{ee}$ ) la energía de estiramiento de enlace, ( $E_{AFE}$ ) la energía de ángulo de flexión de enlace las cuales se encuentran representadas en el modelo SPC. Las contribuciones energéticas debidas a fuerzas de no enlace,  $E_{Coulomb}$  y  $E_{VDW}$ , están excluidas para interacciones intramoleculares próximas, es decir, son excluidas distancias a 2 y 3 átomos, sólo son tenidas en cuenta interacciones intermoleculares O–O y O–H. Matemáticamente las interacciones electrostáticas se encuentran descritas como:

$$E_{Coulomb} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j}^n \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (16)$$

donde  $q_i$  y  $q_j$  son cargas atómicas parciales obtenidas de cálculos computacionales. Por otro lado, la energía asociada a los términos de van der Waals se encuentran descritos matemáticamente por el potencial de Lennard-Jones que incluye la repulsión de corto alcance asociado al incremento de energía cuando dos átomos están próximos uno al otro y energía de dispersión:

$$E_{VDW} = \sum_{i \neq j}^n D_{0,ij} \left[ \left( \frac{R_{0,ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left( \frac{R_{0,ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (17)$$

donde  $R_{0,ij}$  es la distancia internuclear dónde el potencial alcanza su valor mínimo, al igual que el valor de  $D_{0,ij}$  corresponden a parámetros estructurales. Los parámetros de interacción entre

distintos átomos son calculados para el parámetro de distancia  $R_0$  y para el parámetro de energía  $D_0$  a partir de:

$$R_{0,ij} = \frac{1}{2}(R_{0,i} + R_{0,j}) \quad (18)$$

$$D_{0,ij} = \sqrt{D_{0,i}D_{0,j}} \quad (19)$$

Siguen la media aritmética y media geométrica para  $R_0$  y  $D_0$  respectivamente. Los parámetros de Lennard-Jones se presentan en términos de un sólo tipo de especie atómica, obtenidas de reglas de combinación, evitando la definición explícita para cada posible interacción átomo-átomo en la simulación (Halgren, 1992).

Ahora bien, las ecuaciones (16) y (17) pueden tomarse como la sumatoria:

$$E_{ne} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq i}^n \sum_{i \neq j}^n \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \sum_{j \neq i}^n \sum_{i \neq j}^n D_{0,ij} \left[ \left( \frac{R_{0,ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left( \frac{R_{0,ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (20)$$

Por otro lado, empleando aproximación armónica la energía debida a fuerzas enlazantes son determinadas por:

$$E_e = \sum_b K_b ((r - r_0))^2 + \sum_\theta K_\theta (\theta - \theta_0)^2 \quad (21)$$

refiriéndose el primer término a la descripción de la energía de dos-cuerpos donde varía  $r$  y el segundo término a la energía de tres-cuerpos donde varía  $\theta$ . Los términos  $(r, \theta)$  son computados para cada interacción como función de las posiciones atómicas (Plimpton & Hendrickson, 1995).

En el proceso de simulación para evaluar la dinámica del sistema, los términos asociados a  $E_{nb}$  y  $E_b$  son derivados produciendo la fuerza para cada átomo, descrito matemáticamente como:

$$F_i = -\sum \nabla U(r) \quad (22)$$

Siendo  $\nabla$  el operador Laplaciano y  $U(r)$  el término de energía potencial. Las fuerzas de cada átomo son integradas con respecto al tiempo generando de esta manera el movimiento del conjunto atómico (Plimpton & Hendrickson, 1995).

#### 3.9.1.4 Minimización de energía

Con el fin de hallar la configuración más estable del sistema se hace uso de la minimización de energía, la cual emplea algoritmos de minimización energético, tales como el Gradiente Conjugado o Descenso Escalonado, los cuales se basan en derivadas de la energía potencial. Ahora bien, definiendo la fuerza ( $F$ ) que actúa sobre cada átomo como la derivada negativa de la energía potencial con respecto a la distancia interatómica ( $r$ ) (Ecuación (22)).

La energía potencial del sistema se podrá expresar mediante el desarrollo en serie de Taylor:

$$U(\mathbf{r} + \delta\mathbf{r}) = U(\mathbf{r}) + \frac{\partial U}{\partial r} \delta\mathbf{r} + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 U}{\partial r^2} (\delta\mathbf{r})^2 + \dots (23)$$

Sin embargo, generalmente se trunca bien sea en la primera derivada, más conocida como vector gradiente ( $g$ ) o en la segunda derivada, más conocida como matriz Hessiana ( $H$ ). La minimización de energía podría detenerse después de encontrar el primer conformero estructuralmente estable más cercano a la disposición molecular inicial, este punto es identificado como el mínimo de energía local, la variación estructural genera un cambio energéticamente bajo, por lo tanto la minimización se detiene (Frenkel et al., 1997; D. Hou, 2020).

#### 3.9.2 Dinámica molecular (DM)

Es una herramienta computacional que permite describir el movimiento atómico en un sistema en un tiempo ( $t$ ), para ello emplea la segunda ley de Newton, considerando temperaturas finitas,

interacciones interatómicas y energía potencial del sistema, siendo estas dos últimas definidas por mecánica molecular (Schneider et al., 2008).

La evolución temporal de un conjunto de interacciones atómicas se lleva a cabo mediante la integración de las ecuaciones de movimiento del sistema, bajo condiciones de frontera apropiadas para la geometría o simetría del mismo. Lo anterior implica que las ecuaciones de movimiento del sistema se encuentran definidas de forma numérica, y la elección del método de integración dependerá del grado de exactitud y reproducibilidad que se desee (Roy et al., 2015; Schneider et al., 2008).

En este sentido, la dinámica molecular permite obtener información a nivel microscópico: posición atómica, velocidades. Ahora bien, para determinar el comportamiento microscópico del sistema a partir de la mecánica clásica, la DM hace uso de los potenciales de interacción (campos de fuerza). La calidad de los resultados obtenidos dependerá en gran medida de la elección del campo de fuerza adecuado para el sistema. La información obtenida de los cálculos de DM permite obtener observables macroscópicos como: Presión, Temperatura, Capacidad calorífica, Tensor de presión, entre otros, mediante el uso de mecánica estadística.

Ahora bien, los elementos esenciales para DM son: (i) Potenciales de interacción para las partículas, a partir de los cuales son calculadas las fuerzas y (ii) las ecuaciones de movimiento que gobiernan la dinámica de los átomos. La segunda ley de Newton establece:

$$\mathbf{F}_i = m_i \mathbf{a}_i (24)$$

Para cada  $i$  átomo que constituye el sistema. Dónde  $m_i$  corresponde a la masa atómica,  $a_i$  a la aceleración y  $F_i$  la fuerza que actúa sobre el átomo  $i$  por las interacciones de otros átomos. La ecuación de movimiento de Hamilton clásica se resuelve obteniendo

$$\mathbf{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (25)$$

$$\mathbf{r}_i = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i} \quad (26)$$

Donde  $\mathbf{p}_i$ ,  $\mathbf{r}_i$  corresponden al momento y posición del  $i$ -ésimo átomo.  $H$  corresponde al Hamiltoniano, que es definido como una función de  $\mathbf{p}_i$  y  $\mathbf{r}_i$ :

$$H(\mathbf{p}_i, \mathbf{r}_i) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + V(\mathbf{r}_i) \quad (27)$$

El conocimiento de las fuerzas y masas atómicas se usa para encontrar las posiciones de cada átomo, empleando una serie de pasos de tiempo del orden de femtosegundos. De modo que en cada paso se calculan las fuerzas que actúan sobre cada átomo, que junto con las posiciones y velocidades se generan nuevas posiciones y velocidades un paso de tiempo adelante, se considera que la fuerza que actúa sobre cada átomo es constante durante el intervalo de tiempo, de modo que los átomos se mueven a las nuevas posiciones y se calcula el conjunto actualizado de fuerzas y se inicia un nuevo ciclo de cálculo (Roy et al., 2015; Schneider et al., 2008).

### 3.9.3. Algoritmo de integración

Los esquemas numéricos de integración en DM son analizados en términos de estabilidad y precisión. Una característica importante de las ecuaciones de Newton es que pueden ser vistas como un sistema hamiltoniano, Ecuación (25) y (26).

Para el Hamiltoniano como función de momento  $\mathbf{p}_i$  y posición  $\mathbf{r}_i$   $H = H(\mathbf{p}_i, \mathbf{r}_i)$ . Las ecuaciones de movimiento son típicamente integradas por los métodos de Leapfrog/Verlet, dónde el Hamiltoniano es representado como:

$$H(\mathbf{p}_i, \mathbf{r}_i) = T(\mathbf{p}_i) + V(\mathbf{r}_i) \quad (28)$$

Siendo el par ordenado  $(\mathbf{p}_i(t), \mathbf{r}_i(t))$  un punto en el espacio fase. Estos valores determinan el estado del sistema en el tiempo  $t$ , y a partir de estos se determinan los valores

$(p_i(t + \Delta t), r_i(t + \Delta t))$  en algún momento posterior  $(t + \Delta t)$ , este mapeo del conjunto de valores anterior al posterior se denomina *Flujo*  $-\Delta t$  del sistema, y es indicado mediante:

$$\Phi_{\Delta t} \mathbf{H}(\mathbf{p}(t), \mathbf{r}(t)) = (\mathbf{p}(t + \Delta t), \mathbf{r}(t + \Delta t)) \quad (29)$$

Donde  $(\mathbf{p}(t), \mathbf{r}(t))$  soluciona el Hamiltoniano del sistema.

Para el cálculo de la posición se requiere de dos pasos de tiempo, para su expresión se emplea expansión de Taylor:

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \frac{\partial \mathbf{r}(t)}{\partial t} \delta t + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 \mathbf{r}(t)}{\partial t^2} (\delta t)^2 + \dots \quad (30)$$

$$\mathbf{r}(t - \delta t) = \mathbf{r}(t) - \frac{\partial \mathbf{r}(t)}{\partial t} \delta t + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 \mathbf{r}(t)}{\partial t^2} (\delta t)^2 - \dots \quad (31)$$

de modo que

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \delta t) + \frac{\partial^2 \mathbf{r}(t)}{\partial t^2} (\delta t)^2 + \mathcal{O}(\delta t^2) \quad (32)$$

donde  $\mathcal{O}(\delta t^2)$  es el error global. Ahora bien, en este método de integración las velocidades no son obtenidas de forma explícita, son obtenidas a partir de:

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t + \delta t) - \mathbf{r}(t - \delta t)}{2\delta t} \quad (33)$$

Existe una variante conocida como algoritmo de Verlet de la velocidad, el cual presenta la ventaja de obtener el cálculo de la velocidad y posición en el tiempo  $t$ . Esta variante se describe como:

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \delta t \mathbf{v}(t) + \mathbf{a}(t) (\delta t)^2 \quad (34)$$

$$\mathbf{v}(t + \delta t) = \mathbf{v}(t) + \delta t \mathbf{a}(t) + \frac{1}{2} [\mathbf{a}(t) + \mathbf{a}(t + \delta t)] (\delta t)^2 \quad (35)$$

Los resultados son equivalentes a los obtenidos por serie de Taylor (Roy et al., 2015; Schneider et al., 2008).

### ***3.9.4 Configuración parcial Monte Carlo (CPMC)***

El método de configuración parcial Monte Carlo (CPMC) es un método apropiado para la inserción y eliminación de especies químicas en fases condensada. En esta técnica las moléculas adoptan varias configuraciones, es habitual que muchas de las configuraciones adoptadas posean una probabilidad baja y sean pocas las más probables. La nueva posición de una unidad es elegida aleatoriamente dentro de un número discreto de posibles sitios (conjunto de posiciones elegidos de forma aleatoria), esto se realiza considerando la probabilidad de Boltzmann (Frenkel et al., 1997; Siepmann & Frenkel, 1992).

### 3.10 MSD y Coeficiente Difusión

Partiendo de un proceso de transporte simple, una partícula de masa ( $m$ ) difunde a una velocidad constante ( $D$ ) de auto difusión (sistema unicomponente) introducido mediante la expresión de la Ley de Fick (Bagchi, 2018; Frenkel et al., 1997).

Sea un fluido simple bajo condiciones de equilibrio de temperatura ( $T$ ) y presión ( $P$ ), se define el coeficiente de difusión como función de dichas variables  $\{D = f(T, P)\}$ . Es necesario considerar que la presión puede ser reemplazada por la densidad ( $\delta$ ) si es necesario  $\{D = f(T, \delta)\}$ . El coeficiente de difusión depende entonces del movimiento atómico en el fluido (sistema de estudio), por ende, dependerá de las interacciones interatómicas del sistema, cabe recordar que el coeficiente de difusión se encuentra asociado a los fenómenos de transporte estudiados a nivel molecular (Bagchi, 2018; Frenkel et al., 1997).

Suponiendo que la trayectoria de  $i$ -partículas que componen el sistema es descrita de forma detallada y que todas las partículas que componen el sistema se consideran idénticas, cada  $i$ -partícula contribuye de forma equivalente con las demás a la estimación de un observable  $\langle x \rangle$ .

La comprensión a nivel molecular sobre el coeficiente de difusión puede darse por dos posibles formas,  $J = -D\nabla_n$ , siendo  $J$  el flujo molecular o la definición por desplazamiento cuadrado medio  $\langle \Delta^2 r(t) \rangle$ .

$\langle \Delta^2 r(t) \rangle$  implica un promedio en un ensamble termodinámico, por lo que si se desea medir se deberá escoger repetidamente  $r(t)$  y  $v(t)$  para cada ensamble, siendo el intervalo de medición igual, es decir el intervalo corresponderá a un determinado tiempo ( $t$ ) que tarden las  $i$ -partículas en movilizarse por el sistema, para luego escoger el vector desplazamiento.  $\langle \Delta^2 r(t) \rangle$  se describe matemáticamente como:

$$\langle \Delta^2 \mathbf{r}(t) \rangle = \langle |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \rangle \quad (36)$$

Siendo  $r_i(t)$  la posición de las  $i$ -partículas a tiempo  $t$ , y  $r_i(0)$  la posición inicial de cada átomo, el MSD considera las coordenadas tridimensionales.

Ahora bien, un valor grande de MSD a lo largo de  $(t)$  implica una difusión rápida y un desplazamiento alejado de la posición de equilibrio, el coeficiente de difusión ( $D$ ) puede ser derivado a partir de la pendiente de la curva **MSD vs  $t$**  mediante la siguiente ecuación (Frenkel et al., 1997; D. Hou, 2020):

$$\frac{1}{3} \langle \Delta^2 \mathbf{r}(t) \rangle = 2 * D * t \quad (37)$$

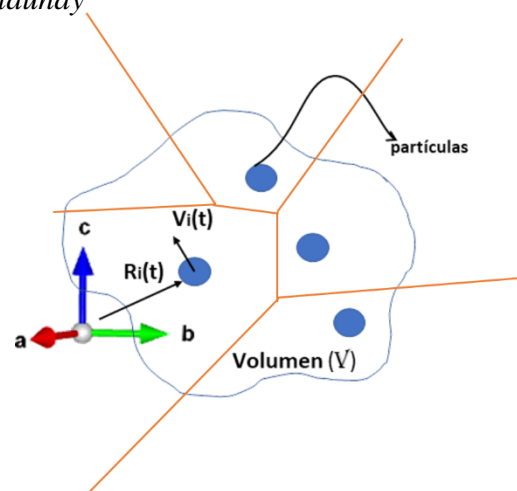
### 3.11 Algoritmo de Alpha Shape

Sí se asume que se tiene un conjunto  $S$  que pertenece a  $R^n$  de  $n$  puntos en 2D o 3D y se desea conocer la forma que poseen dichos puntos, existen en la literatura diferentes métodos y uno de ellos es el algoritmo de Alpha Shape. El algoritmo es útil en la medición cuantitativa de área superficial o volúmenes de sólidos y determinar porosidad en estructuras atomísticas (Fischer, 2000; Stukowski, 2014).

El algoritmo de Alpha Shape se encuentra fundamentado en el método de triangulación de Delaunay (Guibas et al., 1992), el cuál toma como base las coordenadas de las partículas que componen el sistema, con ello genera un mosaico enmallado en donde clasifica regiones como llena o vacía, para ello, cada elemento del sistema (átomo) se le asigna una esfera de testeo de radio  $\alpha$ , que detalla la unión en todas las direcciones del elemento a testear, todo se realiza sin tocar los centros de otros elementos, es decir, sin superponerse con ningún átomo (Figura 4). Se construye un camino cerrado alrededor de la esfera, subdividiendo el espacio en elementos tetraédricos lo que permite clasificar como vacío o lleno dando la formación de una superficie triangulada o enmallado de la superficie cerrada que contiene todas las caras triangulares del mosaico en 3D de Delaunay. El radio de la esfera de testeo permitirá determinar detalles, mapear el ambiente local de cada átomo, identifica la vecindad del átomo y características geométricas circundantes, este parámetro usualmente tiene un valor cercano a la distancia interatómica.

#### Figura 4.

*Esquema triangulación Delaunay*



### 3.11 Recocido simulado

El recocido simulado es un método confiable para problemas de optimización, especialmente para el hallazgo de un mínimo global entre numerosos mínimos locales. Este método es caracterizado por aplicar un algoritmo relativamente simple, conocido como minimización combinatoria (Press et al., 2007), dando solución al problema “Traveling Salesman Problem” de forma eficaz.

Se desea minimizar ( $f$ ), definido sobre: una  $N$ -Dimensión de  $N$ -parámetros y un espacio de configuración discreto que implica un conjunto de posibles valores de tamaño factorialmente grande. La esencia del método tiene una analogía en termodinámica específicamente en la forma con que se congelan y se cristalizan los líquidos, y el recocido y enfriamiento de metales. La movilidad de las partículas constituyentes del sistema es función de la temperatura, donde a temperaturas altas estos constituyentes poseen mayor libertad de movimiento, mientras que a temperaturas bajas se observa una notoria restricción del mismo (Press et al., 2007).

Ahora bien, la esencia del proceso es el enfriamiento lento lo que permite un tiempo suficiente para que los átomos se redistribuyan, se alineen y formen un cristal puro mientras su movilidad se reduce logrando de esta manera un estado de mínima energía. Por otro lado, si el sistema una vez recocido es apagado o enfriado rápidamente no permite que el sistema alcance el estado de mínima energía, terminando el sistema en un estado policristalino o amorfo con energía asociada mayor (Press et al., 2007). El algoritmo de minimización se basa en la distribución de probabilidad de Boltzmann:

$$Prob(E) \approx e^{-E\beta} \quad (38)$$

Siendo  $\beta = 1/k_B T$ . Esto conlleva a expresar que un sistema en equilibrio térmico a una temperatura  $T$  tiene su  $E$  distribuida en estados energéticos  $E_i$  poblados con  $n_i$  partículas, de modo que la energía total del sistema vendrá determinada por:

$$E = \sum_i^N E_i n_i \quad (39)$$

#### 4. Metodología

Comúnmente, el modelamiento computacional que es aplicado a la resolución de problemas clave en investigación, requiere de códigos bien elaborados que logren aprovechar el potencial y la arquitectura de computadoras masivas en paralelo.

##### 4.1 Construcción de modelos de gel C-S-H

La construcción de modelos de gel de C-S-H se realizó a partir de la estructura cristalina de Tobermorita 14 Å reportada por Bonaccorsi (Bonaccorsi et al., 2005), la cual consta de dos láminas complejas de cadenas de silicato y de calcio octaédricas, así como una interlámina de iones de hidróxido de calcio y agua. Sin embargo, la falta de cristalinidad de la estructura del gel de C-S-H hace que la representación de la celda unitaria de la Tobermorita sea una aproximación alejada de la estructura real. Por lo tanto, es necesario realizar modificaciones estructurales para obtener una distribución laminar de dímeros y pentámeros de silicio con base a estudios de RMN de  $^{29}\text{Si}$  y con variación en su composición química.

Para estas modificaciones se consideran los datos reportados de RMN de  $^{29}\text{Si}$ , en cuanto al grado de polimerización de las cadenas de silicio de la estructura del gel, donde los corrimientos  $Q_n$  reportados en literatura correspondientes al número de oxígenos puente coordinados a los silicios tetraédricos de la estructura. Además, se revisaron las metodologías establecidas por Kovačević y colaboradores (Kovačević et al., 2015) para construir modelos de gel C-S-H a partir del minerales de Tobermorita, el cual tiene en cuenta las interstificaciones con hidróxido de calcio en su interlámina según lo propuesto por Richardson-Groves, permitiendo alcanzar diferentes relaciones Ca/Si.

Los modelos del gel C-S-H se construyeron a partir del mineral de Tobermorita, al cual se le eliminaron las moléculas de agua que se encuentran en la interlámina, seguidamente se realizó una

supercelda 221 y se procedió a eliminar aleatoriamente 4 átomos de silicio que coordinaban con interlámina, además se ajustaron la cantidad de átomos de hidrógeno en los oxígenos puente. Luego, la estructura se reorientó en el plano (001) para alinear las cadenas de silicato perpendiculares al plano, y se desplazó una de las láminas complejas  $10 \text{ \AA}$  en la dirección z, con el fin de crear un espacio interlamilar vacío. Seguidamente, se utilizó el Método configuración parcial Monte Carlo (CPMC) para la incorporar las especies químicas hidróxido de calcio y agua de acuerdo con las relaciones Ca/Si y W/Si (Figura 5).

## 4.2 Topología

Para establecer la topología de la estructura y asignar los parámetros del campo de fuerza ClayFF, fue necesario identificar los tipos de átomos que constituyen el gel C-S-H: Silicio tetraédrico (ST), Calcio octaédrico (CAO), Ion calcio +2 (CA), Oxígeno tipo puente (OB), Oxígeno tipo puente con sustitución octaédrica (OBOS), Oxígeno de agua (OW), Oxígeno de hidroxilo (OH), Hidrógeno de hidroxilo (H). Para ello se desarrolló un script en PYTHON que permite identificar cada uno de los tipos de átomos e imprimirlos en archivos de salida. xyz, archivo que contiene toda la información de los tipos de átomos junto a sus coordenadas (x,y,z).

Para crear el archivo de topología permitido en el software LAMMPS (Munday & Chung, 2013) se usó la herramienta de TopoTools del software de visualización VMD, el cual a partir de la información contenida en el archivo xyz permitió generar un archivo de salida .dat (archivo de entrada en LAMMPS), en donde se anexa los parámetros del campo de fuerza, carga y el tipo de átomo.

Ahora bien, el número de átomos identificados por celda unidad para los diferentes modelos construidos se observan en las Tabla 1 y Tabla 2, en dónde se muestran los átomos que constituyen la lámina compleja, y la interlámina respectivamente.

**Tabla 1.**

*Especies químicas de las láminas complejas por celda unidad para los modelos de gel C-S-H.*

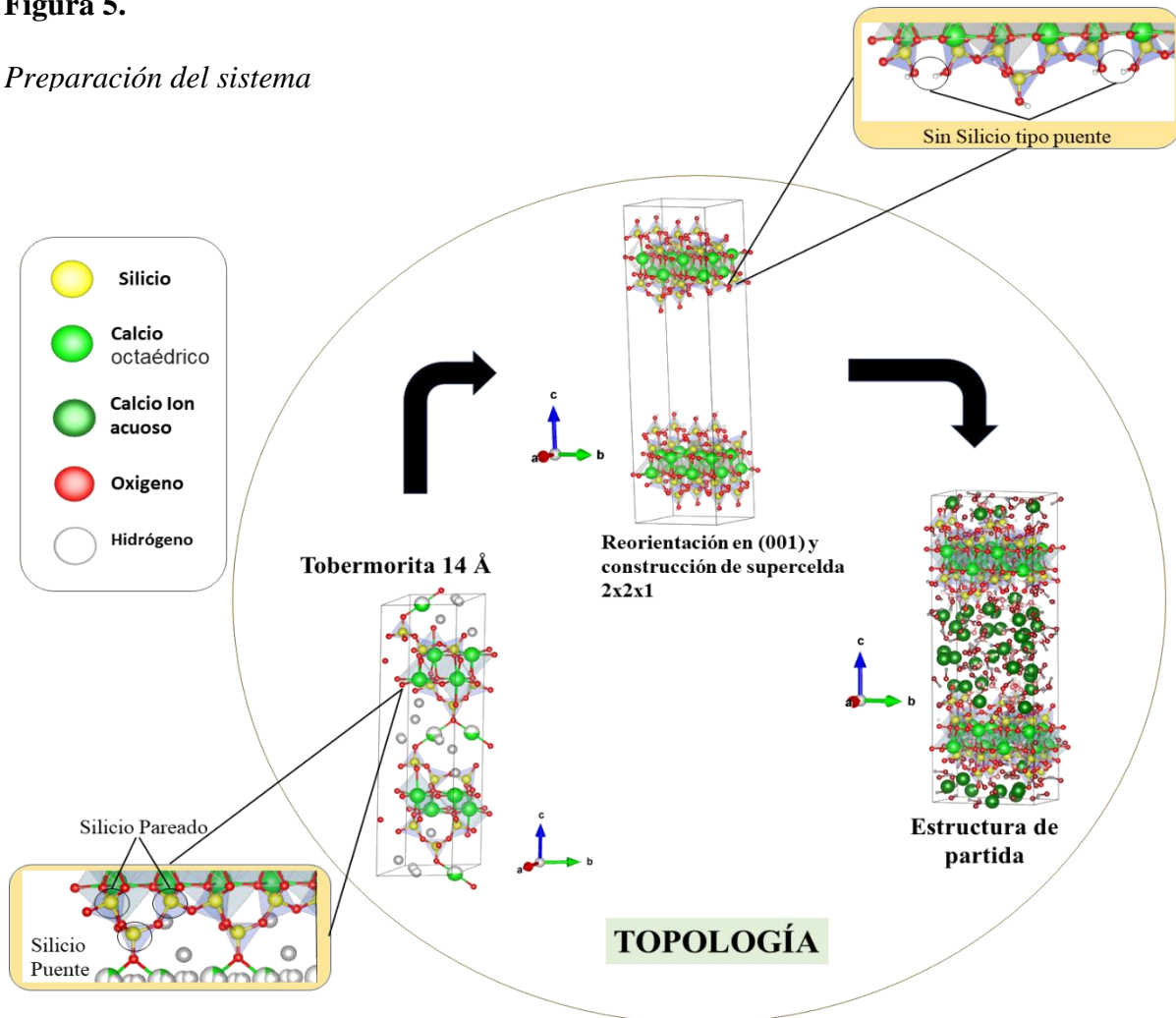
Átomos	Cantidad
Calcio octaédrico (CAO)	32
Silicio tetraédrico (ST)	45
Oxígeno puente (OB)	44
Oxígeno puente con sustitución(OBOS)	61
Oxígeno hidroxilo (OH)	33

**Tabla 2.**

*Especies químicas presentes en la interlámina para los distintos modelos de gel C-S-H.*

Especie química	Relaciones C/S				
	1.2	1.4	1.6	1.8	2.0
Hidroxilos	89	123	157	191	225
Calcio (II)	22	31	40	49	58
Aguas	Relaciones W/S				
	1.3	1.5	1.7	1.9	2.1

Para agregar la información de enlaces y ángulos de los modelos, se desarrolló un nuevo script que permite identificar los enlaces y ángulos y reescribir el archivo .dat.

**Figura 5.***Preparación del sistema*

### 4.3 Campo de fuerza

Con el fin de evaluar el comportamiento e interacciones a nivel atómico entre las especies acuosas, tales como hidróxido de calcio, moléculas de agua e hidróxido de hierro (III), y las cadenas tipo Dreierketten en los modelos del gel C-S-H, fue empleado el campo de fuerza CLAYFF (Cygan et al., 2004). Los parámetros no enlazantes y enlazantes empleados por el campo de fuerza son mostrados en Tabla 3 y Tabla 4 respectivamente.

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

<b>Especie</b>	<b>Carga (e-)</b>	<b>Do (Kcal/mol)</b>	<b>Ro (Å)</b>
Hidrógeno de agua (Hw)	0,41		
Hidrógeno de hidroxilo (Ho)	0,425		
Oxígeno de agua (Ow)	-0,82	0,1554	3,5532
Oxígeno de hidroxilo (Oh)	-0,95	0,1554	3,5532
Oxígeno puente (OB)	-1,05	0,1554	3,5532
Oxígeno puente con sustitución octaédrica (OBOS)	-1,1808	0,1554	3,5532
Silicio (Si)	2,1	$1,8405 \times 10^{-6}$	3,7064
Calcio Octaédrico (CaO)	1,36	$5,0298 \times 10^{-6}$	6,2484
Ion de calcio (CaW)	2	0,047	3,2237
Ion de Hierro (III)	3	$1,3571 \times 10^{-6}$	1,386

**Tabla 4.***Parámetros enlazantes para el campo de fuerza ClayFF Enlace y ángulo respectivamente*

<b>Especie i</b>	<b>Especie j</b>	<b>k1 (kcal/mol Å<sup>2</sup>)</b>	<b>ro (Å)</b>
Ow	Hw	554,1349	1
Oh	Ho	554,1349	1

<b>Especie i</b>	<b>Especie j</b>	<b>Especie k</b>	<b>k2 (kcal/mol rad<sup>2</sup>)</b>	<b>θo (deg)</b>
Hw	Ow	Hw	45,7696	109,47

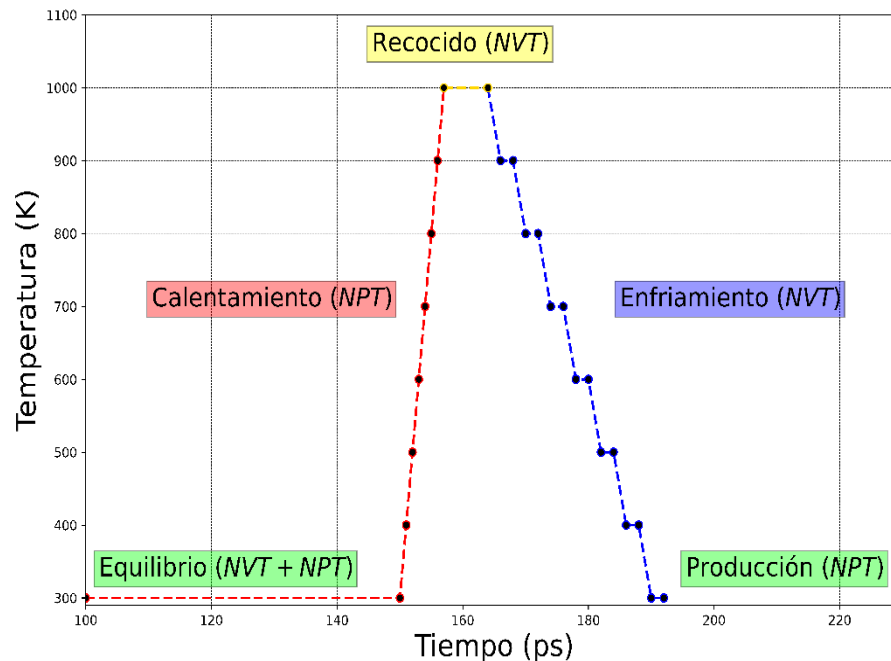
#### 4.3.1 Detalles de simulación

Ahora bien, para reorganizar la estructura de la Tobermorita, se ha realizado un recocido simulado (Simulated Annealing) implementando técnicas de simulación por Dinámica molecular usando el software LAMMPS (Munday & Chung, 2013), para ello se empleó pasos de tiempo de 0.5 fs,

Cutoff de  $10 \text{ \AA}$ , el método de PPPM (Particle Particle Particle Mesh) para la corrección del cálculo de energía potencial con una precisión de  $1 \times 10^{-4}$  y el método de gradiente conjugado para la minimización de energía del sistema. Inicialmente, la temperatura se elevó a  $1000 \text{ K}$  durante  $7 \text{ [ps]}$  bajo un ensamble NPT y se dejó calentar a dicha temperatura durante  $7 \text{ [ps]}$  empleando un ensamble NVT, posteriormente se reduce gradualmente la temperatura en escalas de  $100 \text{ K}$  usando un ensamble NVT durante  $28 \text{ [ps]}$ . Luego de esta etapa, se dejó que el sistema se equilibrara por  $3.5 \text{ [ns]}$  bajo una combinación de ensambles NVT+NPT, etapa de producción, obteniendo la estructura final de los modelos de gel C-S-H (Figura 6) (Chowdhury et al., 2016; Fogarty et al., 2010; Fu et al., 2018; Huff et al., 1999; H. Wu et al., 2016).

**Figura 6.**

*Etapas de recocido simulado*



Este proceso conduce a un reordenamiento los átomos de Silicio y Calcio octaédrico, además de contribuir a la formación de poros de hidróxido de calcio y agua en la estructura.

#### **4.4 Validación del modelo**

Una vez establecido los modelos del gel C-S-H, de estructura amorfa, se validaron comparando los valores de densidad y módulos de elasticidad calculados con los datos reportados por (D. Hou, 2020).

Las propiedades mecánicas de estas estructuras se calcularon mediante una simulación en la que se deformó la estructura en dirección de cada uno de los componentes del tensor de presión, obteniendo de esta manera los cambios del tensor y procesándolos para obtener la matriz de elasticidad que a su vez permite obtener el Módulo de Bulk, Módulo de Shear, Módulo de Young y relación de Poisson.

#### **4.5 Construcción de modelo de gel C-S-H + Hidróxido de hierro (III)**

La incorporación de hidróxido de hierro (III) se realizó después agregar los hidróxidos de calcio y aguas necesarias para establecer las relaciones Ca/Si y W/S. Se emplearon los modelos del gel con relaciones Ca/Si 1.6 y 1.8, y W/Si 1.3, 1.5, 1.7, 1.9 y 2.1, a los cuales se les incorporaron en su estructura 4, 8 y 16 iones de  $\text{Fe}^{3+}$  por celda unidad, en conjunto con sus contraiones hidroxilos. Se construyeron un total de 30 modelos, los cuales se sometieron a un recocido simulado bajo las condiciones ya discutidas, este proceso condujo a la formación de canales en la estructura.

Finalmente se calcularon nuevamente los módulos de elasticidad con el fin determinar el efecto que tienen los iones de hierro en la estructura del C-S-H y cómo modifican los indicadores de resistividad.

#### **4.6 Cálculo de coeficientes de difusividad para el agua**

Con el fin de caracterizar la propiedad hidrofílica o hidrofóbica de las estructuras de C-S-H, sin átomos de hierro y una vez se han incorporado, se realizó el cálculo del coeficiente de difusión para moléculas de agua que fueron incorporadas en los poros formados en el gel. Para ello, inicialmente se realizó el cálculo de espacio vacío empleando el método Alpha Shape, para determinar la máxima cantidad de moléculas de agua que podían incorporarse. Se evaluaron 18 modelos en donde la cantidad de moléculas de agua añadidas fueron de 324, constante en todos los sistemas.

Cada sistema se sometió a una simulación de 7 ns bajo un ensamble NVT. Los valores de difusión fueron determinados a partir de la pendiente de la regresión lineal realizada para la evolución temporal del MSD. Además de ello se determinó la variación del coeficiente de difusión con respecto a la distancia en el eje z.

#### **4.7 Perfiles de esfuerzo deformación**

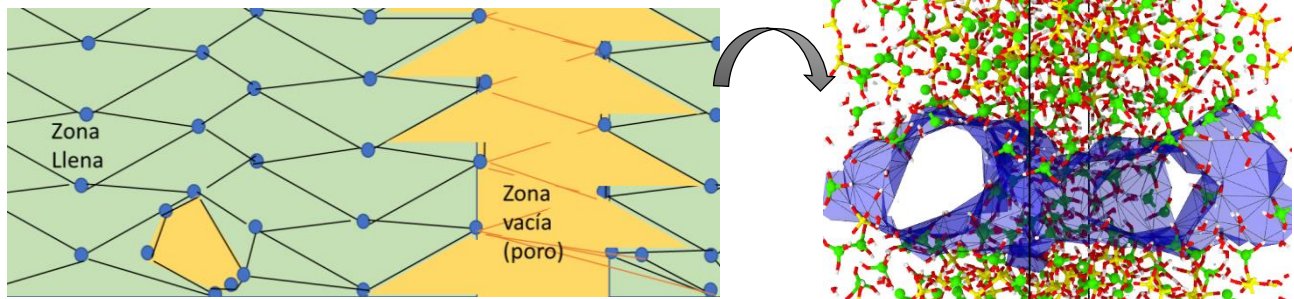
Al aplicar de forma individual ratios de deformación constante a lo largo de direcciones x, y, z de la caja de simulación, es decir, aplicar deformación en una sola dirección mientras las otras direcciones se mantienen en cero la presión, bajo un ensamble NPT son calculadas las variaciones en las longitudes de la caja relacionándolas con las componentes tensoriales en cada dirección, con ello se calcularon los perfiles de deformación.

#### 4.8 Implementación del algoritmo Alpha Shapes

Para el cálculo de los espacios vacíos, poros, en los modelos de gel C-S-H se utilizó el algoritmo de alpha shape disponible en el software OVITO. Como se mencionó, dicho algoritmo se fundamenta en el método de mosaico de Delaunay, el cual divide el espacio en mosaicos poliédricos simples que son clasificados como regiones llenas o vacías, esto es asignado empleando una esfera de testeo con radio  $R_a$ , en dónde el espacio vacío será la unión de todas las ubicaciones en el espacio dónde una esfera de testeo puede ubicarse sin superponerse con algún átomo, luego de ello es construido una malla de la superficie cerrada que contiene todas las caras triangulares del mosaico de Delaunay en 3D. El enmallado permite cuantificar el volumen lleno y volumen vacío, con esto último fue posible analizar la porosidad para cada una de las estructuras modelo (Figura 7).

#### Figura 7.

*Estructura periódica con regiones vacías y llenas en 2D y 3D*



## 5. Análisis de resultados

La complejidad estructural que presenta el gel C-S-H asociada a la variabilidad morfológica y en composición química, que dependen en gran medida al contenido de agua en la estructura, así como el contenido de Calcio, esto ha requerido del uso de modelos teóricos para su tratamiento, lo que ha contribuido enormemente en el campo de investigación experimental para la interpretación de resultados obtenidos por técnicas como DRX y RMN, ayudando a una mayor comprensión y deducción de información no asequible de manera experimental.

A continuación, son presentados los resultados obtenidos en la etapa de validación de modelos construidos de gel C-S-H, con relaciones C/S 1.2, 1.4, 1.6, 1.8 y 2.0 cada una bajo relaciones W/S 1.3, 1.5, 1.7, 1.9 y 2.1. Para ello se hizo uso de dinámica molecular y el campo de fuerza CLAYFF. Ahora bien, la previa construcción de modelos de gel se realizó empleando la estructura del mineral análogo Tobermorita 14 Å, al cual se le realizaron modificaciones estructurales considerando parámetros experimentales obtenidos por RMN y DRX.

### 5.1 Recocido simulado

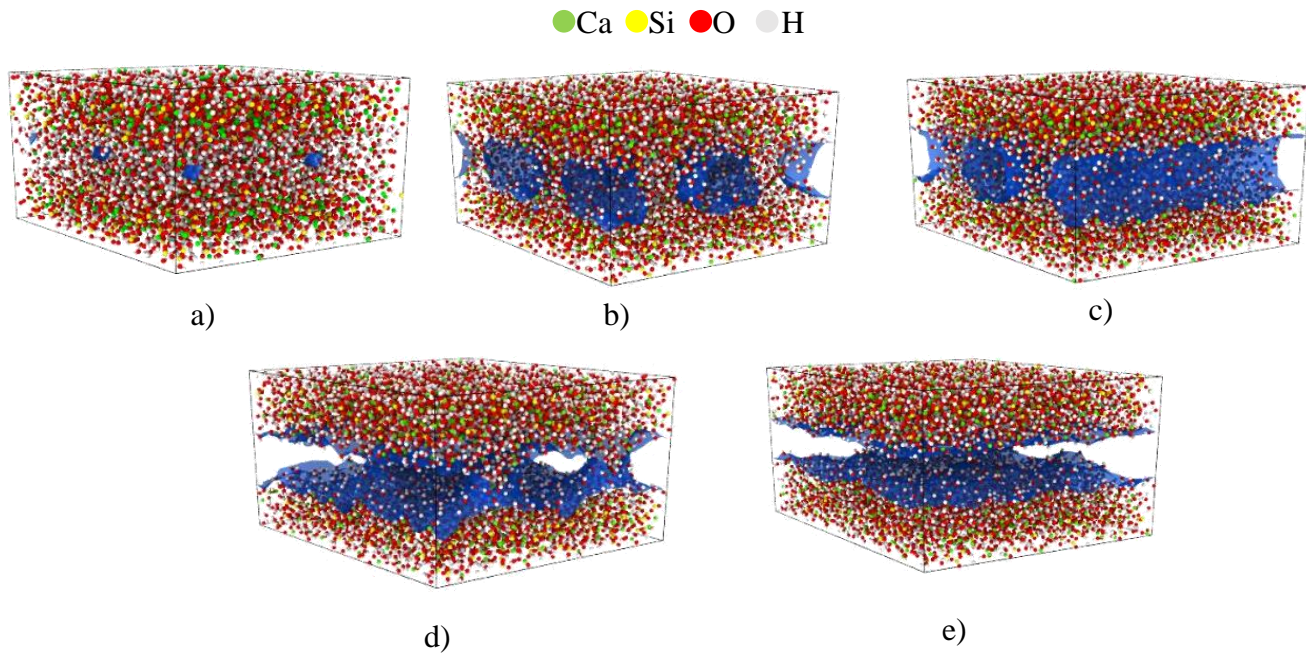
La composición química y morfología variable del gel C-S-H, hace que su descripción estructural a nivel molecular sea compleja, por lo cual se recurre a la construcción de modelos que permitan un mayor acercamiento y comprensión de la estructura y formación de poros interlaminares. Ahora bien, la construcción de los modelos de gel C-S-H se hizo tomando el mineral análogo Tobermorita 14 Å, al cual se le incorpora hidróxido de calcio, siguiendo el modelo propuesto por Richardson-Groves, con el fin de obtener relaciones C/S de 1.2, 1.4, 1.6, 1.8 y 2.0 y relaciones W/S de 1.3, 1.5, 1.7, 1.9 y 2.1. Sin embargo, la estructura obtenida es lejana a la morfología de la estructura

real del gel, de modo que se incorporó a la construcción del modelo el método de recocido simulado, con el fin de reorganizar el sistema sin perder su estructura laminar, tal como se reportan en los datos de DRX. Adicionalmente, las láminas complejas constituidas por silicio tetraédrico y calcio octaédrico fueron optimizadas. La metodología del recocido simulado aplicado a la construcción de dichos modelos, también permitió la formación de poros interlaminares, característico de la morfología del gel.

En la Figura 8 puede apreciarse la variación en la morfología del poro y como su formación se encuentra influenciada en gran medida al contenido de agua y variación de la relación C/S, especies químicas que le dan forma a los poros. Además de ello, dentro de las etapas del método de recocido simulado, la etapa de enfriamiento escalonado es clave para el reordenamiento de las especies químicas dando lugar a una mejor disposición espacial, evitar perder el carácter laminar característico del material, así como dar lugar a la adecuada formación de poros interlaminares. Las láminas complejas son reordenadas, mejorando su disposición espacial sin perder el carácter laminar característico.

**Figura 8.**

Modelos de gel C-S-H luego del recocido simulado para la relación W/S 1.3 y C/S: a) C/S 1.2, b) C/S 1.4, c) C/S 1.6, d) C/S 1.8, e) C/S 2.0.

**5.1.1 Validación del modelo**

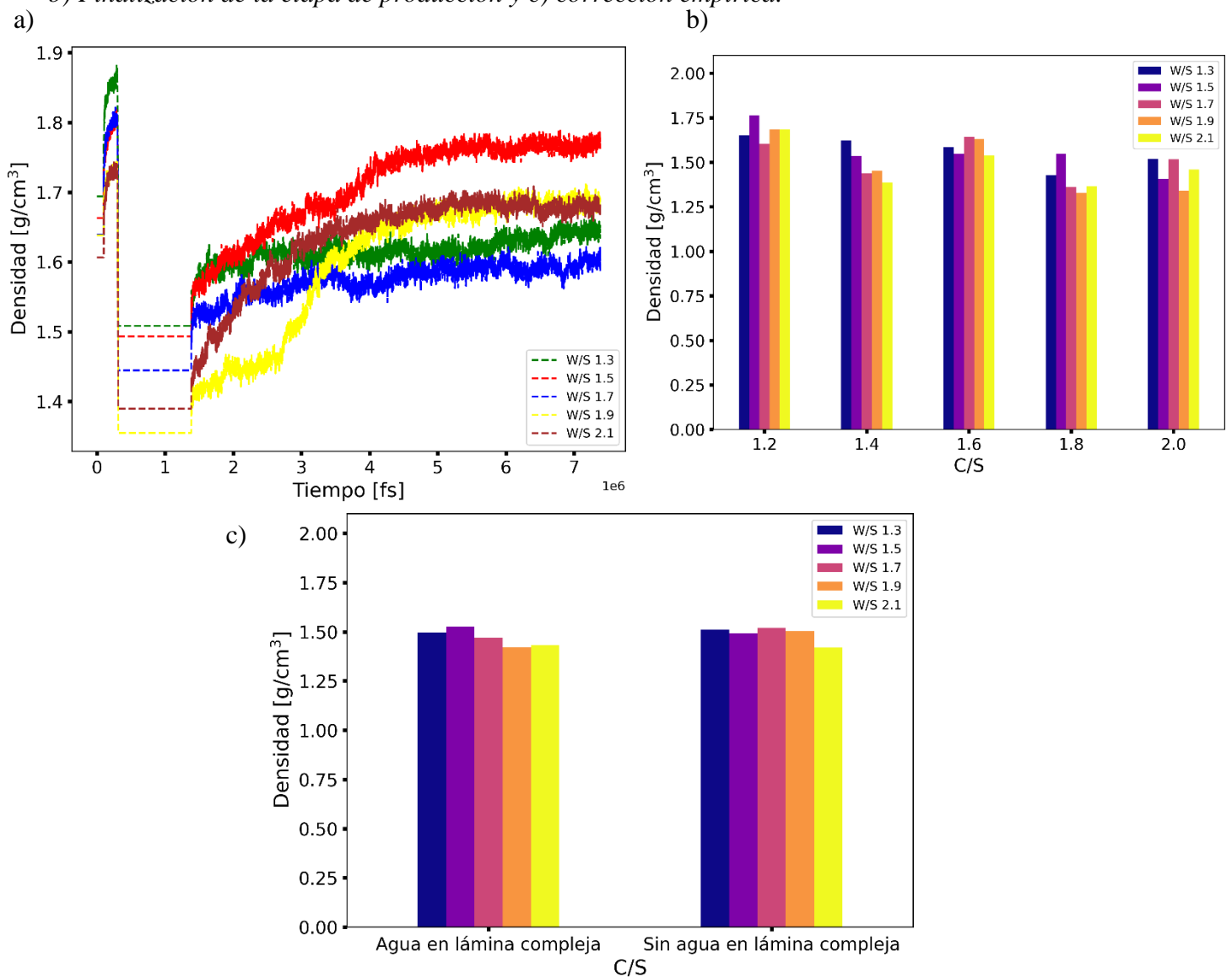
Ahora bien, el proceso de construcción de los modelos es seguido de una etapa que corresponde a la validación de los mismos, donde son comparadas las propiedades calculadas con las reportadas en la literatura (D. Hou, 2020).

Una propiedad comúnmente reportada y que contribuye con la validación de los modelos construidos es el valor de densidad para el gel C-S-H, para ello se calculó la densidad en cada etapa de la simulación, estableciendo así perfiles característicos de densidad para los modelos evaluados. Inicialmente se evidencia un aumento del valor de densidad en la etapa de equilibrio e inicio del recocido simulado (etapa de calentamiento), luego de ello se observa un descenso en la

densidad asociado a la etapa de enfriamiento, para finalmente alcanzar un valor estable en la etapa de producción. Se observa además un aumento del valor de densidad a medida que la cantidad de agua (W/S) disminuye, característica reportada (D. Hou, 2020) para el grado de hidratación en el gel (Figura 9).

**Figura 9.**

Valores de la densidad a) durante la simulación para para todas las relaciones W/S y la relación C/S 1.2  
 b) Finalización de la etapa de producción y c) corrección empírica.



Por otro lado, los modelos que no poseen moléculas de agua incorporadas en las láminas complejas, la tendencia se mantiene, lo que corrobora que el valor de densidad no está influenciado por la incorporación de moléculas en la lámina compleja, Anexo.

Ahora bien, en la Figura 9 y Anexo son presentados los valores de densidad obtenidos al finalizar la etapa de producción para los modelos con presencia y ausencia de agua en la lámina compleja respectivamente. Es posible establecer una tendencia de reducción entre el valor de densidad y la relación C/S, debido a que un aumento del contenido de calcio conlleva un aumento en la cantidad de especies ( $\text{OH}^-$ ) favoreciendo el aumento en el volumen de la celda. Finalmente, para validar los modelos construidos es necesario comparar los valores calculados densidad con los valores reportados, para ello fue necesario aplicar una corrección empírica asociada la composición química, donde cada relación C/S evaluada le corresponde un valor de peso en la composición total del gel, para ello se hizo uso de los valores reportados por Richardson (Ian G Richardson, 1999). Esta corrección es mostrada en la Figura 9 c, donde se observa un rango de densidad entre  $1.419 \text{ g/cm}^3$  a  $1.5269 \text{ g/cm}^3$  para los modelos evaluados, cuyos valores presentan un error entre 4% a 11% con respecto al valor reportado ( $1.6 \text{ g/cm}^3$  a  $2.1 \text{ g/cm}^3$ ) en literatura para gel C-S-H de baja densidad (D. Hou, 2020). Finalmente, la corrección empírica permite establecer que la presencia de moléculas de agua en la lámina compleja no influye en el rango de densidad del material

### 5.1.1.1 Estructura molecular del gel C-S-H

Establecer un modelo adecuado que represente la estructura del gel con alto grado de aproximación a la estructura real, debe considerar resultados y evidencias reportadas de estudios experimentales, en donde el ambiente químico y estructura local de los átomos que componen estos modelos, se ajusten a principios básicos físicos y químicos de los cuales se fundamentan los datos reportados. Para ello se calcularon perfiles de distribución radial (RDF) y perfiles de distribución angular (ADF), que permitieron realizar un estudio específico sobre conectividad y coordinación de los átomos que constituyen el sistema, determinando así el ambiente químico, así como su estructura local.

Ahora bien, para realizar el cálculo de función de distribución radial RDF, se describe inicialmente un ensamble de  $N$  átomos dentro de una circunferencia de radio  $r$ , en cuyo centro se encuentra el tipo de átomo a evaluar, posterior a ello, se calcula la distancia  $r_{ij}$  entre el átomo central y cada  $N-1$  átomos que se encuentra en el interior de la circunferencia. Finalmente, estas distancias son agrupadas y organizadas en forma de histograma, considerando a  $g(r)$  como la probabilidad de distribución de los  $N-1$  átomos alrededor del átomo central a una distancia ( $r$ ). De manera análoga, es realizado el cálculo del ADF, donde se determina el ángulo descrito por el átomo central y dos átomos vecinos.

#### 5.1.1.1.1 Estructura local de átomos de Ca

Inicialmente, se determinó el efecto de la temperatura sobre las distancias de interacción del calcio, en la Figura 10, donde se observan picos asociados a las distancias de interacción de mayor probabilidad para Ca-Ca de 3.66 Å y 6.26 Å, al comparar dichas distancias con las observadas en la Tobermorita 14 Å (3.53 Å Anexo) se evidencia un ligero aumento como consecuencia de los

ambientes químicos distintos que presentan los átomos de calcio, debido a la presencia aleatoria de  $\text{SiO}_2$ , dichos picos son observadas a lo largo de toda la simulación.

Así mismo, se presentan dos distancias de mayor probabilidad para Ca-OBOS en 2.44 Å y 4.44 Å, siendo el primer pico la de mayor probabilidad y está asociada a la coordinación octaédrica característica del calcio. Al comparar dichos valores con los de la Tobermorita (2.26 Å y 4.51 Å), la ligera variación es asociada al cambio del ambiente químico del cristal al gel. Sin embargo, esta variación no es significativa, lo que implica que la coordinación del calcio durante el tiempo de simulación se mantiene. Para las distancias Ca-St se obtiene una distancia de mayor probabilidad en 3.64 Å, además de ello, en este perfil de distribución se observan picos con probabilidad baja que corresponden a la variación del ambiente químico influenciado por la eliminación de silicios tipo puente en la construcción de modelos, en dónde, los oxígenos puente OB desapareados varían a oxígenos tipo hidroxilo OH.

Estos perfiles de distribución radial confirman que el método de recocido simulado aplicado para la construcción de los modelos, contribuye a la reorganización del sistema sin perder la estructura laminar y el ambiente químico local de los átomos de la estructura base. Además de ello, se observa la pérdida parcial de cristalinidad del sistema durante la etapa de calentamiento, con la disminución de la intensidad de los picos, seguido de su reorganización en la etapa de enfriamiento y equilibrio.

Para determinar el efecto de la cantidad de agua sobre el ambiente local de los átomos de calcio que constituyen la lámina compleja, se calculó la distribución radial RDF para las interacciones previamente comentadas, evaluando diferentes relaciones W/S. Tal como se muestra en la Tabla 5 y en las figuras del Anexo, se establece que la cantidad de agua en el gel C-S-H no influye en el

ambiente químico y la estructura local de los átomos de calcio. Así mismo, se analizó el efecto de la no inclusión de moléculas de agua sobre el ambiente químico y la estructura local de los átomos de calcio, tal cómo se presenta en la Tabla 5. En dónde, comparando las distancias de interacción Ca-Ca con las calculadas para los modelos con presencia de moléculas de agua en la lámina compleja, se evidencia una reducción de 0.2 Å y 1.57 Å. Igualmente, las interacciones Ca-OBOS presentan una diferencia de 0.16. Finalmente, para las distancias de interacción entre Ca-St difieren en 0.04 Å y 0.12 Å. De los anteriores resultados se infiere que la estructura local para los átomos de calcio no se ve influenciada por la inclusión de moléculas de agua en la lámina compleja.

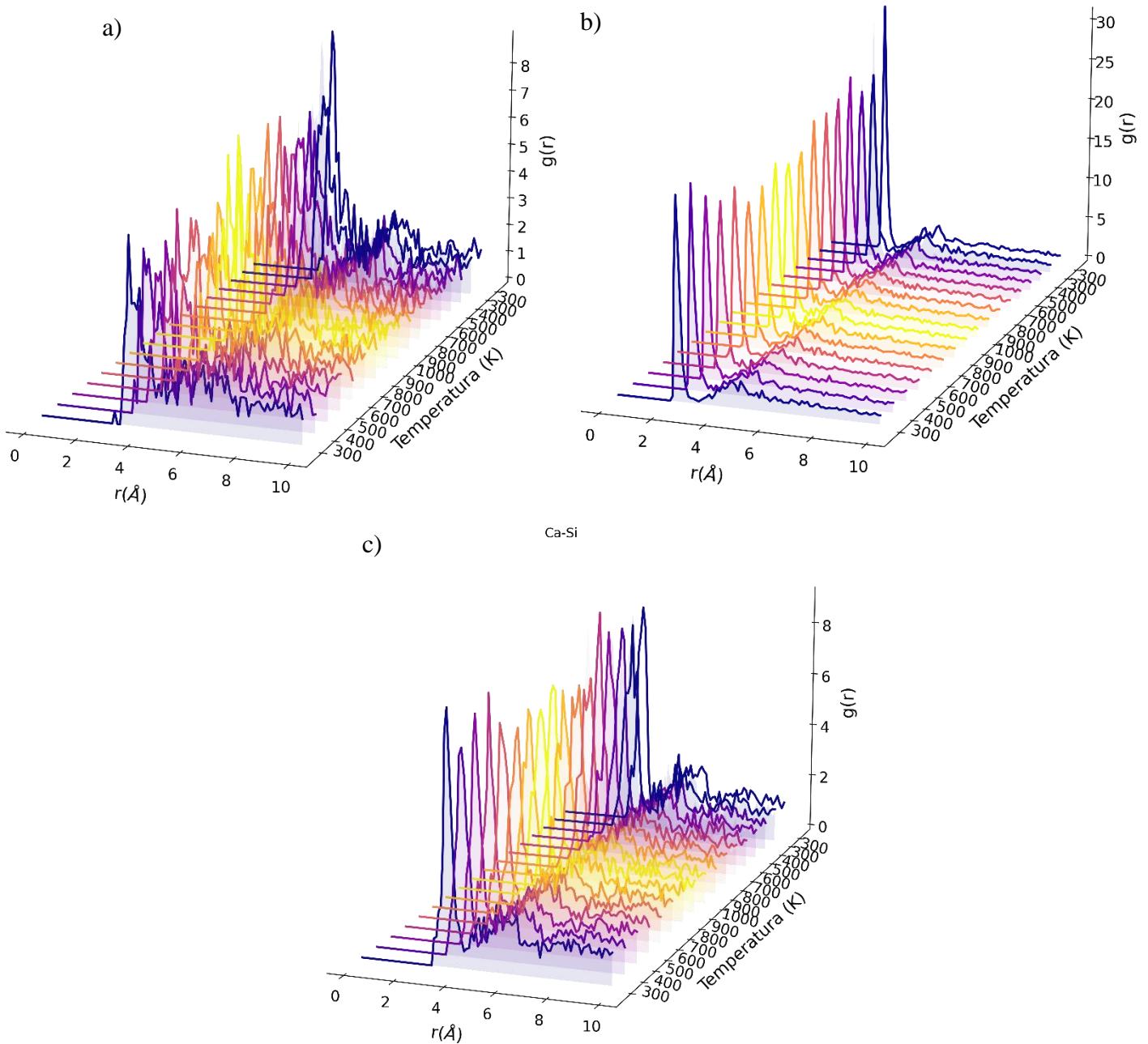
**Tabla 5.**

*Distancias de interacción para el Calcio.*

Interacción	Distancia calculada modelos con agua en lámina compleja [Å]	Distancia calculada modelos sin agua en lámina compleja [Å]	Distancia Tobermorita 14 Å [Å]
<b>Ca-Ca</b>	3.66 Å y 6.26 Å	3.36 Å y 4.14 Å	3.53 Å
<b>Ca-OBOS</b>	2.44 Å y 4.44 Å	2.28 Å y 4.59 Å	2.26 Å y 4.51 Å
<b>Ca-ST</b>	3.64 Å y 5.86 Å	3.46 Å y 5.93 Å	

**Figura 10.**

Perfiles de distribución radial para cada una de las temperaturas del recocido simulado para la relación C/S 1.1 y W/S 1.3, a) Ca-Ca, b) Ca-Obos y c) Ca-Si.



Igualmente, se evaluó la distribución angular, donde se analiza la posible variación del ángulo entre calcio, átomo central, con respecto al tiempo de simulación, cantidad de moléculas de agua y variación en las relaciones C/S. Dicho estudio se realizó para obtener información acerca de la estructura local de los átomos de calcio, así como confirmar su geometría de coordinación.

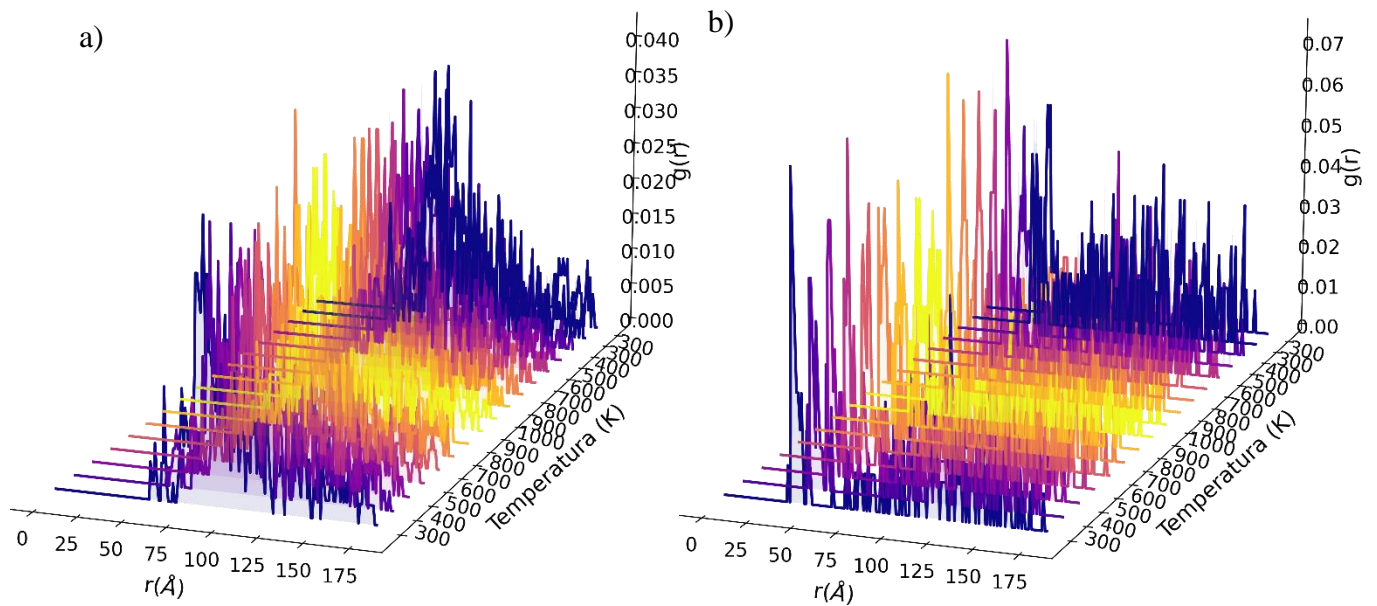
Ahora bien, en la Figura 11 se observan picos asociadas a los ángulos más probables entre los átomos OBOS-Ca-OBOS, presentando picos de  $58.3^\circ$ ,  $87.5^\circ$ , y  $157^\circ$ , al comparar dichos valores con los ángulos presentes en la Tobermorita ( $60.2^\circ$ ,  $73.03^\circ$  y picos pequeños en  $150.6^\circ$  y  $173.1^\circ$ , Anexo) que corresponden a un arreglo octaédrico tapado Ca-OBOS ordenado, se evidencia diferencias en los ángulos internos de dicha geometría, atribuido fundamentalmente a los ambientes químicos distintos experimentados por los átomos de calcio, debido a la presencia aleatoria de  $\text{SiO}_2$ .

Es de notar el efecto de la rampa de temperatura del recocido simulado sobre la distorsión de ciertos ángulos internos de la geometría octaédrica, debido al cambio de la posición de equilibrio generada por el aumento de temperatura, en los perfiles de distribución angular esto es observado por la disminución de intensidad en los ángulos más probables. Sin embargo, con el descenso de temperatura los átomos regresan a su posición de equilibrio, retomando la geometría característica.

Al evaluar la presencia de moléculas de agua en la lámina compleja, con el fin de determinar la influencia de la cantidad de agua sobre la estructura local, especialmente la variación en la geometría octaédrica del Calcio, se confirma lo determinado mediante los perfiles de distribución radial, el ambiente químico y la estructura local de los átomos de calcio son independientes de la cantidad de agua en el sistema, así como de la presencia de moléculas de agua en la lámina compleja, tal como se muestra en la Tabla 6 y Anexo

**Figura 11.**

*Perfiles de distribución angular para cada una de las temperaturas del recocido simulado para la relación C/S 1.2 y W/S 1.3, a) Obos-Ca-Obos, b) Ob-Ca-Ob.*



**Tabla 6.**

*Ángulos formados por interacciones del Calcio.*

Interacción	Ángulo calculado modelos con agua en lámina compleja	Ángulo calculado modelos sin agua en lámina compleja	Ángulo Tobermorita 14 Å
<b>OBOS-Ca-OBOS</b>	58.3°, 87.53° y 157°	58.3°, 87.53° y 157°	60.2°, 73.03°, 150.6° y 173.1°

### *5.1.1.1.2 Estructura local de átomos de Si*

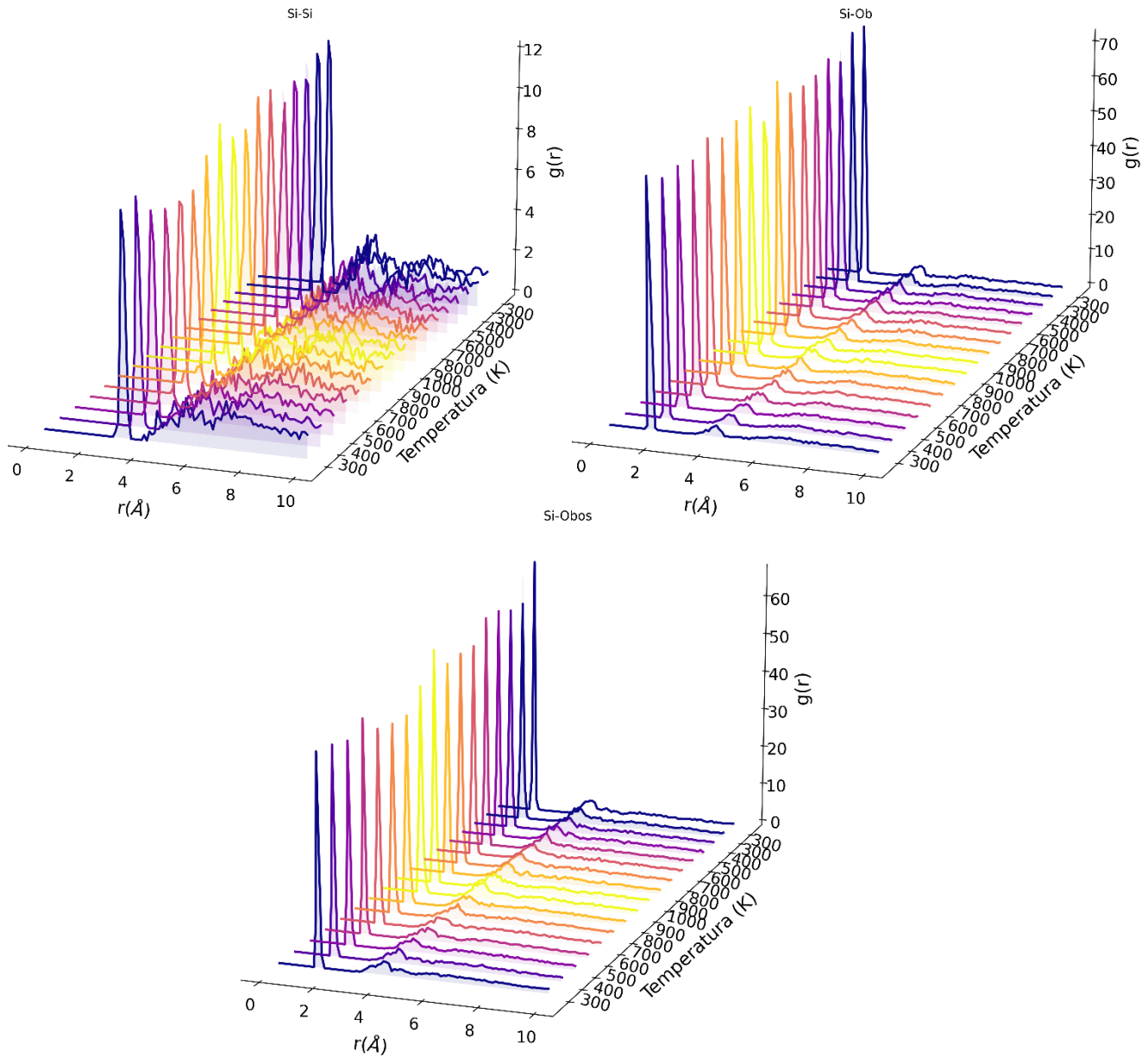
Un punto clave en la validación de los modelos construidos para el gel C-S-H es determinar la estructura local y el ambiente químico para los átomos de silicio, siendo las cadenas de silicato las que se modificaron con el fin de que fuesen consistentes con los datos reportados por RMN y DRX. Para ello, inicialmente se evaluó el cambio en la distancia promedio con respecto a la temperatura, en la Figura 12 se observan picos asociados a la interacción Si-Si en valores iguales a 3.13 Å, 5.6 Å y 7.7 Å, que comparadas con las distancias para la interacción Si-Si en la Tobermorita (3.09 Å, 4.06 Å, 5.61 Å y 7.64 Å, Anexo) es evidente la pérdida del pico en 4.06 Å, además de la ligera diferencia entre distancias de interacción, las cuales son debidas a la remoción aleatoria de silicios puente para la construcción de los modelos de gel y la variación del ambiente químico que esto conlleva. Sin embargo, las distancias de interacción Si-Si presentes en los modelos de gel C-S-H, no son afectadas por la incorporación del recocido simulado en la preparación de los modelos, así como es de notar que las distancias no varían durante el tiempo de simulación, pero su intensidad está influenciada por el reordenamiento que toman los átomos de silicio en la etapa de aumento de temperatura en el recocido simulado. Igualmente, se evaluaron las interacciones Si-OB y Si-OBOS, siendo las distancias para las interacciones de 1.61 Å, 3.92 Å y 1.61 Å, 3.92 Å respectivamente, que al compararlas con las distancias de interacción presentes en la Tobermorita (1.60 Å, 3.84 Å y Si-Obos 1.60 Å, 3.87 Å, Anexo) se observa una diferencia casi nula, lo que conlleva a establecer que el campo de fuerza ClayFF genera una distancia de enlace Si-O en el gel

C-S-H cercana a la reportada en la literatura de  $1.61 \text{ \AA}$  (D. Hou, 2020). Además de ello, se evidencia la pérdida de picos superiores de  $5 \text{ \AA}$  en los modelos de gel C-S-H, que en la Tobermorita son evidentes, esta pérdida se encuentra asociada a las vacancias de las cadenas tipo Dreierketten presentes en el gel, debidas a la remoción de silicios puente. Finalmente, las distancias de enlace Si-O en el gel C-S-H no son influenciadas por el cambio de temperatura, sin embargo, las intensidades son reducidas en la etapa de calentamiento, dónde es notorio el reordenamiento que toman los átomos de silicio al alejarse de la posición de equilibrio.

Ahora bien, al igual que para los átomos de calcio, se estudió la influencia de: las cantidades de agua, así como la presencia de moléculas de agua en la lámina compleja sobre las distancias de interacción para el silicio. Los modelos evaluados presentan poca influencia en las distancias de interacción Si-Si por la cantidad de agua en el sistema, tal como se evidencia en Anexo y la Tabla 7. De igual manera, al evaluar el efecto de la cantidad de agua sobre las distancias de interacción para Si-OB, Si-OBOS y Si-OH, se hace evidente la independencia entre la cantidad de agua y el ambiente químico de los átomos de silicio. Así mismo, se analizó el efecto de la no inclusión de moléculas de agua sobre el ambiente químico y la estructura local de los átomos de silicio (Anexo y Tabla 7). En dónde, las distancias para las interacciones Si-Si, Si-OB, Si-OBOS, y Si-OH no varían con la ausencia de moléculas de agua en la lámina compleja, resultado que confirma la independencia de la estructura local de los átomos de silicio con respecto a la cantidad de agua en los modelos. Los perfiles de distribución radial permitieron validar la consistencia de los modelos con los datos reportados para el gel C-S-H.

**Figura 12.**

Perfiles de distribución radial para cada una de las temperaturas del recocido simulado para la relación C/S 1.1 y W/S 1.3, a) Si-Si, b) Si-Ob y c) Si-Obos.



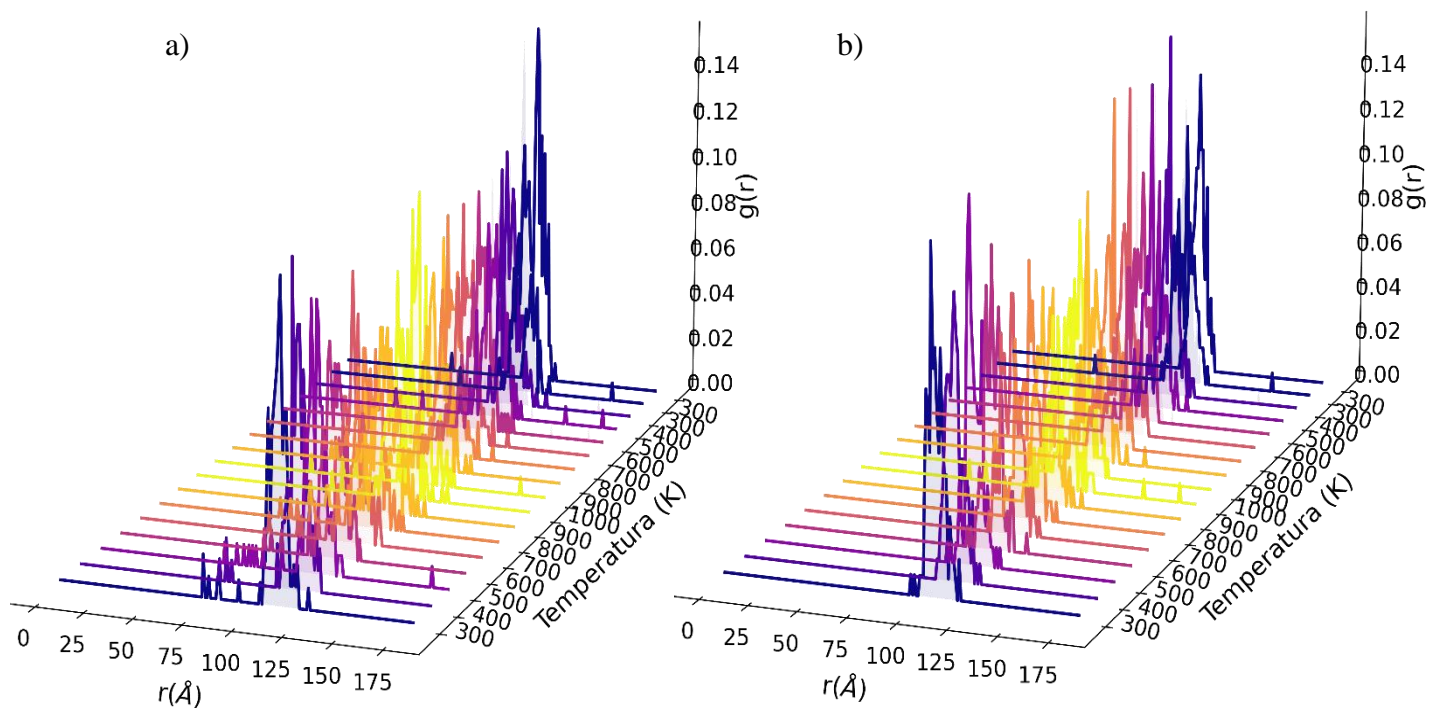
**Tabla 7.***Distancias de interacción para Silicio.*

<b>Interacción</b>	<b>Distancia calculada modelos con agua en lámina compleja [Å]</b>	<b>Distancia calculada modelos sin agua en lámina compleja [Å]</b>	<b>Distancia Tobermorita 14 Å [Å]</b>
<b>Si-Si</b>	3.13 Å, 5.6 Å y 7.7 Å	3.36 Å y 4.14 Å	3.09 Å, 4.06 Å, 5.61 Å y 7.64 Å
<b>Si-OB</b>	1.61 Å, 3.92 Å	1.61 Å, 3.92 Å	1.60 Å, 3.84 Å
<b>Si-OBOS</b>	1.61 Å, 3.92 Å	1.61 Å, 3.92 Å	1.60 Å, 3.87 Å
<b>Si-OH</b>	1.61 Å, 4.066 Å	1.61 Å, 4.066 Å	1.61 Å, 4.013 Å

Por otro lado, se evaluó la influencia de los ángulos para interacciones específicas del silicio con respecto al tiempo de simulación, con el fin de confirmar la geometría de coordinación para los átomos de silicio. Ahora bien, en la Figura 13 se observan picos asociados a los ángulos más probables para los átomos OBOS-Si-OBOS y OB-Si-OB, se obtienen picos asociados a ángulos de  $110.61^\circ$  y de  $110.1^\circ$ , que comparados con los ángulos presentes en la distribución angular para la Tobermorita ( $109.71^\circ$  y de  $110.88^\circ$  Anexo y Tabla 8) no se observan altas diferencias, dichos valores son asociados a los ángulos internos de la geometría tetraédrica, característica en las cadenas de silicio. Así mismo, es de notar el efecto de la rampa de temperatura del recocido simulado sobre la distorsión de ciertos ángulos internos de la geometría tetraédrica, Figura 13, el aumento de temperatura genera un cambio en la posición de equilibrio, en los perfiles de distribución angular esto se evidencia por la disminución de intensidad de los picos asociadas a los ángulos para las interacciones. Sin embargo, en la etapa de descenso de temperatura del recocido simulado los átomos regresan a su posición de equilibrio, retomando la geometría característica, tal como se evidencian las intensidades de los picos de los ángulos.

**Figura 13.**

Perfiles de distribución angular para cada una de las temperaturas del recocido simulado para la relación C/S 1.2 y W/S 1.3, a) Obos-Si-Obos, b) Ob-Si-Ob.

**Tabla 8.**

Ángulos formados por interacciones del Silicio.

Interacción	Ángulo calculado-modelos con agua en lámina compleja	Ángulo calculado-modelos sin agua en lámina compleja	Ángulo Tobermorita 14 Å
OBOS-Si-OBOS	110.61°	110.61°	109.71°
OB-Si-OB	110.10°	110.10°	110.88°

Finalmente, al evaluar el efecto de la cantidad de agua, así como su presencia en la lámina compleja sobre los ángulos de interacción OB-Si-OB y OBOS-Si-OBOS (Anexo y Tabla 8), se confirma la independencia de la estructura local de los átomos de silicio con respecto a la cantidad de agua en los modelos.

#### ***5.1.1.1.3 Estructura local de átomos en la interlámina***

Ahora bien, con el fin de estudiar y analizar la influencia de las especies químicas incorporadas en la interlámina de los modelos, como lo son, hidróxido de calcio y moléculas de agua, se analizaron los perfiles de distribución radial para el ion de calcio (Caw) y sus interacciones con los átomos de oxígeno hidroxilo (O<sub>hw</sub>) y átomos de oxígeno que corresponden a las moléculas de agua (O<sub>w</sub>). Inicialmente se analizó la influencia del cambio de temperatura sobre la distribución radial, en la Figura 14 se evidencia distancias de mayor probabilidad en 2.93 Å y 5.13 Å, asociadas a la interacción del ion calcio (Caw) con oxígeno de moléculas de agua (O<sub>w</sub>) que se encuentran a distancias diferentes. En la Figura 14 b se presentan distancias de mayor probabilidad en 1.56 Å y 4.01 Å, asociadas a la interacción del ion calcio (Caw) con oxígeno hidroxilo (O<sub>hw</sub>) en la misma esfera de coordinación y de una esfera de coordinación distinta, respectivamente. Dichas distancias no se ven influenciadas por el cambio de temperatura, sin embargo, las intensidades son reducidas en la etapa de calentamiento, dónde es notorio el reordenamiento adoptado por los átomos de (Caw) de la interlámina, alejándose de la posición de equilibrio.

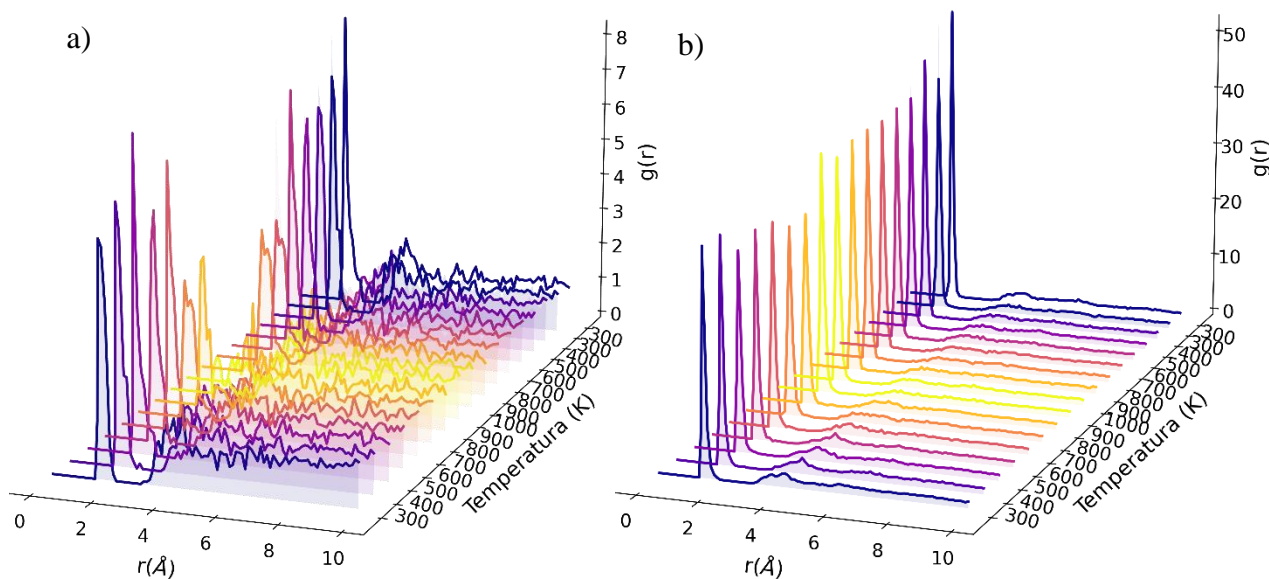
**Tabla 9.**

*Distancias de interacción para átomos de la lámina compleja.*

Interacción	Distancia calculada modelos con agua en lámina compleja [Å]	Distancia calculada modelos con agua en lámina compleja [Å]
<b>Caw-Ow</b>	2.93 Å y 5.13 Å	2.93 Å y 5.13 Å
<b>Caw-Ohw</b>	1.56 Å y 4.01 Å	1.56 Å y 4.01 Å
<b>Ow-Ca</b>	2.53 Å	2.53 Å
<b>Ow-Si</b>	3,6 Å	3,6 Å

**Figura 14.**

*Perfiles de distribución radial para cada una de las temperaturas del recocido simulado para la relación C/S 1.2 y W/S 1.3, a) Caw-Ow y b) Caw-Ohw.*



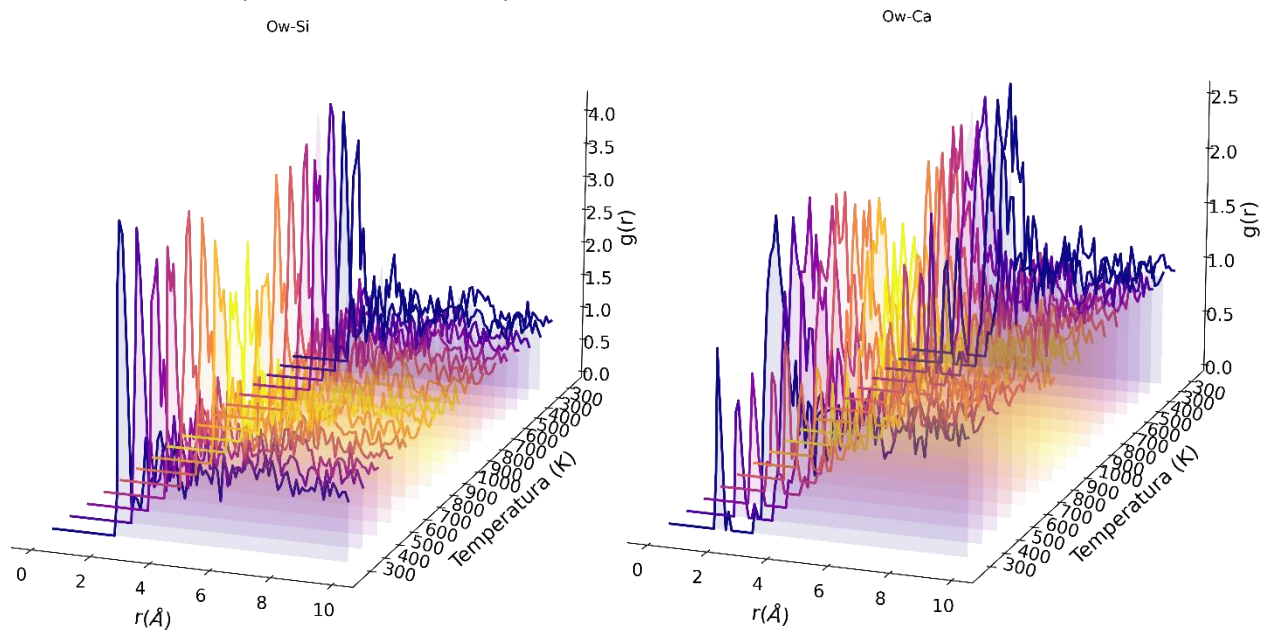
De igual manera, se evaluó la influencia de: la presencia de moléculas de agua en la lámina compleja, así como la variación de la cantidad de moléculas de agua incorporadas en la interlámina sobre las interacciones del ion de calcio (Caw) (Tabla 9), en donde se evidencia la independenc

del contenido de agua sobre estas interacciones. Así mismo, se analizó la influencia de la variación del contenido de hidróxido de calcio sobre los modelos de gel C-S-H sobre las interacciones del ion de calcio ( $C_{aw}$ ) con ( $O_{hw}$ ) y ( $O_w$ ), mostradas en el Anexo, evidenciando un comportamiento similar al variar el contenido de agua.

Así mismo, se estudió y analizó la influencia de las especies químicas incorporadas en la interlámina de los modelos, como lo son, hidróxido de calcio y moléculas de agua, para ello se analizaron los perfiles de distribución radial para el oxígeno tipo agua ( $O_w$ ) y sus interacciones con los átomos de Silicio tetraédrico y calcio octaédrico. Inicialmente se analizó la influencia del cambio de temperatura sobre la distribución radial (Figura 15), se evidencian distancias de mayor probabilidad en  $2.53 \text{ \AA}$  asociado para la interacción ( $O_w\text{-Ca}$ ), mientras que para la interacción ( $O_w\text{-Si}$ ) se presenta distancias de mayor probabilidad en  $3.6 \text{ \AA}$ . Dichas distancias no se ven influenciadas por el cambio de temperatura, sin embargo, las intensidades son reducidas en la etapa de calentamiento, donde es notoria la aleatoriedad que toman los átomos de ( $C_{aw}$ ) de la interlámina, alejándose de la posición de equilibrio.

**Figura 15.**

*Perfiles de distribución radial para cada una de las temperaturas del recocido simulado para la relación C/S 1.1 y W/S 1.3, a) Ow-Si y b) Ow-Ca.*



De igual manera, se estudió la variación de la cantidad de moléculas de agua incorporadas en la interlámina sobre las interacciones del oxígeno tipo agua (Ow), Tabla 9, se evidencia la poca influencia que posee la variación del contenido de agua sobre dichas interacciones. Así mismo, se analizó la variación del contenido de hidróxido de calcio sobre los modelos de gel C-S-H sobre las interacciones del oxígeno tipo agua Ow con Ca y Si (Anexo), exhibiendo un comportamiento similar al variar el contenido de agua.

#### ***5.1.1.1.4 Estructura del gel C-S-H***

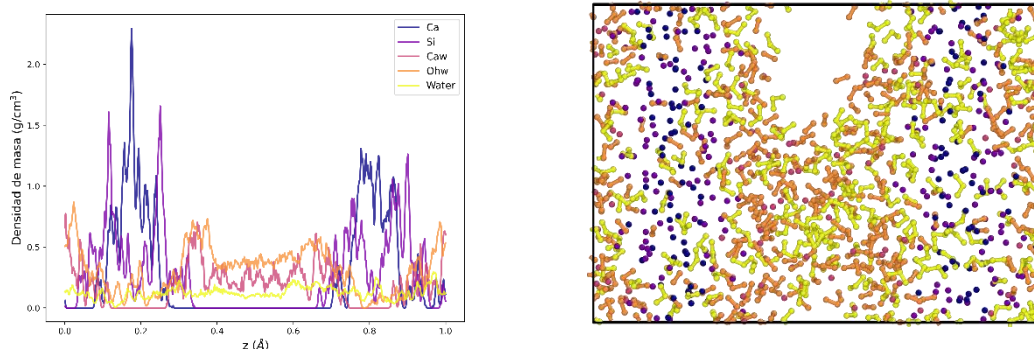
Ahora bien, un aspecto importante luego de aplicar la metodología del recocido simulado es analizar la distribución de los átomos que constituyen el modelo, de modo que para cada átomo se realizó un perfil de densidad de masa sobre el eje z, evaluando la distribución de los átomos de la lámina compleja: átomos de calcio octaédrico (Cao), Silicio tetraédrico (Si), así como para los átomos de la interlámina: ion calcio (Caw), iones hidroxilo (Ohw) y oxígenos de las moléculas de agua (Ow).

Inicialmente se estudiaron los perfiles de distribución de densidad con una relación de C/S específica y bajo diferentes relaciones W/S, de modo que, como se presenta en la Figura 16, en la relación C/S 1.2 y relación W/S 1.3 se aprecian picos de alta intensidad para el átomo Cao en los extremos de la distribución de densidad, como consecuencia de la incorporación del recocido simulado a la metodología, tal como se evidencia en la figura b). Los átomos de silicio presentan una distribución tipo sándwich alrededor de las posiciones del Cao, mostrando una estructura laminar corrugada de baja simetría. Lo anterior permite evidenciar la posición de la fase compleja del cristal se conserva durante el proceso de recocido simulado. Ahora bien, la distribución para las otras relaciones W/S, bajo la misma relación C/S (Figura 17, Figura 18, Figura 19 y Figura 20), así como para las demás relaciones C/S bajo todas las relaciones W/S, presentan perfiles de densidad bastante similares, en dónde se establece que parte de la simetría perdida en la lámina compleja es lograda por la incorporación del recocido simulado, alcanzando un grado de amorfismo en el sistema, característico del gel C-S-H.

En la Figura 16 se evidencia que los átomos de la interlámina presentan una distribución marcada, localizando a los átomos de Caw, Ohw y Ow en el centro de los perfiles, así como en la parte superior e inferior. Sin embargo, es de notar la existencia de Ow en las regiones dónde se encuentran los Cao y Si, lo cual se asocia a moléculas de agua que se incorporaron en la lámina compleja. Además, la distribución que adoptan los átomos de la interlámina influye en la formación de poros en cada modelo, para el caso concreto de la relación C/S 1.2 y W/S 1.3 no se presenta uniformidad en la distribución de átomos de la interlámina, observando un aumento significativo en la parte superior de la estructura, confirmando la presencia de un poro. En la Figura 18 asociada al modelo de gel C/S 1.2 con W/S 1.7, se presenta igualmente una distribución no uniforme de los átomos de la interlámina, dando lugar a la formación de un poro. Por otra parte, los modelos C/S 1.2 con W/S 1.5, 1.9 y 2.1 (Figura 17, Figura 19, Figura 20), presentan uniformidad en la distribución atómica interlaminar lo que conlleva a la ausencia de poros en cada estructura. Los demás modelos con relaciones de C/S distintas, presentadas en el Anexo, adoptan distribuciones semejantes a las expuestas previamente. Lo anterior permite establecer que la formación de poros en la estructura interlaminar se encuentra asociado la distribución que adoptan

### Figura 16.

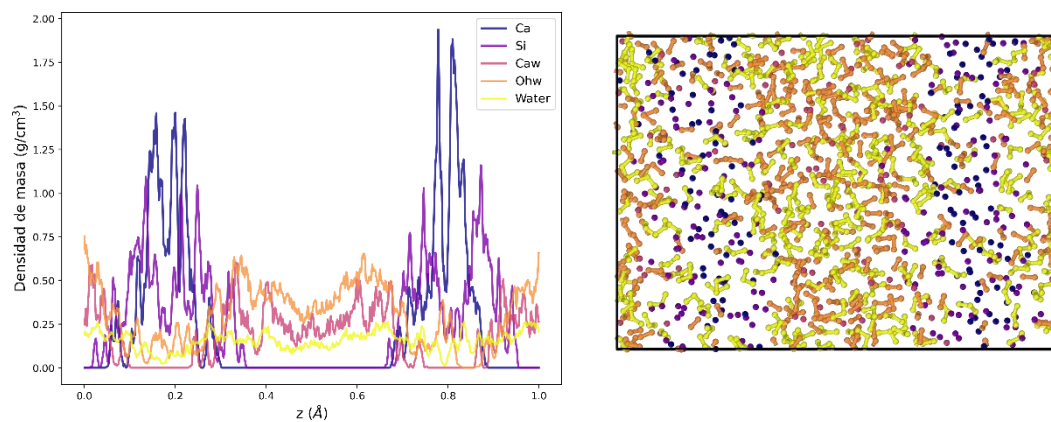
*Perfil de densidad de masa y estructura del gel C-SH para el modelo C/S 1.2 y W/S 1.3 con presencia de moléculas de agua en la lámina compleja.*



los átomos que allí encuentran, recordando que la interacción entre los diferentes tipos de átomos genera un cambio su ambiente químico, lo que trae como consecuencia que adopten una distribución atómica determinada.

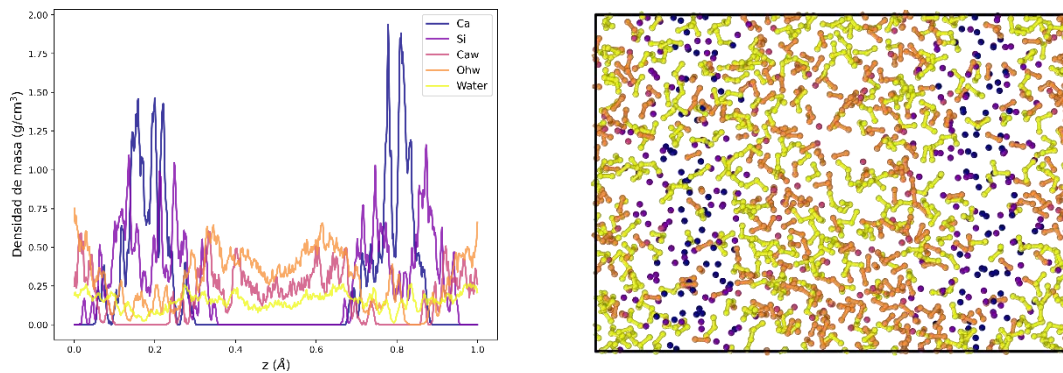
**Figura 17.**

*Perfil de densidad de masa y estructura del gel C-SH para el modelo C/S 1.2 y W/S 1.5 con presencia de moléculas de agua en la lámina compleja.*



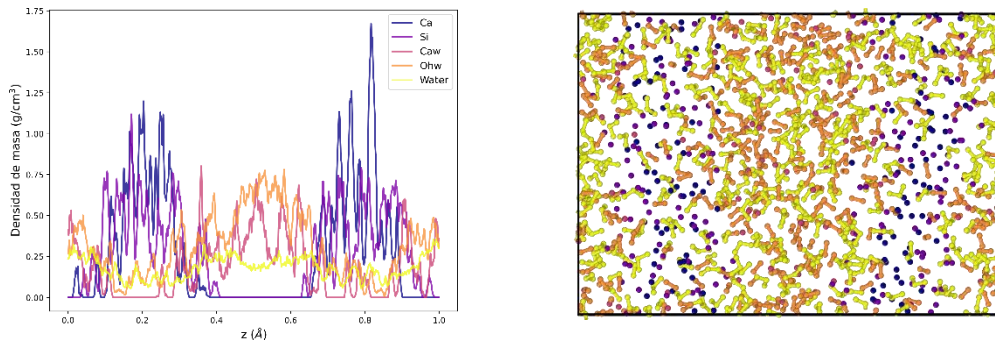
**Figura 18.**

*Perfil de densidad de masa y estructura del gel C-SH para el modelo C/S 1.2 y W/S 1.7 con presencia de moléculas de agua en la lámina compleja.*

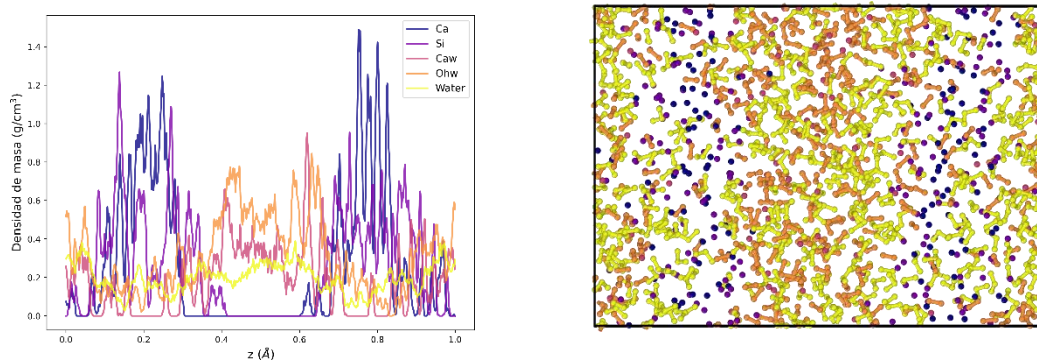


**Figura 19.**

*Perfil de densidad de masa y estructura del gel C-SH para el modelo C/S 1.2 y W/S 1.9 con presencia de moléculas de agua en la lámina compleja.*

**Figura 20.**

*Perfil de densidad de masa y estructura del gel C-SH para el modelo W/S 1.2 y W/S 2.1 con presencia de moléculas de agua en la lámina compleja.*

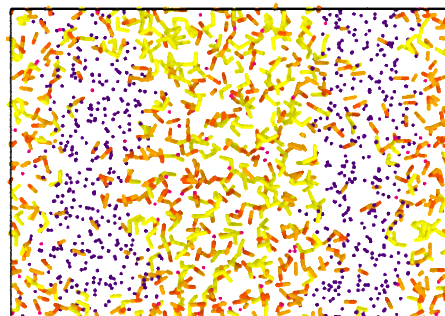
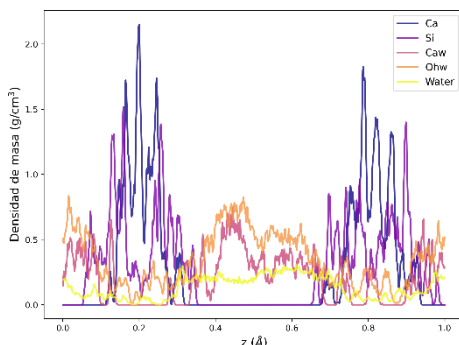


Ahora bien, para los modelos de gel sin presencia de moléculas de agua en las láminas complejas (relación C/S 1.2 y W/S 1.3, Figura 21) se logran apreciar los mismos picos de alta intensidad para el átomo Ca en los extremos de la distribución de densidad, igualmente para los átomos de silicio se observan picos distribuidos en los extremos de las posiciones del Ca, esto confirma su

distribución tipo sándwich alrededor de las posiciones del Cao. Además, se hace evidente la baja alteración de la estructura laminar corrugada por el recocido simulado. Las distribuciones de dichos átomos son presentadas para la relación 1.2 C/S bajo las diferentes relaciones W/S (Figura 21, Figura 22, Figura 23, Figura 24, Figura 25), así como para las demás relaciones C/S bajo todas las relaciones W/S, las cuales presentan perfiles de densidad bastante similares, siendo la incorporación del recocido simulado en la construcción de los modelos la causa de la pérdida de la simetría en las láminas complejas del gel C-S-H. Contrario a los modelos previamente estudiados, la ausencia de picos de Ow en las regiones de las láminas complejas evidencia la ausencia de moléculas de agua. Sin embargo, presentan una distribución similar en la interlámina, localizando a los átomos de Caw, Ohw y Ow en el centro de los perfiles, así como en la parte superior e inferior, dando lugar a la formación o ausencia de poros. Para las relaciones C/S 1.2 bajo relaciones W/S 1.5 y 1.9 se observan una distribución no uniforme de los átomos de la interlámina confirmando la presencia de poros en la estructura. Por otra parte, para los modelos C/S 1.2 con W/S 1.5, 1.9 y 2.1 (Figura 22, Figura 24 y Figura 25) presentan uniformidad en la distribución atómica interlaminar lo que conlleva a la ausencia de poros en cada estructura. Los

### Figura 21.

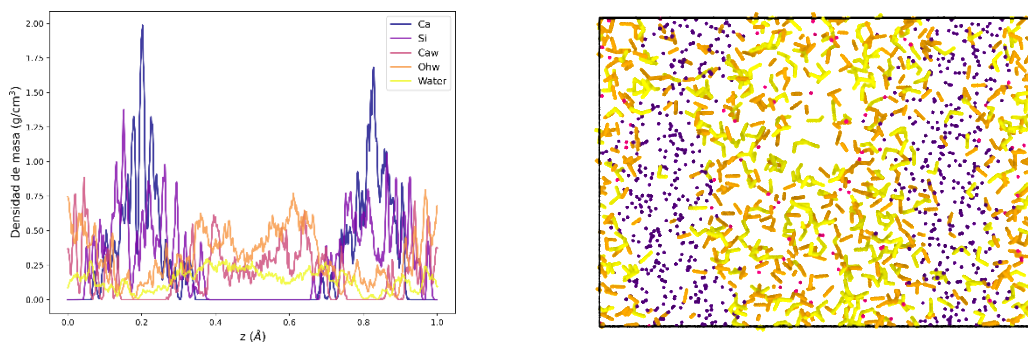
*Perfil de densidad de masa y estructura del gel C-SH para el modelo W/S 1.2 y W/S 1.3 con ausencia de moléculas de agua en la lámina compleja.*



demás modelos con relaciones C/S distintas, presentadas en el Anexo, adoptan distribuciones semejantes a las expuestas previamente.

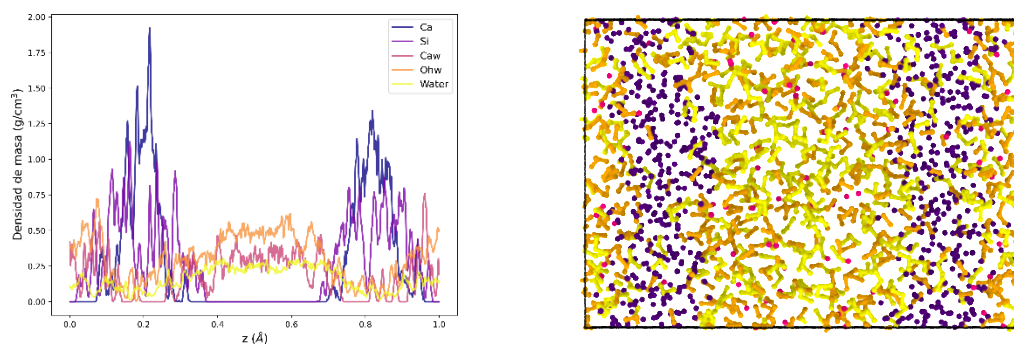
### Figura 22.

*Perfil de densidad de masa y estructura del gel C-SH para el modelo W/S 1.2 y W/S 1.5 con ausencia de moléculas de agua en la lámina compleja.*



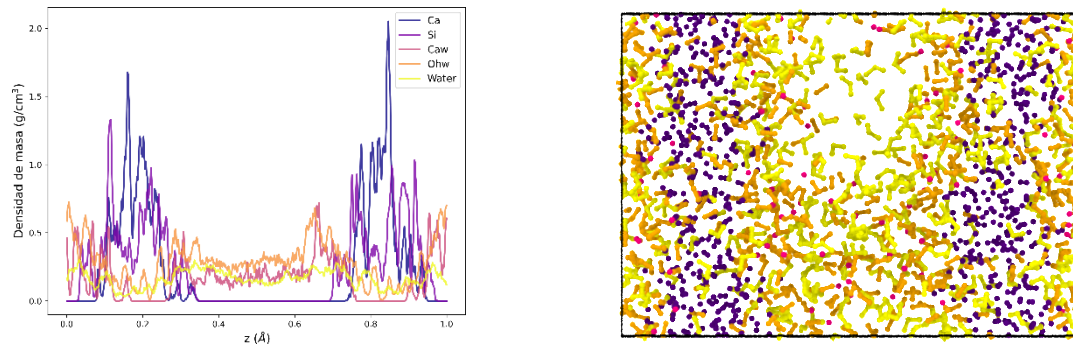
### Figura 23.

*Perfil de densidad de masa y estructura del gel C-SH para el modelo W/S 1.2 y W/S 1.7 con ausencia de moléculas de agua en la lámina compleja.*

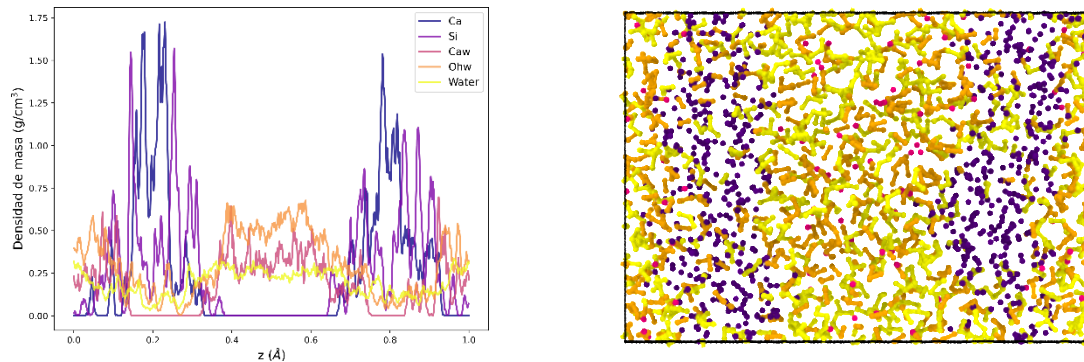


**Figura 24.**

*Perfil de densidad de masa y estructura del gel C-SH para el modelo W/S 1.2 y W/S 1.9 con ausencia de moléculas de agua en la lámina compleja.*

**Figura 25.**

*Perfil de densidad de masa y estructura del gel C-SH para el modelo W/S 1.2 y W/S 2.1 con ausencia de moléculas de agua en la lámina compleja.*



### 5.1.1.2 Propiedades mecánicas

Una de las propiedades que contribuye a la validación de los modelos construidos, es el cálculo de las propiedades mecánicas asociadas a cada estructura. El principal propósito del cálculo de las propiedades mecánicas es determinar la influencia de la variación de la relación C/S y la cantidad de agua en la estructura W/S, debido a que el gel C-S-H presenta una complejidad en la

composición química por las múltiples relaciones C/S y W/S coexistentes en la pasta de cemento. Ahora bien, para el cálculo de estas propiedades fue necesario considerar la contribución de cada fracción en la composición total en el gel C-S-H reportada (Ian G Richardson, 1999), esto permitió comparar adecuadamente con las propiedades mecánicas determinadas experimentalmente.

Otro propósito del cálculo de las propiedades mecánicas es determinar la influencia de la distribución que adoptan los átomos de la interlámina (asociada a la formación de poros en los modelos de gel) sobre los módulos de elasticidad, en otras palabras, la influencia del grado de porosidad y su influencia sobre estos módulos. El anterior aspecto fue relevante para establecer la morfología de los modelos a nivel molecular.

A continuación, son presentados los resultados obtenidos de los cálculos de propiedades mecánicas en conjunto con el grado de porosidad. Ahora bien, los módulos de elasticidad fueron calculados a partir de las constantes de elasticidad, obtenidas del tensor de elasticidad, lo que permitió determinar los módulos de Bulk, Shear, Young y la relación de Poisson. Dichas constantes fueron calculadas en cada etapa de la simulación, es decir, equilibrio, recocido simulado (aumento de temperatura, calentamiento y enfriamiento) y etapa de producción. Por otro lado, con el fin de calcular el volumen de los poros y la influencia que tiene la variación en la composición química en los modelos de gel C-S-H sobre dicho volumen, se realizó el cálculo de los volúmenes ocupados y vacíos en cada modelo, para ello se empleó el algoritmo de Alpha Shape, permitiendo calcular el porcentaje vacío, es decir el porcentaje de porosidad.

En la Figura 26 son presentados los resultados obtenidos del porcentaje de porosidad para los modelos evaluados, se observa la influencia de la variación en la composición química, es decir la variación en las relaciones C/S y W/S, sobre los valores de porosidad, evidenciando un aumento gradual en el grado de porosidad al aumentar la cantidad de agua bajo una relación C/S definida,

así como un aumento gradual del aumento de porosidad al aumentar la cantidad de hidróxido de calcio en la estructura bajo una relación de agua determinada. El notorio aumento en la porosidad, se debe fundamentalmente al rearrreglo adoptado por átomos de la interlámina, que como se estableció en los perfiles de densidad, estas especies químicas migran hacia las regiones de la lámina compleja, específicamente hacia los sitios de láminas defectuosas de silicio, generando poros en la zona interlaminar, se logra observar valores que varían entre 8% a 37.2% de porosidad para los modelos con moléculas de agua incorporadas en la lámina compleja y valores de 11.2% a 30.6% para los modelos con ausencia de estas en la lámina compleja, evidenciando un ligero incremento en el porcentaje de porosidad en los primeros modelos. Ahora bien, con el fin de comparar los valores calculados con los reportados en literatura para el gel C-S-H se realizó una corrección empírica asociada a la composición química, donde cada relación C/S evaluada le corresponde un valor de peso en la composición total del gel, para ello se hizo uso de los valores reportados por Richardson (Ian G Richardson, 1999). Esta corrección es mostrada en la Figura 27 se observa un rango de porosidad entre 20% a 27.4% para los modelos evaluados, la corrección empírica permite establecer que la presencia de moléculas de agua en la lámina compleja no influye en el rango de porosidad del material.

Ahora bien, un aumento en la porosidad del material conlleva a una notoria reducción de las propiedades mecánicas, tal como se aprecia en la Figura 26 para los valores de  $K$ , cuyos valores varían aproximadamente entre 30 GPa (30% porosidad) a 42 GPa (11% porosidad), para los modelos con moléculas de agua incorporadas en la interlámina y 28 GPa (29.4% porosidad) a 44.2 GPa (13.7% porosidad), para los modelos con ausencia de estas. Esta tendencia se conserva para los demás módulos de elasticidad, apreciando valores para el módulo de Shear de 24 GPa (30.6% porosidad) a 31.8 GPa (11.2% porosidad) para modelos con moléculas de agua en la lámina

compleja y 24 GPa (30.6% porosidad) a 33.8 GPa (13.7% porosidad) para modelos con ausencia de estas. Los valores observados obtenidos para E, de 57 GPa (30.6% porosidad) a 87 GPa (14.8% porosidad) para modelos con moléculas de agua en la lámina compleja y 57 GPa (30.6% porosidad) a 81 GPa (13.7% porosidad) para modelos sin presencia de estos. Finalmente, los valores observados para la relación de Poisson varían de 0.166 (37.16% porosidad) a 0.216 (17.6% porosidad) para modelos con moléculas de agua en la lámina compleja y 0.156 (27.5% porosidad) a 0.209 (17.6% porosidad) para modelos sin presencia de moléculas de agua en lámina compleja. Ahora bien, al aplicar la corrección empírica con el fin de comparar los valores de los módulos calculados con los reportados, se obtienen rangos similares para los modelos evaluados con presencia y ausencia de moléculas de agua en la lámina compleja, donde para el Módulo de Bulk se observan valores entre 32 GPa a 36 GPa, de 26 GPa a 30 GPa para el Módulo de Shear, de 62 GPa a 72 GPa para el Módulo de Young y 0.16 a 0.185 para la relación de Poisson (Figura 27), rangos próximos a los reportados en literatura (Bulk 20 GPa a 35 GPa, Shear 19.0 GPa a 26 GPa, Young 49 GPa a 80 GPa y Relación de Poisson 0.25 a 0.29) (D. Hou, 2020). Finalmente, es evidente la tendencia de reducción en los valores a medida que incrementa la cantidad de moléculas de agua en el gel C-S-H.

Lo anterior demuestra que un aumento en la porosidad del material conduce a una reducción significativa en los módulos de elasticidad, fundamentalmente por el rearrreglo adoptado por los átomos de la interlámina, que favorecen la migración de especies químicas como  $(OH^-)$  y  $(H_2O)$  hacía las vacancias generadas por las cadenas defectuosas de silicato, estas especies interactuarán con los átomos de la fase cristalina, cambiando su ambiente químico conllevando a un aumento de porosidad en la zona interlamina conforme se aumente las relaciones C/S y W/S, disminuyendo así su resistencia a cargas.

**Figura 26.**

a) Mapa de calor del grado de porosidad para los modelos evaluados y b) Relación entre porosidad y propiedades mecánicas.

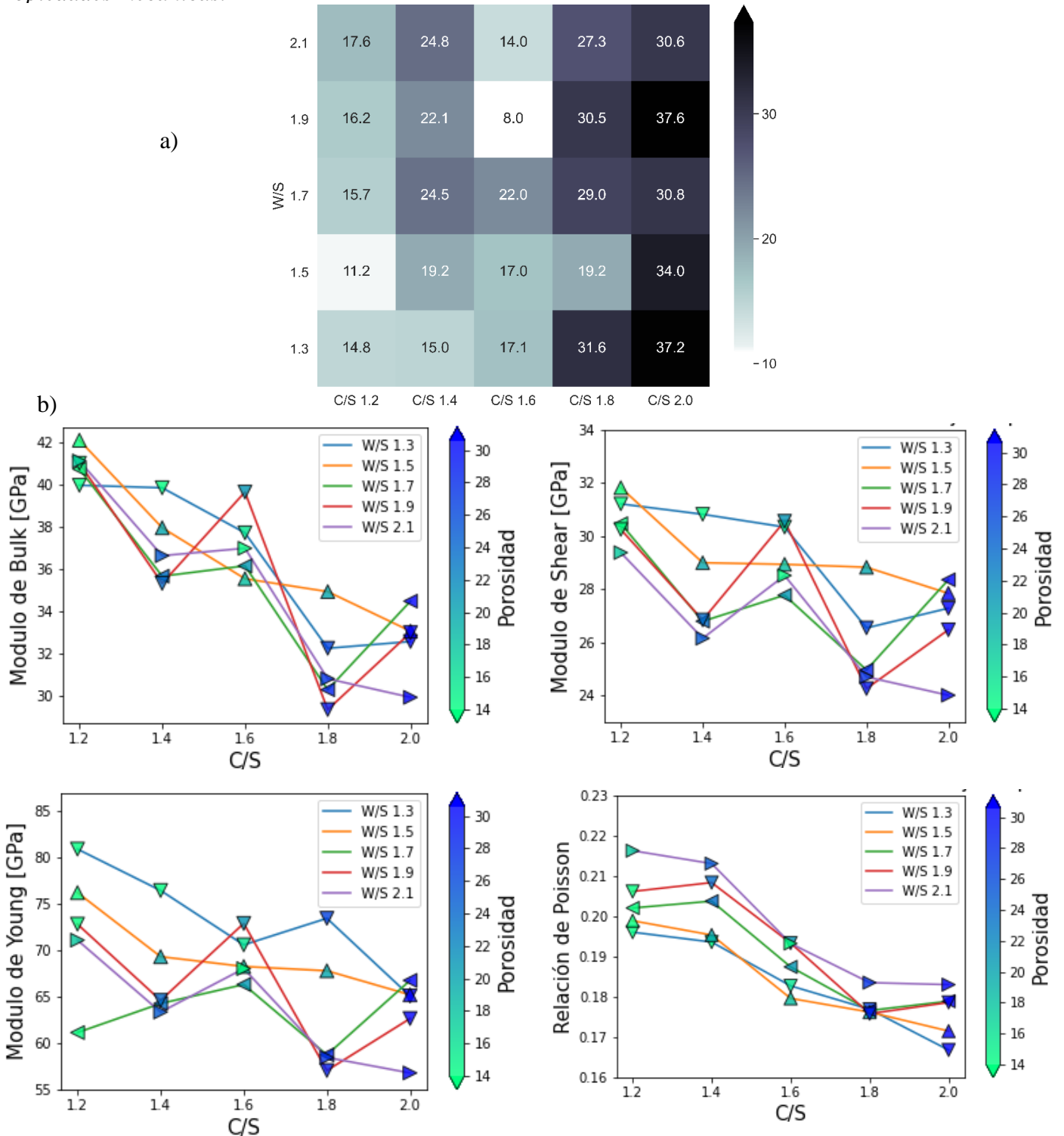
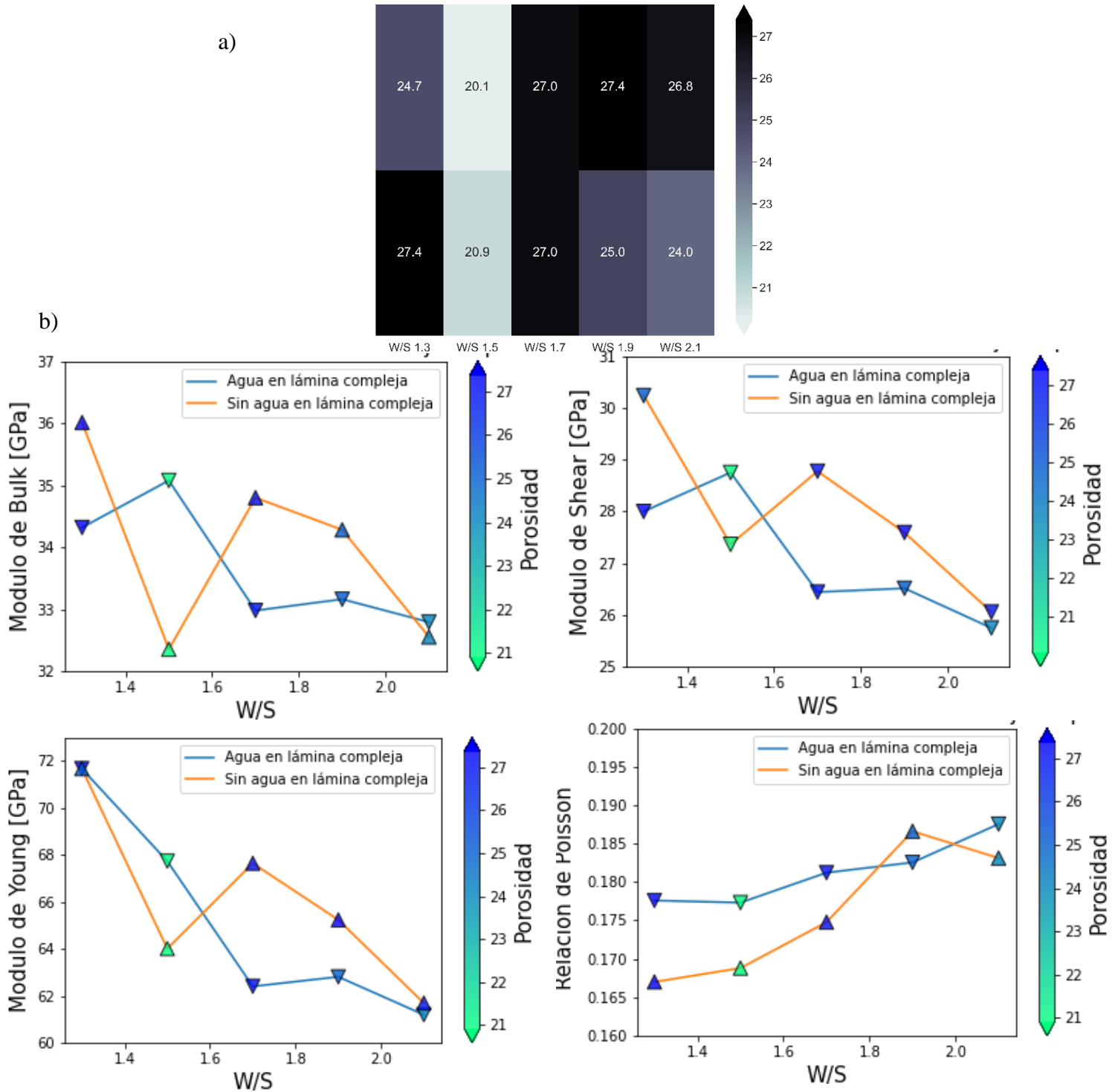


Figura 27.

a) Mapa de calor del grado de porosidad para los modelos evaluados y b) Relación entre porosidad y propiedades mecánicas con corrección empírica.

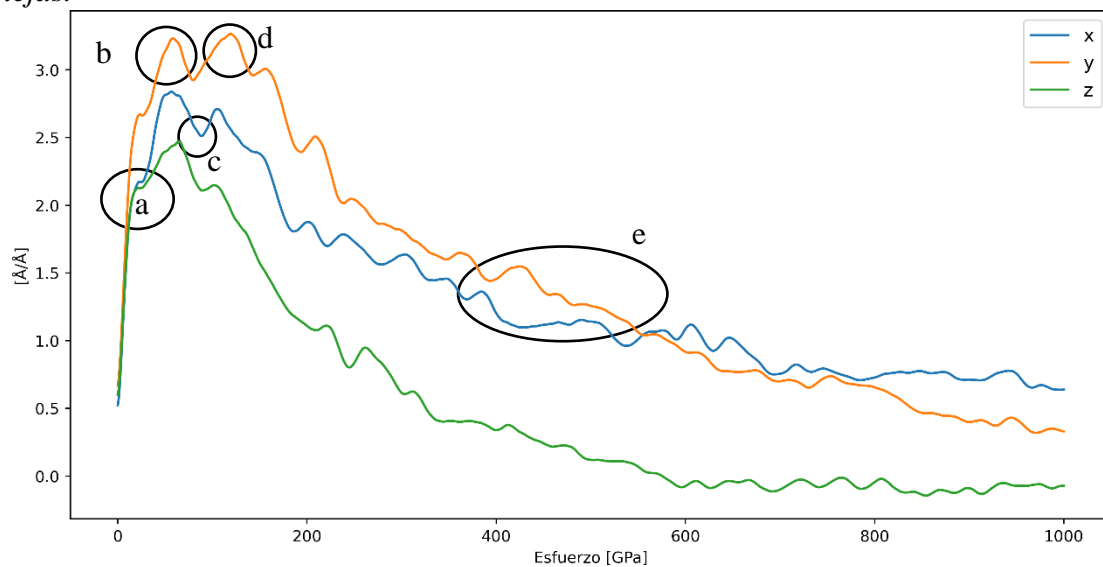


### 5.1.1.3 Relación Esfuerzo-Deformación

Ahora bien, para determinar la resistencia o dureza asociada a los modelos de gel C-S-H, estos fueron sometidos a un esfuerzo continuo, lo que permitió obtener curvas de esfuerzo-deformación, que exhiben la deformación del material luego de experimentar el esfuerzo aplicado. De las curvas, Figura 28, es posible obtener propiedades tales como: límite elástico (a), resistencia a tracción máximo (b)-(d) y punto de fractura (e).

#### Figura 28.

*Perfil de esfuerzo deformación para la relación C/S 16 y W/S 1.3 con moléculas en las láminas complejas.*



La Figura 28 corresponde al perfil de esfuerzo-deformación para el modelo C/S 1.6 y W/S, donde se observa para cada perfil un aumento en su valor hasta alcanzar el valor de fluencia, seguido de esto se hace evidente una reducción asociada a la pérdida de fuerza conduciendo a una disminución en la resistencia del material. Además, se hace evidente que la resistencia del material depende

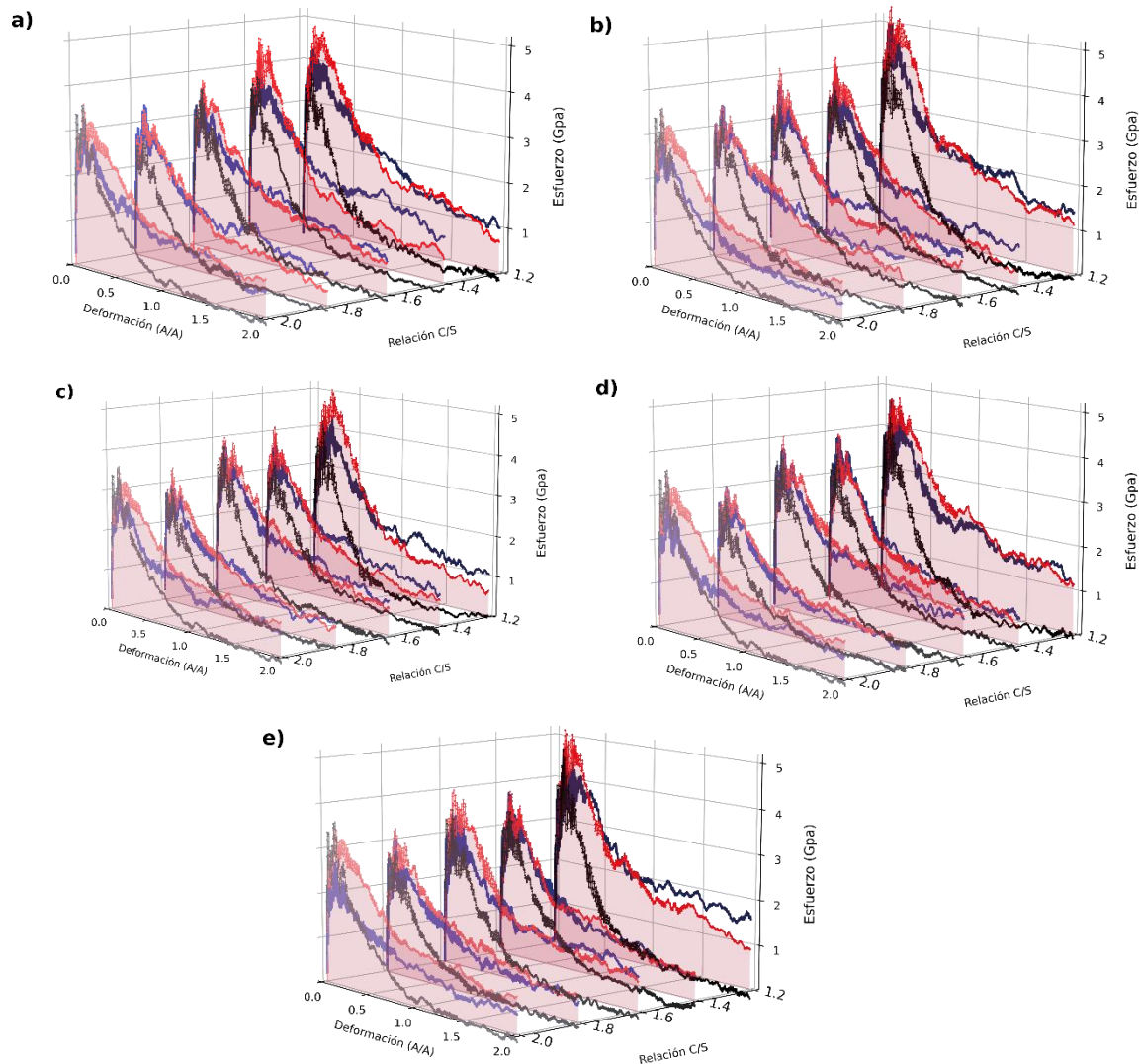
estrictamente de la dirección donde se aplique la carga, siendo el eje  $y$  el que mayor resistencia presenta seguido del *eje*  $x$  y  $z$ . Lo anterior permite establecer que el ordenamiento de las cadenas de silicato que constituyen la lámina compleja influye en el comportamiento presentado. Finalmente, sobre la región (e), es denotar un pequeño aumento en relación con el aumento de la deformación, asociado a una deformación presentada por un estado estacionario más resistente, el cual es formado luego de falla por carga.

Se evaluó el efecto de las relaciones C/S y W/S sobre la resistencia del material, la Figura 29 presenta perfiles de esfuerzo deformación en una gráfica de tres dimensiones para los modelos con moléculas de agua incorporadas en las láminas complejas, variando la relación C/S y bajo la misma relación W/S, presentan un comportamiento característico sobre el punto de fluencia, el cual depende de la relación C/S, disminuyendo el valor de fluencia al aumentar la relación C/S, este comportamiento se conserva para los modelos con ausencia de aguas en las láminas complejas.

**Figura 29.**

Perfiles de esfuerzo deformación a lo largo de las direcciones  $x$ ,  $y$  y  $z$  para los modelos con moléculas en laminas complejas bajo distintas relaciones W/S a) 1.3, b) 1.5, c) 1.7, d) 1.9 y e)

2.1. ●  $x$  ●  $y$  ●  $z$



Los valores de fluencia obtenidos a partir de los perfiles de deformación-esfuerzo para los modelos con presencia de agua en la lámina compleja son presentados en la Tabla 10, donde se evidencia rangos en los valores de 4.48 GPa-2.36 GPa sobre el eje  $x$ , sobre el eje  $y$  y 4.83GPa-2.37 GPa y

sobre el eje z con 3.81 GPa a 2.24 GPa. Mientras que, para los modelos con ausencia de aguas, Tabla 11, presentan valores de 4.19 GPa-2.62 GPa sobre el eje x, sobre el eje y de 4.92GPa-2.76 GPa, finalmente 3.98 GPa-2.22 GPa sobre el eje z. Confirmando el comportamiento al aumentar las relaciones C/S y W/S, además, de evidenciar un ligero aumento en los valores sobre los ejes y, z para los modelos sin moléculas de agua en las láminas complejas.

**Tabla 10.**

*Valores de fluencia en GPa sobre x,y,z para los modelos con moléculas de agua en la lámina compleja*

	C/S 1.2			C/S 1.4			C/S 1.6			C/S 1.8			C/S 2.1		
	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z
<b>WS 1.3</b>	3,87	4,50	3,26	3,61	4,22	3,40	3,37	3,55	3,15	3,08	3,07	2,45	2,89	2,98	2,68
<b>WS 1.5</b>	4,48	4,83	3,64	3,47	3,89	3,22	3,36	3,76	3,00	3,17	3,15	3,01	2,71	2,78	2,37
<b>WS 1.7</b>	3,93	4,66	3,28	3,30	3,70	2,84	3,47	3,65	3,27	2,66	3,08	2,46	2,91	3,03	2,89
<b>WS 1.9</b>	4,05	4,40	3,55	3,37	3,47	2,76	3,33	3,53	3,20	2,70	2,76	2,33	2,70	2,50	2,27
<b>WS 2.1</b>	3,98	4,63	3,81	3,16	3,37	2,91	2,94	3,50	2,98	2,62	2,82	2,33	2,36	2,37	2,24

**Tabla 11.**

*Valores de fluencia en GPa sobre x,y,z para los modelos sin moléculas de agua en la lámina compleja*

	C/S 1.2			C/S 1.4			C/S 1.6			C/S 1.8			C/S 2.1		
	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z
<b>WS 1.3</b>	4,19	4,92	3,98	3,70	4,15	3,68	3,41	3,88	2,90	3,58	3,70	3,19	2,68	3,06	2,83
<b>WS 1.5</b>	3,88	4,57	3,47	3,51	3,96	3,38	3,15	3,80	2,90	3,74	3,23	2,60	3,02	3,15	2,84
<b>WS 1.7</b>	3,82	4,61	3,58	3,37	3,90	3,10	3,47	3,84	3,27	2,99	3,29	2,99	2,79	3,21	2,92
<b>WS 1.9</b>	3,44	3,97	3,32	3,37	3,54	3,12	3,04	3,42	2,98	3,06	3,20	2,90	2,62	2,76	2,48
<b>WS 2.1</b>	3,87	4,14	3,60	3,44	3,49	2,95	3,38	3,45	3,15	2,75	2,87	2,58	2,64	2,76	2,22

Ahora bien, al aplicar la corrección empírica se obtuvo valores de fluencia (Tabla 12), donde es evidente la reducción en los valores de fluencia en cada uno de los ejes al aumentar la relación W/S, así mismo, no se observa una variación en los valores asociados a los modelos con presencia de agua en la lámina y aquellos con ausencia de esta.

#### 5.1.1.4 Área superficial en de los nanoporos

Así mismo, fue calculada el área superficial asociada a la estructura del gel C-S-H sobre el poro, es decir, es el área superficial que limita la fase sólida del gel C-S-H con la estructura del poro, parámetro calculado para cada modelo evaluado. Ahora bien, el área superficial es un parámetro que permite evaluar las interacciones entre la fase sólida de la estructura y especies químicas que puedan transportarse por la estructura del poro, que posteriormente puedan reaccionar dependiendo de la naturaleza de la especie.

Recordando la estructura y morfología de los poros depende en gran medida de la disposición que tomen ciertas especies químicas del gel C-S-H, principalmente especies químicas de la región interlaminares tales como hidróxidos de calcio y agua, se obtienen para los modelos establecidos una

**Tabla 12.**

*Valores de fluencia aplicando corrección empírica*

	Modelos con agua			Modelos sin agua		
	x	y	z	x	y	z
<b>W/S 1.3</b>	3,16	3,24	2,72	3,39	3,67	3,08
<b>W/S 1.5</b>	3,17	3,30	2,91	3,45	3,41	2,76
<b>W/S 1.7</b>	2,96	3,27	2,78	3,11	3,46	3,07
<b>W/S 1.9</b>	2,91	2,97	2,59	3,00	3,21	2,86
<b>W/S 2.1</b>	2,70	2,97	2,53	2,94	3,05	2,70

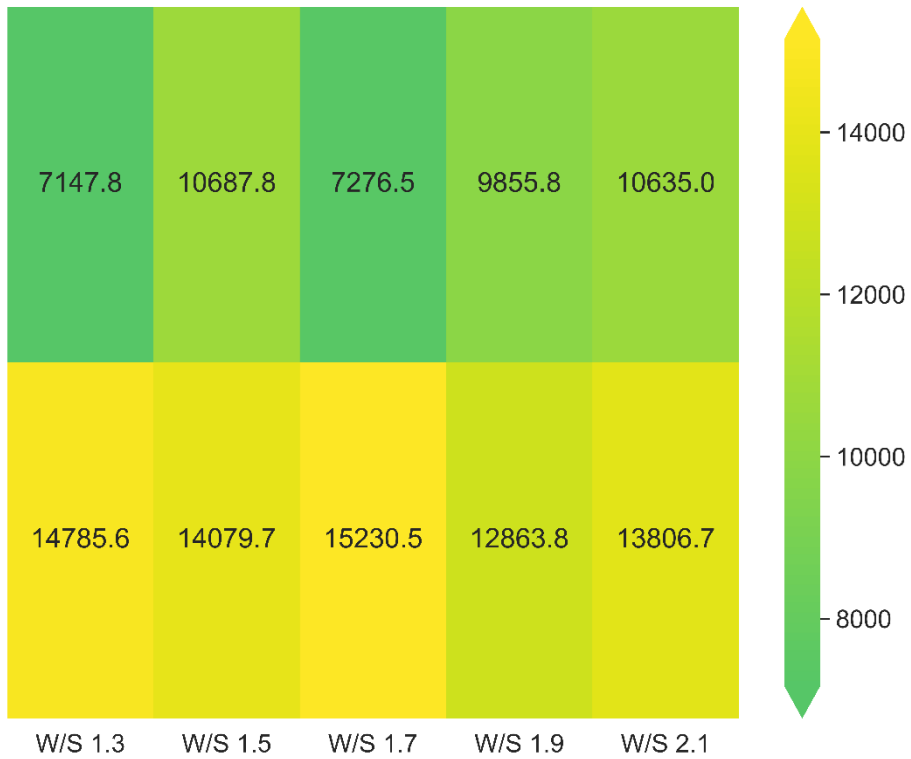
microestructura porosa no uniforme que contribuye en el cálculo del área superficial. Los valores observados en el mapa de calor presentado en la Figura 30, exhiben valores en el rango de 13806 Å<sup>2</sup> a 14785.6 Å<sup>2</sup> para los modelos con moléculas de agua en las láminas complejas, mientras que se obtienen valores de 7147.8 Å<sup>2</sup> a 10687.8 Å<sup>2</sup> para modelos con ausencia de aguas en las láminas complejas.

La gran variación en los volúmenes de los poros de cada modelo evaluado se encuentra asociado, como previamente se analizó, a la disposición de las especies químicas de la región de la capa intermedia. Ahora bien, la disposición aleatoria que adoptan las cadenas de  $\text{SiO}_2$  luego del recocido simulado, contribuyen enormemente al carácter amorfo de los poros, que en algunos casos conlleva a la conexión entre poros formando canales, dónde pueden ser transportadas especies químicas, es decir, contribuirán a la difusión de especies químicas. El porcentaje de porosidad determinado en otros estudios, reportan una porosidad de alrededor del 24% a 26.5% (D. Hou, 2020), valor que se encuentra entre los rangos obtenidos, validando así el modelo propuesto. Finalmente, se establece que los modelos con moléculas de agua incorporadas en las láminas complejas presentan mayor área superficial, debido a que aquellas moléculas que ingresan a la región de las láminas complejas generan repulsión, dando lugar a la formación de pequeños huecos o bolsillos que separan el espacio entre capas complejas.

b)

**Figura 30.**

*Mapa de calor de las áreas superficiales para modelos a) con ausencia y b) presencia de moléculas de agua en las láminas complejas con corrección empírica.*



## 5.2 Incorporación de Hidróxido de Hierro (III)

Ahora bien, se construyeron modelos con el fin de tener un acercamiento al fenómeno de corrosión de química generado por las especies químicas liberadas en la oxidación generada en el Casing de perforación, adicional a ello, se estudió el efecto que tiene la incorporación de hidróxido de hierro (III) sobre la estructura del gel, así como su influencia en las propiedades mecánicas del sistema y variación en los coeficientes de difusividad.

Para la construcción de los modelos a evaluar, se seleccionaron como punto de partida aquellos que presentaban mayor porcentaje de porosidad y mayor área superficial, modelos con moléculas de agua en las láminas complejas, ya que diferentes reportes indican que la porosidad favorece la difusión de especies químicas relacionadas a la corrosión, tales como  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

Otro aspecto que se consideró, fue el valor medio en las relaciones C/S que se presentan para el gel C-S-H en literatura, que corresponde a la 1.7, debido a ello, el estudio de la inclusión de hidróxidos de hierro (III) se realizó sobre los modelos con relaciones C/S de 1.6 y 1.8.

Ahora bien, se emplearon cantidades de iones de hierro por celda unidad de 4 (4 Fe), 8 (8 Fe) y 16 (16 Fe). Inicialmente se presentan los resultados relacionados a la influencia de la incorporación de hidróxidos de hierro sobre los ambientes químicos y estructuras locales de las especies que constituyen las láminas complejas (fase sólida) así como las que componen la interlámina (Fase fluida). Seguido de un análisis sobre la variación de porosidad y propiedades mecánicas y finalmente el estudio en la variación de los coeficientes de difusividad, que son relacionados con el carácter hidrofílico e hidrofóbico de la estructura.

### 5.2.1 Estructura molecular del gel C-S-H

Igual al estudio el efecto de la estructura local y el ambiente químico sobre cada uno de los átomos que constituyen el modelo de gel, análisis previamente realizado en la etapa de validación de los

modelos de gel C-S-H, se determinó el efecto de la incorporación de iones de hierro en la interlámina sobre la estructura local y el ambiente químico de las especies químicas que componen la fase sólida y fluida. Así mismo, se estudió la influencia del cambio de las relaciones C/S y W/S sobre los ambientes químicos de las especies del sistema una vez se ha incorporado el hidróxido de hierro, para ello se analizaron perfiles de distribución radial y angular. Inicialmente se analizó el ambiente químico de los calcio octaédricos y silicio tetraédricos, especies químicas de la lámina compleja, seguidamente se realizó un análisis al ambiente químico de las especies químicas presentes en la interlámina.

#### **5.2.1.1 Estructura local de átomos de las láminas complejas**

La distribución radial se calculó para las interacciones Ca-Ca, Ca-OBOS y Ca-St evaluando las diferentes relaciones W/S y las relaciones C/S 1.6 y 1.8 con una cantidad fija de hierro (III). En la Tabla 13, se evidencia un aumento en los picos asociados a las distancias de interacción Ca-Ca, consecuencia de la variación en los ambientes químicos de los átomos de calcio por la incorporación de hidróxido de hierro a la estructura. Así mismo, las distancias de interacción para Ca-Si y Ca-Obos muestran un ligero aumento comparado con las distancias establecidas para los modelos sin presencia de iones hierro. Lo anterior permite establecer que la incorporación de hidróxido de hierro afecta la estructura local y el ambiente químico de los átomos de calcio octaédricos. Por otro lado, se analizó la influencia de la variación de la cantidad de hidróxido de hierro sobre el ambiente químico y la estructura local del calcio (Anexo), evidenciando que no existe influencia en las distancias de interacción con la variación de la cantidad de iones de hierro sobre los modelos de gel.

**Tabla 13.***Distancias de interacción para átomos de la lámina compleja*

<b>Interacción</b>	<b>Distancia calculada para modelos con hierro [Å]</b>	<b>Distancia calculada para modelos sin hierro [Å]</b>
<b>Ca-Ca</b>	3.93 Å y 6.52	3.66 Å y 6.26 Å
<b>Ca-OBOS</b>	3.45 Å y 5.89 Å	2.44 Å y 4.44 Å
<b>Ca-ST</b>	2.43 Å y 4.71 Å	3.64 Å y 5.87 Å
<b>Si-Si</b>	3.62 Å y 5.73 Å	3.13 Å y 5.6 Å
<b>Si-OB</b>	1.52 Å y 4.09 Å	1.61 Å, 3.92 Å
<b>Si-OBOS</b>	1.55 Å y 3.89 Å	1.61 Å, 3.92 Å
<b>Si-OH</b>	1.61 Å, 4.066 Å	1.61 Å, 4.066 Å

Ahora bien, las distancias de interacción para el silicio (Tabla 13), presentan un aumento debido al cambio en el ambiente químico de los átomos de silicio por la incorporación de hidróxido de hierro a la estructura. Igualmente, se evaluaron las interacciones Si-OBOS y Si-OB, que al compararlas con las distancias de interacción presentes en los modelos de gel sin presencia de hierro se observa una ligera reducción en las distancias. Lo anterior indica que la distribución de los átomos de silicio en la lámina compleja varía notoriamente una vez se incorporan los iones de hierro a la estructura, debido al aumento en la cantidad de hidróxido a la estructura (contraíón del hierro (III)), lo que genera una mayor migración de esta especie química hacia las vacancias dadas por las cadenas de SiO<sub>2</sub> defectuosas, variando así el ambiente químico de los átomos de silicio. Finalmente, se estudió la influencia del ambiente químico y la estructura local del silicio al variar la cantidad de hidróxido de hierro (Anexo) evidencia la independencia del ambiente químico y estructura local por dicha variación, comportamiento similar al presentado por los átomos de Calcio.

Finalmente, se evaluó la distribución angular, donde se analizó la posible variación del ángulo en la geometría tetraédrica del Si por la incorporación de hidróxido de hierro a la estructura. La Tabla

14 muestra picos asociados a los ángulos más probables formados por las interacciones entre los átomos OB-Si-OB y OBOS-Si-OBOS, estos ángulos corresponden a ángulos internos presentes en la geometría tetraédrica, característica en las cadenas de silicio. Ahora bien, al comparar estos ángulos con los presentados en los modelos con ausencia de hierros en la estructura se observa una ligera reducción en los valores para OB-Si-OB, indicando que la incorporación de hidróxido de hierro a la estructura afecta parte de la estructura local del silicio, específicamente en los ángulos establecidos por la interacción con los silicios puente, esto se debe a que un incremento en la cantidad de hidróxido a la estructura (contraíón del hierro (III)) conlleva a una mayor migración de esta especie química hacía las vacancias dadas por las cadenas de SiO<sub>2</sub> defectuosas, con las que posteriormente pueden interaccionar.

**Tabla 14.**

*Ángulos calculados para interacciones del Silicio.*

Interacción	Ángulo calculado-modelos con hierros	Ángulo calculado-modelos sin hierros	Ángulo Tobermorita 14 Å
<b>OBOS-Si-OBOS</b>	110.8°	110.61°	109.71°
<b>OB-Si-OB</b>	107.8°	110.10°	110.88°

### 5.8.1.2 Estructura local de átomos de la interlámina

Adicionalmente, se estudió el efecto que genera la inclusión de hidróxido de hierro en la estructura sobre el ambiente y estructura local de las especies químicas que se encuentran en la interlámina, tales como Caw y Ow. Así mismo, se estudió la influencia del cambio de las relaciones C/S y W/S sobre los ambientes químicos de las especies del sistema una vez se ha incorporado el hidróxido

de hierro, para ello se analizaron los perfiles de distribución radial y angular para el ion de calcio (Caw) y sus interacciones con los átomos de oxígeno hidroxilo (Ohw) y átomos de oxígeno que corresponden a las moléculas de agua (Ow).

**Tabla 15.**

*Distancias de interacción para átomos de la interlámina.*

<b>Interacción</b>	<b>Distancia calculada para modelos con hierro [Å]</b>	<b>Distancia calculada para modelos sin hierro [Å]</b>
<b>Caw-Ow</b>	1.73 Å y 4,006 Å	2,93 Å y 5,13 Å
<b>Caw-Ohw</b>	1.53 Å y 4.01 Å	1.56 Å y 4.01 Å
<b>Fe-Ohw</b>	1.54 Å	2.53 Å
<b>Fe-Caw</b>	4.09 Å	3,6 Å
<b>Fe-Ow</b>	4.17 Å	3,6 Å
<b>Fe-CaO</b>	3.54 Å	3,6 Å

Inicialmente, se evaluó la influencia de la variación de C/S y W/S sobre las distancias de interacción para modelos con una cantidad fija de hierro en la estructura. En la Tabla 15 se presenta distancias de interacción más probables para la interacción Caw-Ow, que comparadas con las distancias para los modelos con ausencia de hidróxido de hierro (III) se evidencia un notorio aumento en las distancias de interacción, como consecuencia de la alteración del ambiente químico de los iones de calcio por la incorporación de hidróxido de hierro. Así mismo se presentan las distancias de interacción de mayor probabilidad para Caw-Ohw, distancias correspondientes a interacciones con hidróxidos de la misma esfera de coordinación e interacción con esfera de coordinación distinta, al comparar estas distancias con los modelos sin presencia de hidróxido de hierro (III) es evidente una ligera reducción en las distancias de interacción dentro de la misma

esfera, esto se debe principalmente al aumento de hidróxido por la incorporación de hierro (III). Lo anterior permite establecer que la incorporación de hidróxido de hierro afecta la estructura local y el ambiente químico de los iones de calcio, sin embargo, no se ven afectados por la variación de C/S y W/S. Por otro lado, se analizó la influencia de la variación de la cantidad de hidróxido de hierro sobre el ambiente químico y la estructura local del calcio (Anexo), evidenciando la independencia que existe entre las distancias de interacción y la cantidad de iones de hierro sobre los modelos de gel.

Igualmente, se evaluó la distribución angular del Caw con el fin de analizar la posible variación de su ángulo por la incorporación de hidróxido de hierro. En la Tabla 16 se presentan picos asociados a los ángulos para Ohw-Caw-Ohw, correspondientes a ángulos internos presentes en la geometría octaédrica característica. Ahora bien, Anexo al evaluar los modelos con cantidades diferentes de hidróxido de hierro (III) (Anexo), se hace evidente la independencia de la distribución angular con respecto a estas cantidades, lo que implica que la incorporación de  $\text{Fe}^{3+}$  a la estructura no distorsiona la geometría característica de los calcios interlaminares.

**Tabla 16.**

*Ángulos formados para interacciones de átomos de la interlámina*

Interacción	Ángulo calculado-modelos con hierros	Ángulo calculado-modelos sin hierros	Ángulo Tobermorita 14 Å
Ohw-Caw-Ohw	108.3°	108.3°	109.71°
Ohw-Fe-Ohw	108.3°	108.3°	110.88°

Por otro lado, se estudió la influencia de las relaciones C/S y W/S sobre las distancias de interacción de los iones hierro con los átomos de oxígeno hidroxilo Ohw, iones de Calcio Cao, Ca y oxígeno que corresponden a las moléculas de agua Ow. En la Tabla 15 y Anexo se observan las distancias de interacción más probables para Fe-Ohw, se evidencia la independencia del ambiente químico del hidróxido de calcio con respecto a las relaciones C/S y W/S en el gel C-S-H. Sin embargo, para las distancias de interacción de FeCaw, FeOw y FeCaO, se observa la influencia en las distancias con respecto a las relaciones C/S y W/S, debido fundamentalmente a que cada relación W/S y C/S específica, adopta una configuración determinada una vez el recocido simulado concluye, que depende de la cantidad de moléculas de agua y iones calcio en la estructura, generando una aleatoriedad en las distancias de interacción entre Fe-Caw, Fe-Ow y Fe-Cao.

Ahora bien, al evaluar la influencia de la cantidad de iones de hierro sobre las interacciones Fe-Ohw, Fe-Caw, Fe-Ow y Fe-Cao, se observó que los valores de las distancias de interacción para Fe-Ohw, Fe-Caw y Fe-Ow no son afectadas por la variación de la cantidad de iones en los modelos de gel C-S-H (Anexo). Por otro lado, debido a la aleatoriedad que presentan los calcios octaédricos dentro de la lámina compleja junto con los hidróxidos de hierro al someterlos al recocido simulado, no se presentan una distancia de interacción probable para Fe-Cao, observando una distribución de distancias dentro del rango 3.68 Å hasta 10 Å.

Finalmente, se evaluó la distribución angular del  $\text{Fe}^{3+}$ , con el fin de analizar la influencia de las relaciones C/S, W/S y la cantidad hidróxido de hierro (III) en la estructura sobre la geometría molecular del  $\text{Fe}^{3+}$ . La Tabla 16 presenta picos asociadas a los ángulos para Ohw-Fe-Ohw, que corresponden a ángulos internos presentes en la geometría piramidal trigonal característica. Ahora

bien, se evidencia en las distribuciones la independencia del ángulo para Ohw-Fe-Ohw con respecto a la cantidad de hidróxido de calcio, moléculas de agua e iones de hierro sobre la estructura (Anexo).

### **5.2.2 Estructura del gel C-S-H**

Se estudió el efecto de la incorporación de hidróxido de hierro (III) sobre la distribución de los átomos del gel C-S-H mediante perfiles de densidad de masa, para ello se evaluó la distribución de los átomos de la lámina compleja: átomos de calcio octaédricos (Cao), Silicio tetraédrico (Si), así como para los átomos de la interlámina: ion calcio (Caw), iones hidroxilo (Ohw) y oxígenos de las moléculas de agua (Ow), al igual que la distribución de los iones de hierro III (Fe).

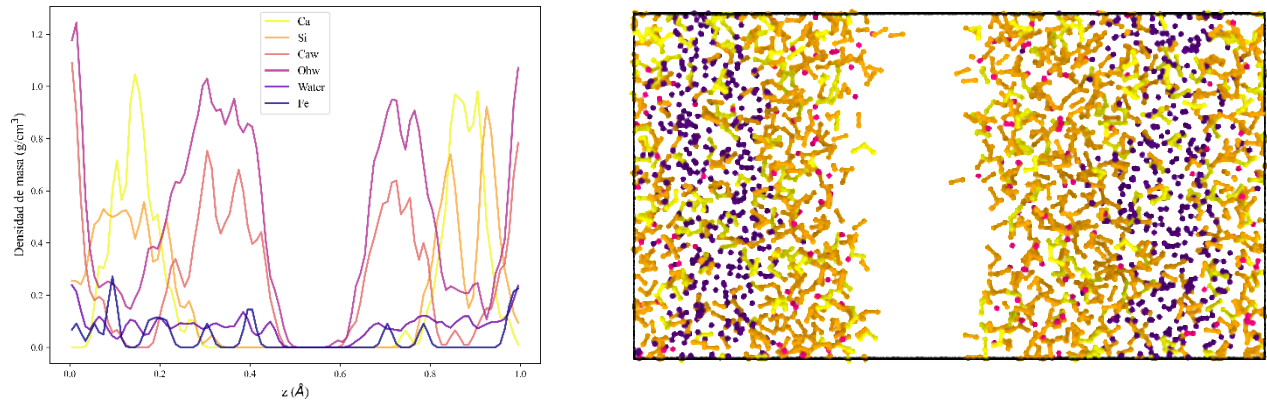
Inicialmente, se estudió la influencia de la relación C/S y W/S sobre la distribución de los átomos previamente mencionados, de modo que, como se presenta en la Figura 31 para la relación C/S 1.6, relación W/S 1.3 y 4 iones de hierro en la estructura, se aprecia picos para el átomo Cao de alta intensidad en los extremos de la distribución de densidad en posiciones similares a los modelos de gel sin iones hierro, evidenciando la presencia de dichos átomos en la lámina compleja con una distribución no uniforme, tal como se evidencia en la Figura 31 figura b). Ahora bien, Los átomos de silicio presentan una distribución tipo sándwich alrededor de las posiciones del Cao, mostrando nuevamente la estructura laminar corrugada de baja simetría característica. Lo anterior permite evidenciar que la posición de la fase compleja del cristal se conserva pese a la incorporación de iones hierros a la estructura. Ahora bien, la distribución para los demás modelos de gel con cantidades de hidróxido de hierro (III) diferentes, presentan distribuciones de Cao y Si en los perfiles de densidad bastante similares (Anexo). Así mismo, se establece que la lámina compleja no se ve afectada por la cantidad de iones de hierro incorporadas en cada modelo, presentando al

igual que en los modelos con ausencia de hidróxido de hierro III una distribución atómica no uniforme.

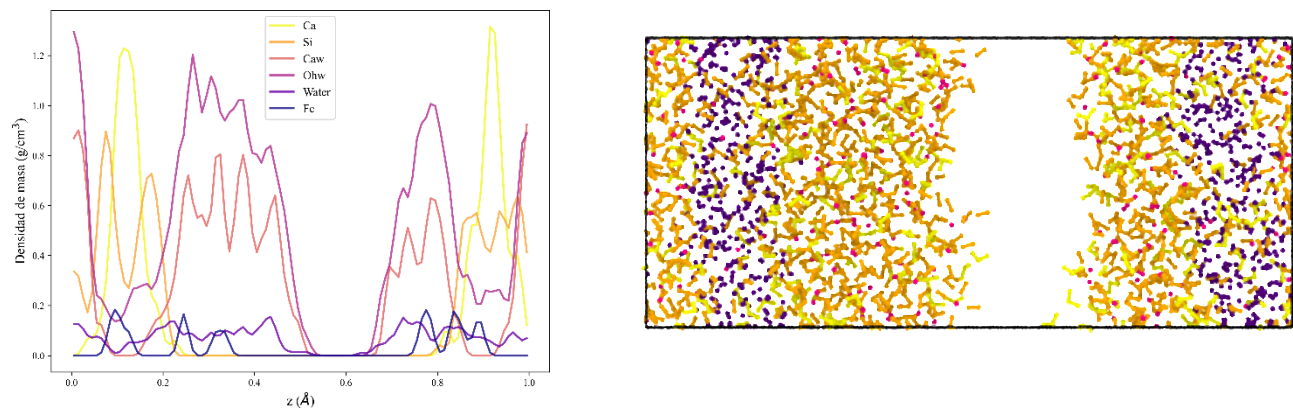
Por otra parte, los átomos de la interlámina, exhiben una distribución característica que se presenta en los demás modelos, dónde los átomos de Caw, Ohw y Ow presentan picos cercanos a la ubicación de la interlámina, es decir, son distribuidos en los extremos de las posiciones de las láminas complejas, esto conlleva a la formación de poros. La distribución adoptada por estas especies químicas es influenciada por la incorporación de iones de hierro (III), ya que su inclusión genera un cambio en el ambiente químico lo que favorece la formación de poros de mayor tamaño. Sin embargo, dicha distribución de los átomos de la interlámina no es alterada al aumentar la cantidad de hierros en la estructura (Anexo). Por otro lado, la distribución de los iones de hierro en la estructura (Figura 31 para la relación C/S 1.6 y W/S 1.3) exhiben picos en la región de las láminas complejas, lo que implica una inclusión de iones de hierro en la fase sólida, esta distribución se mantiene para los demás modelos de gel evaluados. Lo anterior implica que la inclusión de iones de hierro al gel de C-S-H conlleva a la migración de las especies de la interlámina hacia la frontera con las láminas complejas, es decir, su incorporación influye en la organización y distribución del hidróxido de calcio y moléculas de agua que dan lugar a formación de poros interlaminares.

**Figura 31.**

*Perfil de densidad de masa y estructura del gel C-SH para W/S 1.6 y W/S 1.3.*

**Figura 32.**

*Perfil de densidad de masa y estructura del gel C-S-H con W/S 1.8 y W/S 1.3.*



### 5.2.3 Análisis de porosidad y propiedades mecánicas

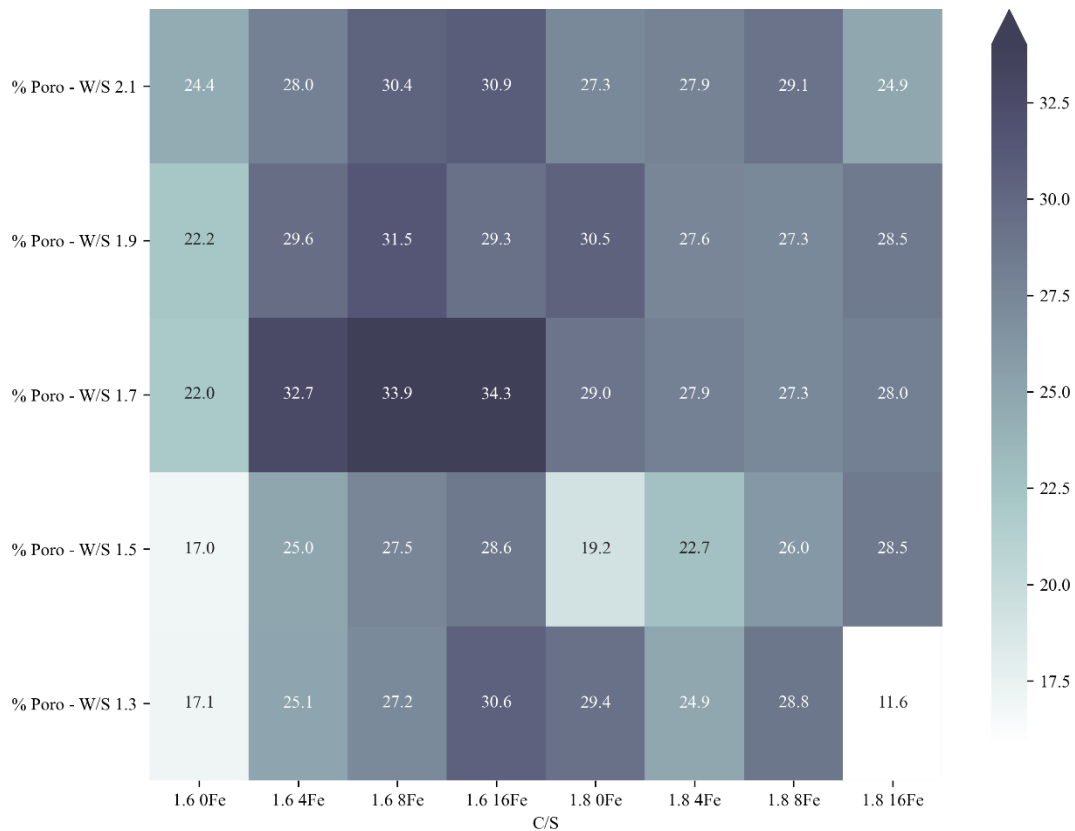
Se determinó el efecto que tiene la inclusión de iones de hierro sobre el volumen de los poros y la influencia del grado de porosidad sobre los módulos de elasticidad.

A continuación, son presentados los resultados obtenidos de los cálculos de propiedades mecánicas en conjunto con el grado de porosidad para las relaciones C/S 1.6 y 1.8, bajo relaciones W/S de 1.3, 1.5, 1.7, 1.9 y 2.1 con cantidades de iones de hierro de 0, 4, 8 y 16 por celda unidad en cada modelo. En la Figura 33 los modelos de relación C/S 1.6 exhiben un aumento en la porosidad al

aumentar la cantidad de iones hierro en la estructura, se evidencia un aumento de 17.0% a 34.3%. Sin embargo, los modelos de relación C/S 1.8 no se exhiben una tendencia marcada, presentan un leve descenso en el grado de porosidad para algunos modelos al variar la cantidad de iones hierro en la estructura, se presenta rangos de porosidad de 19.2% a 30.5%. Además, al comparar los modelos de C/S 1.6 y 1.8 para cantidades de hierro fijas, se observa un descenso en el grado de

**Figura 33.**

*Mapa de calor del porcentaje de porosidad para las relaciones C/S 1.6 y 1.8 bajo diferentes cantidades de hidróxido de hierro (III).*



porosidad, tendencia opuesta a los modelos carentes de dichos iones.

Ahora bien, la incorporación de hierro induce un incremento importante de la porosidad y una notoria disminución de las propiedades mecánicas, como se aprecia en la Tabla 17, los valores de *K* para las relaciones C/S 1.6 y 1.8 presentan una reducción entre un 17.4% a un 48.4% y 9.2% a

un 40.2% respectivamente. Igualmente, para los valores de  $G$  la reducción para las relaciones C/S 1.6 y 1.8 se encuentra entre 12.6% a 34.7% y 4.8% a 24.3%. Por otro lado, la reducción en el módulo de Young se encuentra en 13.7% a 37.8% y 9.2% a 28.4% para las relaciones C/S 1.6 y 1.8 respectivamente. Así mismo, los valores asociados a la relación de Poisson presentan una reducción en 5.4% a 39.4% y 6.3% a 48.6%.

Finalmente, se realizó el cálculo del área superficial asociada a la estructura del gel C-S-H sobre el poro, en la Tabla 18 se presentan valores para las relaciones C/S 1.6 y 1.8, donde se hace evidente el notorio incremento influenciado por la cantidad de hidróxido de hierro del 2.2% al 83% para la relación C/S 1.6 y del 7.7% al 17% para la relación C/S 1.8.

Lo anterior demuestra que la incorporación de iones hierro sobre la estructura conduce a un aumento en la porosidad del material, lo que conlleva a una reducción significativa en los módulos de elasticidad, lo que conduce a una reducción en la respuesta del gel a la carga, haciendo al material más susceptible a una fatiga acelerada o incluso la ruptura del mismo. Además, la inclusión de iones de hierro al gel de C-S-H conlleva a la migración de especies de la interlámina hacia la frontera con las láminas complejas, justamente sobre las vacancias generadas por las cadenas de silicato defectuosas con las que interaccionan, generando un cambio en su ambiente químico y un aumento de porosidad en la zona interlaminar.

Tabla 17.

*Propiedades mecánicas variando cantidad de hidróxido de hierro (III).*

Módulo de Bulk	C/S = 1.6				C/S = 1.8			
	0 Fe	4 Fe	8 Fe	16 Fe	0 Fe	4 Fe	8 Fe	16 Fe
W/S 1.3	37,69	28,24	25,44	19,58	32,23	26,51	23,84	22,03
W/S 1.5	35,52	29,32	26,24	19,41	34,91	26,95	23,51	20,87
W/S 1.7	36,13	26,89	23,71	19,23	30,27	25,81	23,93	21,36
W/S 1.9	39,62	27,83	23,93	20,68	29,33	26,62	23,04	18,82
W/S 2.1	36,96	28,27	25,53	19,07	30,79	26,99	23,25	20,52

Módulo de Shear	C/S = 1.6				C/S = 1.8			
	0 Fe	4 Fe	8 Fe	16 Fe	0 Fe	4 Fe	8 Fe	16 Fe
W/S 1.3	30,33	25,15	23,68	20,45	26,54	24,54	23,05	24,79
W/S 1.5	28,93	25,28	23,52	20,54	28,82	24,10	22,09	21,80
W/S 1.7	27,77	22,46	21,00	19,40	24,96	23,08	22,22	21,82
W/S 1.9	30,55	22,80	21,05	19,95	24,26	23,09	21,50	20,04
W/S 2.1	28,51	22,74	21,16	18,84	24,70	22,65	20,79	21,06

Módulo de Young	C/S = 1.6				C/S = 1.8			
	0 Fe	4 Fe	8 Fe	16 Fe	0 Fe	4 Fe	8 Fe	16 Fe
W/S 1.3	71,76	58,18	54,23	45,50	62,47	56,27	52,29	54,08
W/S 1.5	68,26	58,92	54,32	45,56	67,80	55,69	50,45	48,52
W/S 1.7	66,32	52,70	48,64	43,56	58,74	53,34	50,91	48,83
W/S 1.9	72,90	53,72	48,84	45,28	57,05	53,73	49,19	44,38
W/S 2.1	68,03	53,80	49,74	42,51	58,46	53,10	48,05	47,07

Relación Poisson	C/S = 1.6				C/S = 1.8			
	0 Fe	4 Fe	8 Fe	16 Fe	0 Fe	4 Fe	8 Fe	16 Fe
W/S 1.3	0,1827	0,1566	0,1448	0,1126	0,1769	0,1463	0,1345	0,0908
W/S 1.5	0,1796	0,1651	0,1549	0,1088	0,1763	0,1556	0,1423	0,1126
W/S 1.7	0,1940	0,1734	0,1581	0,1225	0,1766	0,1555	0,1455	0,1190
W/S 1.9	0,1933	0,1783	0,1599	0,1350	0,1759	0,1637	0,1442	0,1070
W/S 2.1	0,1932	0,1828	0,1753	0,1284	0,1836	0,1721	0,1556	0,1176

Tabla 18.

*Área superficial para relaciones C/S 1.6 y 1.8 bajo diferentes cantidades de hidróxido de hierro (III)*

Área superficial	C/S = 1.6				C/S = 1.8			
	0 Fe	4 Fe	8 Fe	16 Fe	0 Fe	4 Fe	8 Fe	16 Fe
W/S 1.3	9621,4	8939,9	9365,8	10010,9	11499,7	9073,1	10017,5	13477,9
W/S 1.5	9636,7	9418,5	10016,3	10704,7	10440,3	8152,4	9634,8	9901,0
W/S 1.7	9675,6	9939,9	10554,6	10540,7	12600,7	9324,0	9186,8	10656,1
W/S 1.9	5884,2	10805,3	10776,4	10139,8	11779,9	9518,7	10028,8	9981,0
W/S 2.1	8040,8	9711,5	10787,3	10472,3	11609,2	9381,2	10054,4	10199,8

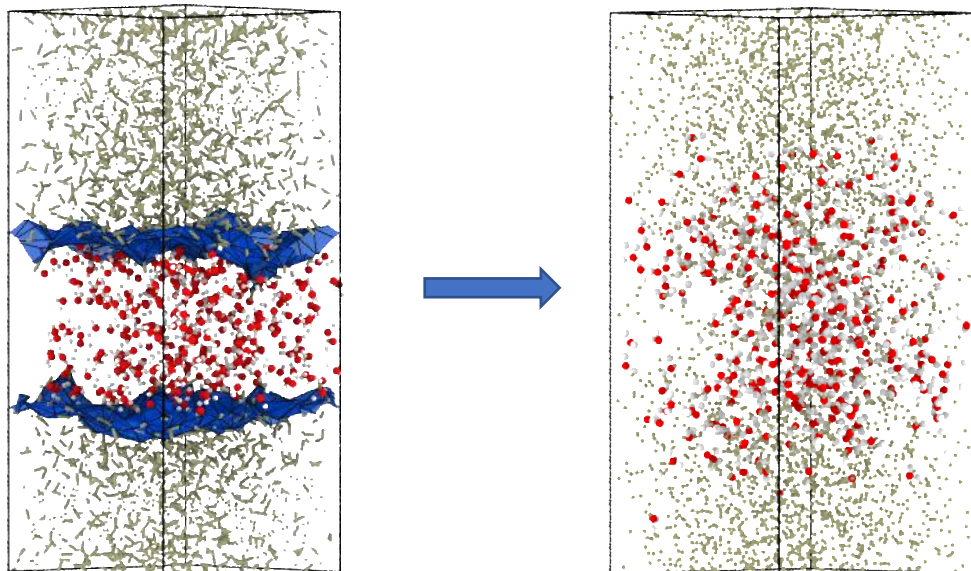
#### 5.8.4 Cálculo de coeficientes de difusividad para el agua

Finalmente, con el fin de determinar el coeficiente de difusión de moléculas de agua al incorporar hidróxido de hierro (III) a la estructura del gel C-S-H se determinó el desplazamiento cuadrado medio (MSD), tomando los modelos de C/S 1.6 y 1.8, bajo todas las relaciones W/S junto con cantidades de 8 y 16 iones hierro (III), como estructuras de partida.

Ahora bien, considerando los volúmenes de poro que presentan dichos modelos, se tomó el menor valor, asociado al modelo C/S 1.8 W/S 1.3 con 16 iones de hierro por celda unidad, a la cual se le realizó el cálculo de la máxima cantidad de moléculas de agua que podían incorporarse en el poro, 342 moléculas de agua, cantidad que fue empleada para los demás modelos (Figura 34).

#### Figura 34.

*Celda unidad del modelo de gel C-S-H con hidróxido de hierro y moléculas de agua que son difundidas por su incorporación en el nanoporo.*

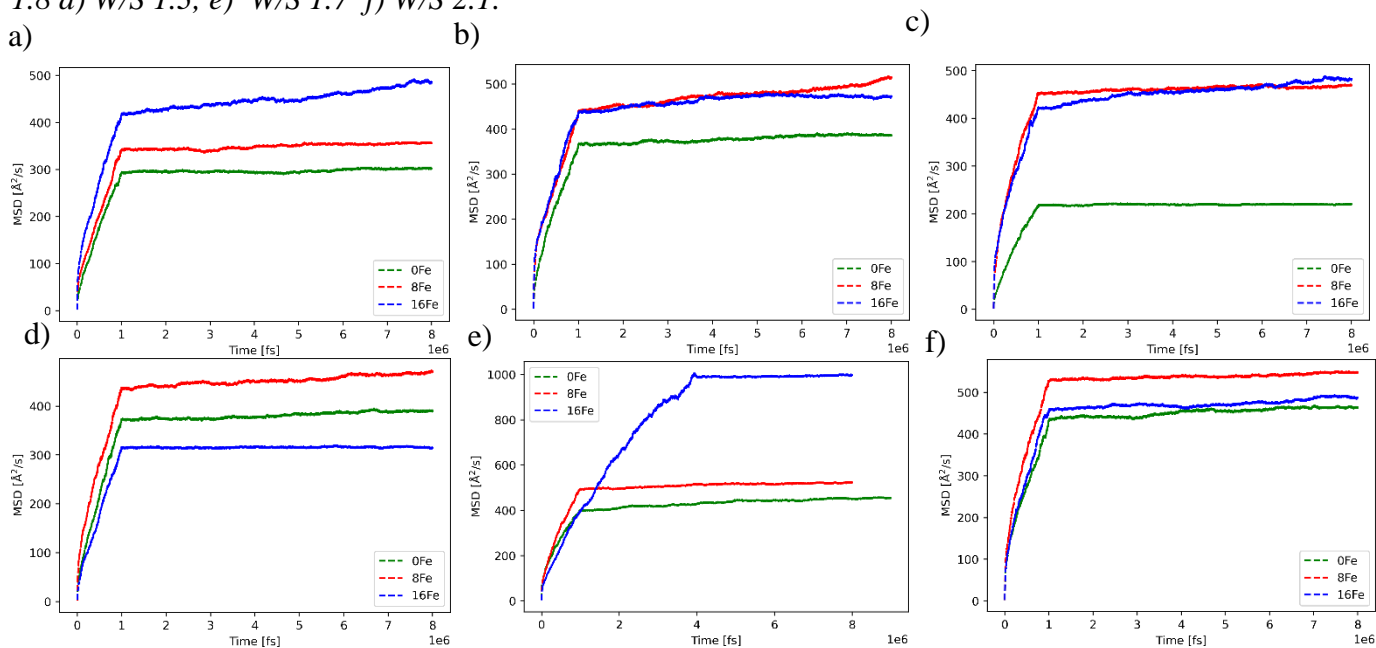


El desplazamiento cuadrado medio MSD se calculó para cada modelo evaluado, presentado en la Figura 35, notando que para la relación C/S 1.6, el aumento en la cantidad de iones hierro en la estructura, al doble, se exhibe una tendencia en el desplazamiento cuadrado de las moléculas de agua, mientras que para la relación C/S 1.8 no se exhibe una tendencia marcada, dicha variación entre relaciones C/S se le atribuye a la geometría no definida del poro, la cual estrechamente asociada a la configuración que tome cada estructura bajo determinada relación C/S y W/S.

### Figura 35.

*Desplazamiento cuadrático medio para las relaciones C/S 1.6 bajo a) W/S 1.3, b) W/S 1.7 c) W/S 2.1 y C/S*

*1.8 d) W/S 1.3, e) W/S 1.7 f) W/S 2.1.*



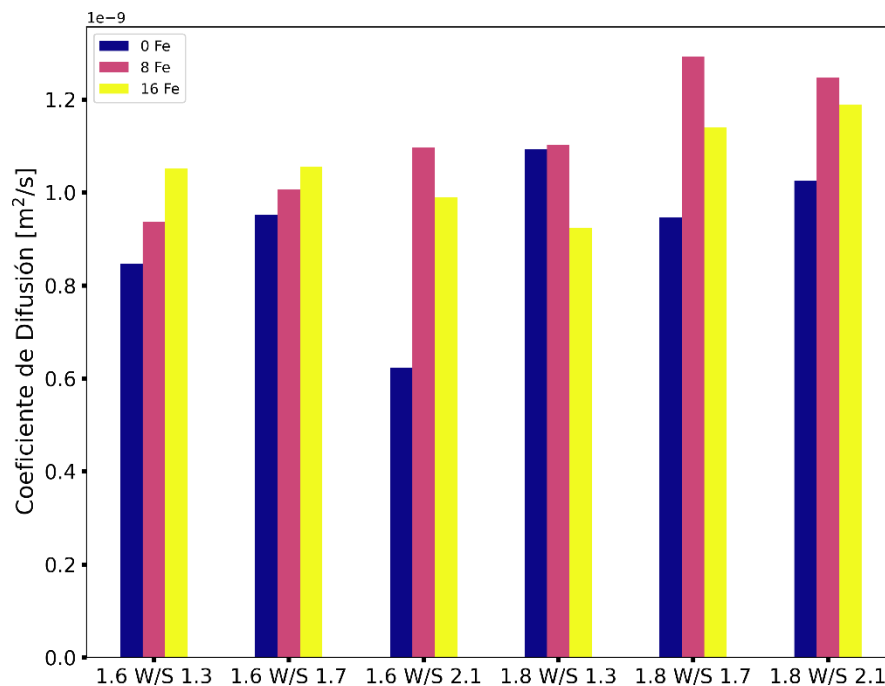
Los valores de difusión fueron determinados a partir de la pendiente de los valores de MSD obtenidos a partir de regresión lineal, la cual se relacionó mediante la ecuación

$$\frac{1}{3t} \langle \Delta^2 r(t) \rangle = D$$

Siendo  $\langle \Delta^2 r(t) \rangle$  la pendiente asociada a cada modelo evaluado y  $(t)$  el tiempo de cada timestep. Los valores de los coeficientes de difusión obtenidos para cada modelo son presentados en un diagrama de barras, Figura 36.

**Figura 36.**

*Diagrama de barras para los coeficientes de difusión para las relaciones C/S 1.6 y 1.8.*



Evidenciando un notorio aumento en los valores de los coeficientes de difusividad luego de la incorporación de hidróxido de hierro (III) cercano a las láminas complejas, presentando un aumento en los valores para la relación C/S 1.6 del 5% al 76% y del 10% al 58% para los modelos con 8 y 16 iones de hierro por celda unidad respectivamente. Por otro lado, un aumento en los valores para la relación C/S 1.8 del 1% al 36% y del 15% al 20% para los modelos con 8 y 16 iones de hierro respectivamente. Además de ello, es posible establecer una tendencia en los coeficientes de difusión, un notorio aumento con respecto al incremento en la cantidad de

hidróxido de calcio en la estructura, considerando que la estructura del poro se encuentra establecida por la configuración que adopten los átomos presentes en la interlamina, es decir, hidróxido de calcio y agua, dando lugar a un tamaño de poro mayor que conlleva al incremento del canal para la difusión de especies químicas.

Además de ello se determinó la variación del coeficiente de difusión con respecto a la distancia en el eje  $z$ , con el fin de evaluar la influencia que presenta la interacción interatómica entre agua-gel C-S-H sobre los coeficientes de difusión. La Figura 37, presenta la variación del coeficiente de difusión con respecto a la distancia en  $z$ , para la figura (a) se evaluaron los modelos asociados a las relaciones C/S 1.6 con W/S 1.3, en donde el modelo asociado al 0Fe presenta los valores más altos en la zona de la interlamina, lugar donde se localiza el poro, por otro lado, los mayores valores exhibidos por las estructuras de 8Fe y 16Fe varían a lo largo de  $z$ , debido a las diferentes configuraciones que adoptan dichos modelos al incorporarse hierros en la interlamina, siendo la estructura con 8Fe la que presenta los coeficientes de difusión más altos. En la figura (b) y (d) se presentan los modelos C/S 1.6 con W/S 1.7 y C/S 1.8 W/S 1.3, respectivamente, las estructuras de 0Fe, 8Fe y 16Fe conserva el comportamiento de incremento del coeficiente de difusión en el centro de zona interlaminar, sitio donde la interacción con los átomos que componen el gel es baja permitiendo así su mayor difusión. Los modelos C/S 1.6 W/S 2.1, presentados en la Figura (c). las estructuras de 8Fe y 16Fe mantienen un comportamiento en los coeficientes de difusión similar al W/S 1.7, con un ligero aumento en la parte superior de la lámina compleja, mientras que la configuración de la estructura del gel 0Fe varía notoriamente, lo que conlleva a un aumento en los coeficientes de difusividad cercano a la lámina compleja superior. Finalmente, en las figuras (e) y (f) los modelos C/S 1.8 W/S 1.7 y W/S 2.1, respectivamente, los coeficientes de difusión conservan

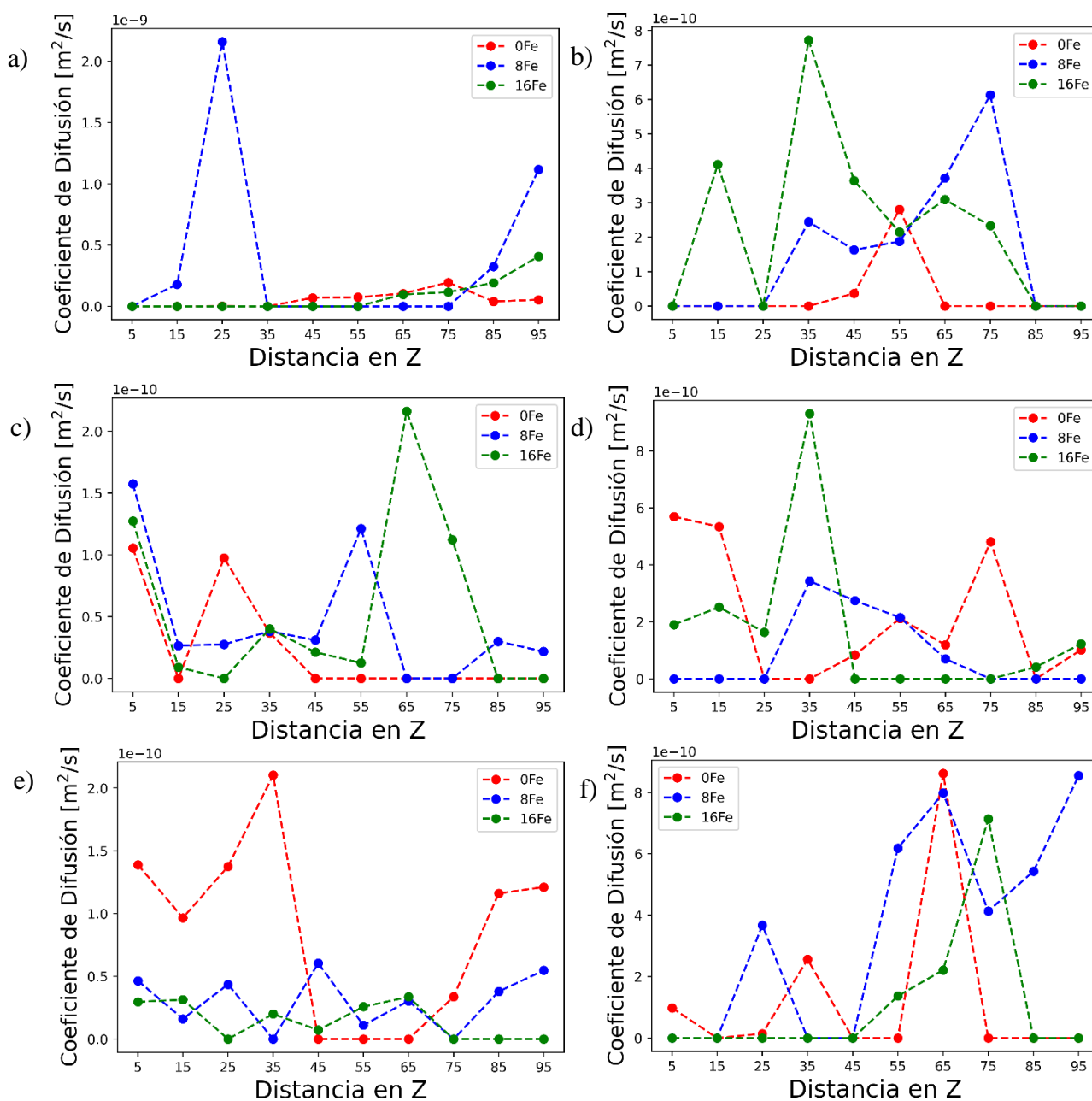
un comportamiento bastante similar en la zona media de las estructuras, con ligeras fluctuaciones en zonas superior y baja, debido a las diferentes configuraciones adoptadas por cada modelo.

Lo anterior permite establecer que la interacción de las moléculas de agua con los átomos que constituyen el gel C-S-H generan una reducción en los coeficientes de difusión del agua, además del evidente aumento en dichos valores, al incorporar hidróxido de hierro (III) en la estructura, lo que indica un aumento en la hidrofiliidad de la estructura, haciéndole más lábil a difusión no solo de moléculas de agua sino a especies químicas solvatadas que posteriormente por interacciones son incorporadas a la estructura.

**Figura 37.**

*variación del coeficiente de difusión con respecto a la distancia en el eje z para las relaciones C/S*

*1.6 bajo W/S a) 1.3, b) 1.7, c) 2.1 y C/S 1.8 bajo W/S e) 1.3, f) 1.7 y f) 2.1.*



## 6. Conclusiones

Los perfiles de distribución de masa demuestran que los iones de hierro adoptan una distribución cercana a la región de las láminas complejas, lo que favorece notoriamente la organización y distribución del hidróxido de calcio y moléculas de agua, lo que da lugar a formación de poros interlaminares. Además, se demostró que estas especies migran hacia la frontera de las láminas complejas, permitiendo la formación de canales interlaminares, lo que conlleva al aumento en la porosidad del material.

La disminución en el módulo de Bulk de 39.62 a 18.8 GPa, módulo de Shear de 30.55 a 18.84 GPa, módulo de Young de 72.90 a 42.51 GPa y relación de Poisson de 0,19 a 0.09 para los modelos evaluados, demostraron que la incorporación de iones de hierro (III) en las láminas complejas, conduce a una notoria reducción en las propiedades mecánicas del material. Este comportamiento se presentó de forma análoga con la inclusión de moléculas de agua en esta región.

Finalmente, el aumento de porosidad en el material como consecuencia del aumento en la cantidad de iones hierro (III) en la estructura, conlleva a un notorio aumento en el coeficiente de difusividad del agua, lo que implica un aumento en la hidrofiliidad de la estructura, haciendo más lábil la difusión no solo de moléculas de agua sino de especies químicas solvatadas que posteriormente por interacciones son incorporadas a la estructura.



## **7. Recomendaciones**

Implementar campos de fuerza reactivos para determinar la interacción entre el hidróxido de hierro y las especies químicas que constituyen la lámina compleja, que conlleva a la formación de nuevos productos que contribuye al deterioro del material y notoria reducción en las propiedades mecánicas del mismo.

Evaluar el efecto de la inclusión de hidróxido de hierro con diferentes grados de oxidación sobre las propiedades mecánicas del gel C-S-H.

**Referencias Bibliográficas**

- Allen, A. J., Thomas, J. J., & Jennings, H. M. (2007). Composition and density of nanoscale calcium--silicate--hydrate in cement. *Nature Materials*, 6(4), 311–316.
- Alonso Domínguez, D. (2016). *Estudio de la variación de la morfología y las propiedades microestructurales de materiales base cemento con adiciones de sílice de distinta granulometría*. Universidad Complutense de Madrid.
- Bagchi, B. (2018). *Statistical Mechanics for Chemistry and Materials Science*. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781315113951>
- Berendsen, H J C, Grigera, J. R., & Straatsma, T. P. (1987). The missing term in effective pair potentials. *Journal of Physical Chemistry*, 91(24), 6269–6271.
- Berendsen, Herman J C, Postma, J. P. M., van Gunsteren, W. F., & Hermans, J. (1981). Interaction models for water in relation to protein hydration. In *Intermolecular forces* (pp. 331–342). Springer.
- Bonaccorsi, E., Merlino, S., & Kampf, A. R. (2005). The crystal structure of tobermorite 14 Å (plombierite), a C--S--H phase. *Journal of the American Ceramic Society*, 88(3), 505–512.
- Bonen, D., & Cohen, M. D. (1992). Magnesium sulfate attack on Portland cement paste-I. Microstructural analysis. *Cement and Concrete Research*, 22(1), 169–180.
- Bordallo, H. N., Aldridge, L. P., & Desmedt, A. (2006). Water Dynamics in Hardened Ordinary Portland Cement Paste or Concrete: From Quasielastic Neutron Scattering. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(36), 17966–17976. <https://doi.org/10.1021/jp062922f>
- Chang, F.-R. C., Skipper, N. T., & Sposito, G. (1995). Computer simulation of interlayer molecular structure in sodium montmorillonite hydrates. *Langmuir*, 11(7), 2734–2741.
- Chang, F.-R. C., Skipper, N. T., & Sposito, G. (1997). Monte Carlo and molecular dynamics

- simulations of interfacial structure in lithium-montmorillonite hydrates. *Langmuir*, 13(7), 2074–2082.
- Chiang, Y., & Chang, S.-W. (2021). Bridging the gap between NMR measured mean silicate chain length and nano-scale silicate polymorphism of calcium silicate hydrates. *Cement and Concrete Research*, 140, 106268. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106268>
- Chowdhury, S. C., Haque, B. Z. (Gama), & Gillespie, J. W. (2016). Molecular dynamics simulations of the structure and mechanical properties of silica glass using ReaxFF. *Journal of Materials Science*, 51(22), 10139–10159. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-0242-8>
- Churakov, S. V, & Labbez, C. (2017). Thermodynamics and molecular mechanism of Al incorporation in calcium silicate hydrates. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(8), 4412–4419.
- Cong, X., & Kirkpatrick, R. J. (1996). <sup>29</sup>Si MAS NMR study of the structure of calcium silicate hydrate. *Advanced Cement Based Materials*, 3(3–4), 144–156.
- Cygan, R. T., Greathouse, J. A., Heinz, H., & Kalinichev, A. G. (2009). Molecular models and simulations of layered materials. *Journal of Materials Chemistry*, 19(17), 2470–2481.
- Cygan, R. T., Liang, J.-J., & Kalinichev, A. G. (2004). Molecular models of hydroxide, oxyhydroxide, and clay phases and the development of a general force field. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(4), 1255–1266.
- Delville, A. (1992). Structure of liquids at a solid interface: an application to the swelling of clay by water. *Langmuir*, 8(7), 1796–1805.
- Delville, Alfred. (1991). Modeling the clay-water interface. *Langmuir*, 7(3), 547–555.
- Delville, Alfred. (1995). Monte Carlo simulations of surface hydration: An application to clay wetting. *The Journal of Physical Chemistry*, 99(7), 2033–2037.

- Ermoshin, V. A., Smirnov, K. S., & Bougeard, D. (1996a). Ab initio generalized valence force field for zeolite modelling. 1. Siliceous zeolites. *Chemical Physics*, 202(1), 53–61.
- Ermoshin, V. A., Smirnov, K. S., & Bougeard, D. (1996b). Ab initio generalized valence force field for zeolite modelling 2. Aluminosilicates. *Chemical Physics*, 209(1), 41–51.
- Fischer, K. (2000). Introduction to alpha shapes. *Department of Information and Computing Sciences, Faculty of Science, Utrecht University*, 17.
- Fogarty, J. C., Aktulga, H. M., Grama, A. Y., van Duin, A. C. T., & Pandit, S. A. (2010). A reactive molecular dynamics simulation of the silica-water interface. *The Journal of Chemical Physics*, 132(17), 174704. <https://doi.org/10.1063/1.3407433>
- Frenkel, D., Smit, B., & Ratner, M. A. (1997). Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications. *Physics Today*, 50(7), 66–66. <https://doi.org/10.1063/1.881812>
- Fu, J., Bernard, F., & Kamali-Bernard, S. (2018). Assessment of the elastic properties of amorphous calcium silicates hydrates (I) and (II) structures by molecular dynamics simulation. *Molecular Simulation*, 44(4), 285–299.
- Geng, J., Easterbrook, D., Li, L., & Mo, L. (2015). The stability of bound chlorides in cement paste with sulfate attack. *Cement and Concrete Research*, 68, 211–222.
- Greathouse, J. A., Refson, K., & Sposito, G. (2000). Molecular dynamics simulation of water mobility in magnesium-smectite hydrates. *Journal of the American Chemical Society*, 122(46), 11459–11464.
- Greathouse, J., & Sposito, G. (1998). Monte Carlo and Molecular Dynamics Studies of Interlayer Structure in Li (H<sub>2</sub>O) 3- Smectites. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(13), 2406–2414.
- Greener, J., Peemoeller, H., Choi, C., Holly, R., Reardon, E. J., Hansson, C. M., & Pintar, M. M.

- (2004). Monitoring of Hydration of White Cement Paste with Proton NMR Spin-Spin Relaxation. *Journal of the American Ceramic Society*, 83(3), 623–627.  
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01242.x>
- Guibas, L. J., Knuth, D. E., & Sharir, M. (1992). Randomized incremental construction of Delaunay and Voronoi diagrams. *Algorithmica*, 7(1–6), 381–413.  
<https://doi.org/10.1007/BF01758770>
- Gutierrez, P. A., & Canovas, M. F. (1995). The modulus of elasticity of high performance concrete. *Materials and Structures*, 28(10), 559–568.
- H.F.W. Taylor Emeritus Professor of Inorganic Chemistry University of Aberdeen. (1997). *Cement chemistry 2nd edition*. Thomas Telford Ltd.
- Halgren, T. A. (1992). The representation of van der Waals (vdW) interactions in molecular mechanics force fields: potential form, combination rules, and vdW parameters. *Journal of the American Chemical Society*, 114(20), 7827–7843.
- Hamid, S. A. (Ed.). (1981). The crystal structure of the 11Å natural tobermorite  $\text{Ca}_{2.25}[\text{Si}_3\text{O}_{7.5}(\text{OH})_{1.5}] \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ . *Zeitschrift Für Kristallographie - Crystalline Materials*, 154(3–4), 189–198. <https://doi.org/10.1524/zkri.1981.154.3-4.189>
- Hartzell, C. J., Cygan, R. T., & Nagy, K. L. (1998). Molecular modeling of the tributyl phosphate complex of europium nitrate in the clay hectorite. *The Journal of Physical Chemistry A*, 102(34), 6722–6729.
- HJC, B. (1987). Grigera JR. Straatsma TP. *The Missing Term in Effective Pair Potentials*. *J Phys Chem*, 91, 6269–6271.
- Hou, D. (2020). Introduction to Simulation Techniques on the Cement-Based Materials. In *Molecular Simulation on Cement-Based Materials* (pp. 35–54). Springer.

- Hou, D., Hu, C., & Li, Z. (2017). Molecular simulation of the ions ultraconfined in the nanometer-channel of calcium silicate hydrate: Hydration mechanism, dynamic properties, and influence on the cohesive strength. *Inorganic Chemistry*, *56*(4), 1881–1896.
- Hou, D., Jia, Y., Yu, J., Wang, P., & Liu, Q. (2018). Transport properties of sulfate and chloride ions confined between calcium silicate hydrate surfaces: a molecular dynamics study. *The Journal of Physical Chemistry C*, *122*(49), 28021–28032.
- Hou, D., Li, D., Yu, J., & Zhang, P. (2017). Insights on capillary adsorption of aqueous sodium chloride solution in the nanometer calcium silicate channel: A molecular dynamics study. *The Journal of Physical Chemistry C*, *121*(25), 13786–13797.
- Hou, D., & Li, Z. (2014). Molecular dynamics study of water and ions transport in nano-pore of layered structure: A case study of tobermorite. *Microporous and Mesoporous Materials*, *195*, 9–20.
- Hou, D., Li, Z., Zhao, T., & Zhang, P. (2015). Water transport in the nano-pore of the calcium silicate phase: reactivity, structure and dynamics. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *17*(2), 1411–1423.
- Hou, D., Lu, Z., Li, X., Ma, H., & Li, Z. (2017). Reactive molecular dynamics and experimental study of graphene-cement composites: Structure, dynamics and reinforcement mechanisms. *Carbon*, *115*, 188–208.
- Hou, D., Lu, Z., Zhao, T., & Ding, Q. (2016). Reactive molecular simulation on the ordered crystal and disordered glass of the calcium silicate hydrate gel. *Ceramics International*, *42*(3), 4333–4346.
- Hou, D., Zhang, J., Li, Z., & Zhu, Y. (2015). Uniaxial tension study of calcium silicate hydrate (C--S--H): structure, dynamics and mechanical properties. *Materials and Structures*, *48*(11),

3811–3824.

Hou, D., Zhao, T., Ma, H., & Li, Z. (2015). Reactive molecular simulation on water confined in the nanopores of the calcium silicate hydrate gel: structure, reactivity, and mechanical properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, *119*(3), 1346–1358.

Hou, X., Kalinichev, A. G., & Kirkpatrick, R. J. (2002). Interlayer Structure and Dynamics of Cl- - LiAl<sub>2</sub>-Layered Double Hydroxide: <sup>35</sup>Cl NMR Observations and Molecular Dynamics Modeling. *Chemistry of Materials*, *14*(5), 2078–2085.

Huff, N. T., Demiralp, E., Çagin, T., & Goddard III, W. A. (1999). Factors affecting molecular dynamics simulated vitreous silica structures. *Journal of Non-Crystalline Solids*, *253*(1–3), 133–142. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(99\)00349-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00349-X)

Jiang, J., Wang, P., & Hou, D. (2017). The mechanism of cesium ions immobilization in the nanometer channel of calcium silicate hydrate: a molecular dynamics study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *19*(41), 27974–27986.

Kalinichev, A. G., Kirkpatrick, R. J., & Cygan, R. T. (2000). Molecular modeling of the structure and dynamics of the interlayer and surface species of mixed-metal layered hydroxides: chloride and water in hydrocalumite (Friedel's salt). *American Mineralogist*, *85*(7–8), 1046–1052.

Kovačević, G., Persson, B., Nicoleau, L., Nonat, A., & Veryazov, V. (2015). Atomistic modeling of crystal structure of Ca<sub>1.67</sub>SiH<sub>x</sub>. *Cement and Concrete Research*, *67*, 197–203. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.09.003>

Li, D., Zhao, W., Hou, D., & Zhao, T. (2017). Molecular dynamics study on the chemical bound, physical adsorbed and ultra-confined water molecules in the nano-pore of calcium silicate hydrate. *Construction and Building Materials*, *151*, 563–574.

- Ma, H., Hou, D., & Li, Z. (2015). Two-scale modeling of transport properties of cement paste: Formation factor, electrical conductivity and chloride diffusivity. *Computational Materials Science*, *110*, 270–280.
- Ma, H., Hou, D., Liu, J., & Li, Z. (2014). Estimate the relative electrical conductivity of C-S-H gel from experimental results. *Construction and Building Materials*, *71*, 392–396.
- Ma, H., & Li, Z. (2013). Realistic pore structure of Portland cement paste: experimental study and numerical simulation. *Computers and Concrete*, *11*(4), 317–336.
- Mehta, P. K., & Monteiro, P. J. M. (2017). *Concrete microstructure, properties and materials*.
- Mishra, R. K., Flatt, R. J., & Heinz, H. (2013). Force field for tricalcium silicate and insight into nanoscale properties: cleavage, initial hydration, and adsorption of organic molecules. *The Journal of Physical Chemistry C*, *117*(20), 10417–10432.
- Müllauer, W., Beddoe, R. E., & Heinz, D. (2013). Sulfate attack expansion mechanisms. *Cement and Concrete Research*, *52*, 208–215.
- Munday, L. B., & Chung, P. W. (2013). *Large-Scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS) Simulations of the Molecular Crystal alphaRDX*.
- Ngala, V. T., Page, C. L., Parrott, L., & Yu, S. W. (1995). Diffusion in cementitious materials: II, further investigations of chloride and oxygen diffusion in well-cured OPC and OPC/30% PFA pastes. *Cement and Concrete Research*, *25*(4), 819–826.
- Park, S.-H., & Sposito, G. (2000). Monte Carlo simulation of total radial distribution functions for interlayer water in Li-, Na-, and K-montmorillonite hydrates. *The Journal of Physical Chemistry B*, *104*(19), 4642–4648.
- Peter Hewlett, & Martin Liska. (n.d.). *Lea's Chemistry of Cement and Concrete* (5th ed.).
- Plimpton, S., & Hendrickson, B. (1995). *Parallel molecular dynamics algorithms for simulation*

*of molecular systems*. ACS Publications.

Press, W. H., Teukolsky, S. A., Vetterling, W. T., & Flannery, B. P. (2007). *Numerical recipes 3rd edition: The art of scientific computing*. Cambridge university press.

R. Brydson, I.G. Richardson, D.W. McComb, G. W. G. (1993). *Parallel electron energy loss spectroscopy study of al-substituted calcium silicate hydrate (C-S-H) phases present in hardened cement pastes*. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(93\)90404-b](https://doi.org/10.1016/0038-1098(93)90404-b)

Rakiewicz, E. F., Benesi, A. J., Grutzeck, M. W., & Kwan, S. (1998). Determination of the State of Water in Hydrated Cement Phases Using Deuterium NMR Spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society*, 120(25), 6415–6416. <https://doi.org/10.1021/ja973728x>

Richardson, I.G. (1999). The nature of C-S-H 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)

Richardson, I G, & Groves, G. W. (1993). The incorporation of minor and trace elements into calcium silicate hydrate (C-S-H) gel in hardened cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 23(1), 131–138.

Richardson, Ian G. (1999). The nature of CSH in hardened cements. *Cement and Concrete Research*, 29(8), 1131–1147.

Roy, K., Kar, S., & Das, R. N. (2015). Computational Chemistry. In *Understanding the Basics of QSAR for Applications in Pharmaceutical Sciences and Risk Assessment* (pp. 151–189). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801505-6.00005-3>

Sainz-Diaz, C. I., Hernandez-Laguna, A., & Dove, M. T. (2001). Modeling of dioctahedral 2: 1 phyllosilicates by means of transferable empirical potentials. *Physics and Chemistry of Minerals*, 28(2), 130–141.

Schneider, R., Sharma, A. R., & Rai, A. (2008). *Introduction to Molecular Dynamics* (pp. 3–40).

[https://doi.org/10.1007/978-3-540-74686-7\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-540-74686-7_1)

Siepmann, J. I., & Frenkel, D. (1992). Configurational bias Monte Carlo: a new sampling scheme for flexible chains. *Molecular Physics*, 75(1), 59–70.

<https://doi.org/10.1080/00268979200100061>

Skipper, N T, Refson, K., & McConnell, J. D. C. (1991). Computer simulation of interlayer water in 2: 1 clays. *The Journal of Chemical Physics*, 94(11), 7434–7445.

Skipper, Neal T, Chang, F.-R. C., & Sposito, G. (1995). Monte Carlo simulation of interlayer molecular structure in swelling clay minerals. 1. Methodology. *Clays and Clay Minerals*, 43(3), 285–293.

Skipper, Neal T, Refson, K., & McConnell, J. D. C. (1989). Computer calculation of water-clay interactions using atomic pair potentials. *Clay Minerals*, 24(2), 411–425.

Smirnov, K. S., & Bougeard, D. (1999). A molecular dynamics study of structure and short-time dynamics of water in kaolinite. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(25), 5266–5273.

Smith, D. E. (1998). Molecular computer simulations of the swelling properties and interlayer structure of cesium montmorillonite. *Langmuir*, 14(20), 5959–5967.

Smith, D. E., & Dang, L. X. (1994). Computer simulations of NaCl association in polarizable water. *The Journal of Chemical Physics*, 100(5), 3757–3766.

Stukowski, A. (2014). Computational Analysis Methods in Atomistic Modeling of Crystals. *JOM*, 66(3), 399–407. <https://doi.org/10.1007/s11837-013-0827-5>

Taylor, H F W. (1993). Nanostructure of C-S-H: Current status. *Advanced Cement Based Materials*, 1(1), 38–46.

Taylor, Harry F W. (1986). Proposed structure for calcium silicate hydrate gel. *Journal of the American Ceramic Society*, 69(6), 464–467.

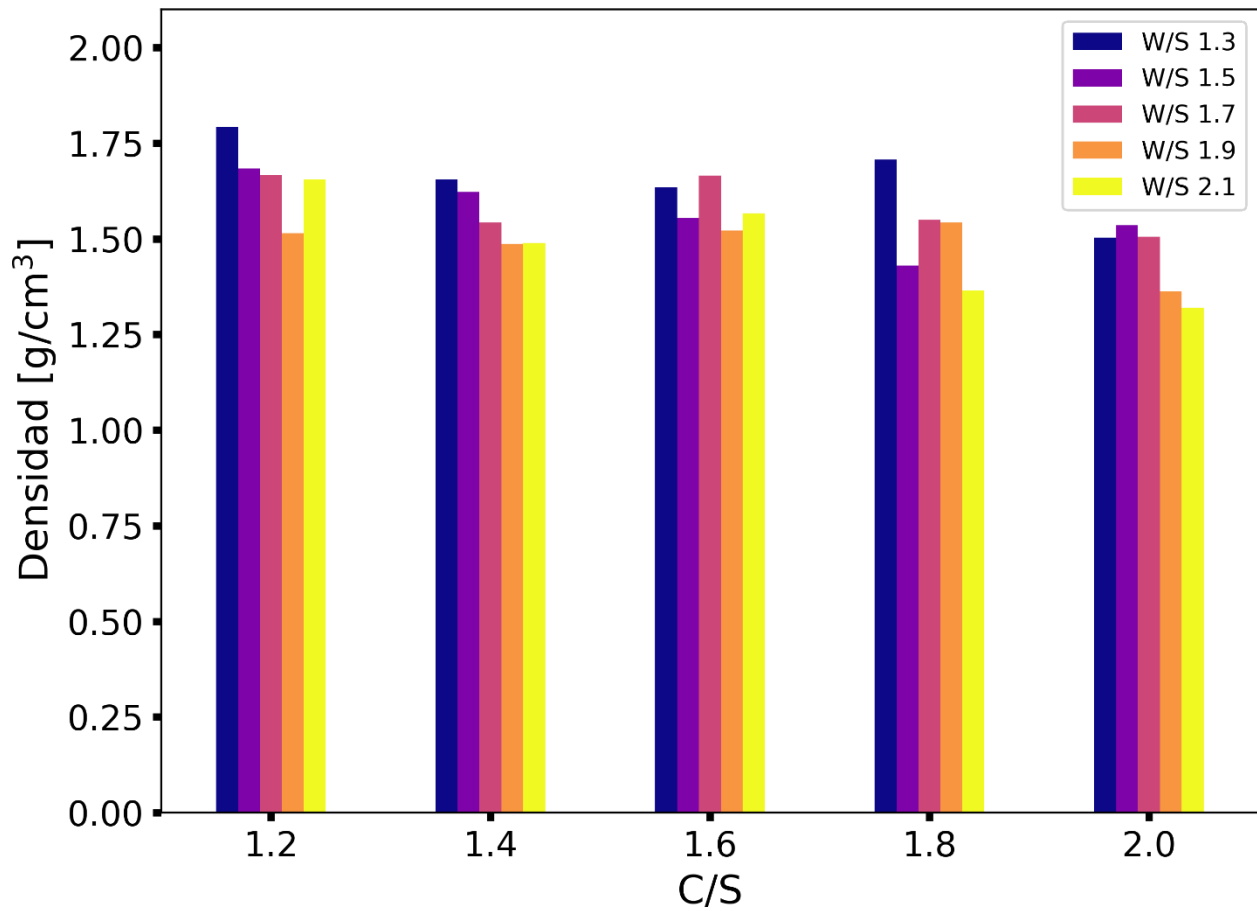
- Teleman, O., Jönsson, B., & Engström, S. (1987). A molecular dynamics simulation of a water model with intramolecular degrees of freedom. *Molecular Physics*, *60*(1), 193–203.
- Teppen, B. J., Rasmussen, K., Bertsch, P. M., Miller, D. M., & Schäfer, L. (1997). Molecular dynamics modeling of clay minerals. 1. Gibbsite, kaolinite, pyrophyllite, and beidellite. *The Journal of Physical Chemistry B*, *101*(9), 1579–1587.
- Tomosawa, F., & Noguchi, T. (1993). Relationship between compressive strength and modulus of elasticity of high-strength concrete. *Proceedings of the Third International Symposium on Utilization of High-Strength Concrete*, *2*, 1247–1254.
- Toukan, K., & Rahman, A. (1985). Molecular-dynamics study of atomic motions in water. *Physical Review B*, *31*(5), 2643.
- van der Spoel, D., van Maaren, P. J., & Berendsen, H. J. C. (1998). A systematic study of water models for molecular simulation: derivation of water models optimized for use with a reaction field. *The Journal of Chemical Physics*, *108*(24), 10220–10230.
- Wan, X., Hou, D., Zhao, T., & Wang, L. (2017). Insights on molecular structure and micro-properties of alkali-activated slag materials: a reactive molecular dynamics study. *Construction and Building Materials*, *139*, 430–437.
- Wang, P., Sen, Ferguson, M. M., Eng, G., Bentz, D. P., Ferraris, C. F., & Clifton, J. R. (1998). <sup>1</sup>H nuclear magnetic resonance characterization of Portland cement: molecular diffusion of water studied by spin relaxation and relaxation time-weighted imaging. *Journal of Materials Science*, *33*(12), 3065–3071. <https://doi.org/10.1023/A:1004331403418>
- Wu, H., Xu, D., Yang, M., & Zhang, X. (2016). Surface Structure of Hydroxyapatite from Simulated Annealing Molecular Dynamics Simulations. *Langmuir*, *32*(18), 4643–4652. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b04667>

- Wu, L., Farzadnia, N., Shi, C., Zhang, Z., & Wang, H. (2017). Autogenous shrinkage of high performance concrete: A review. *Construction and Building Materials*, *149*, 62–75.
- Zhang, M., Chen, J., Lv, Y., Wang, D., & Ye, J. (2013). Study on the expansion of concrete under attack of sulfate and sulfate--chloride ions. *Construction and Building Materials*, *39*, 26–32.
- Zhou, Y., Hou, D., Jiang, J., & Wang, P. (2016). Chloride ions transport and adsorption in the nano-pores of silicate calcium hydrate: experimental and molecular dynamics studies. *Construction and Building Materials*, *126*, 991–1001.
- Zuquan, J., Wei, S., Yunsheng, Z., Jinyang, J., & Jianzhong, L. (2007). Interaction between sulfate and chloride solution attack of concretes with and without fly ash. *Cement and Concrete Research*, *37*(8), 1223–1232.

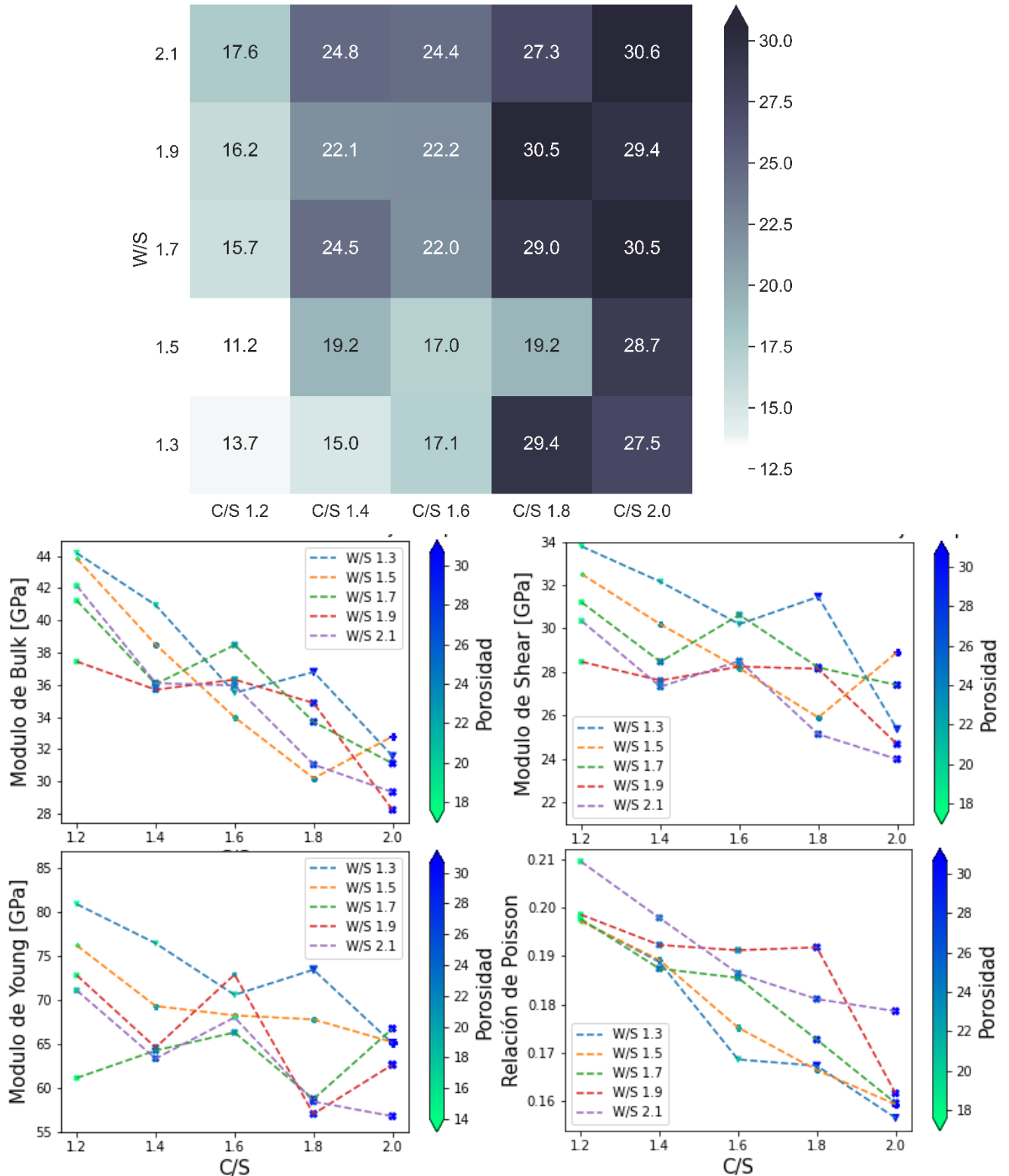
## Apéndices

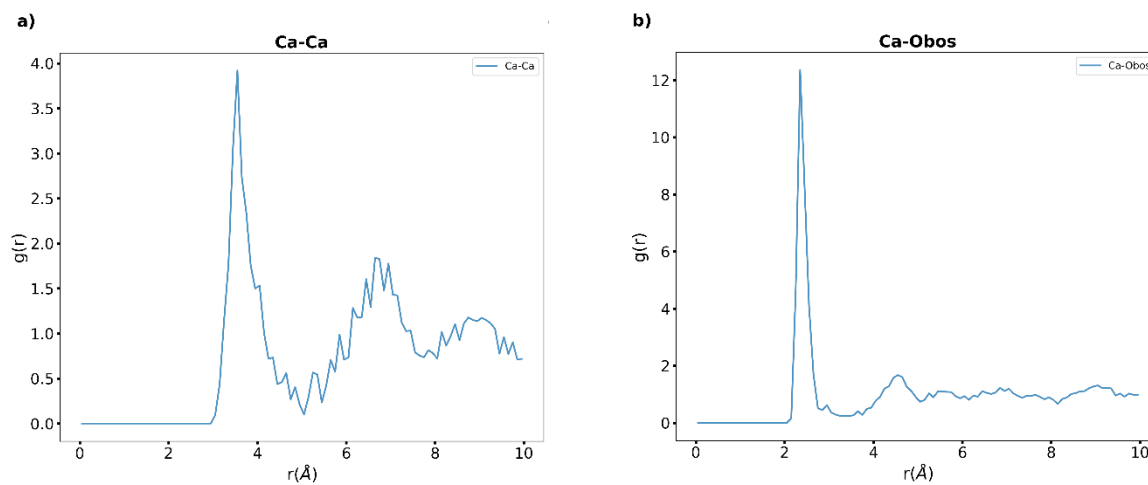
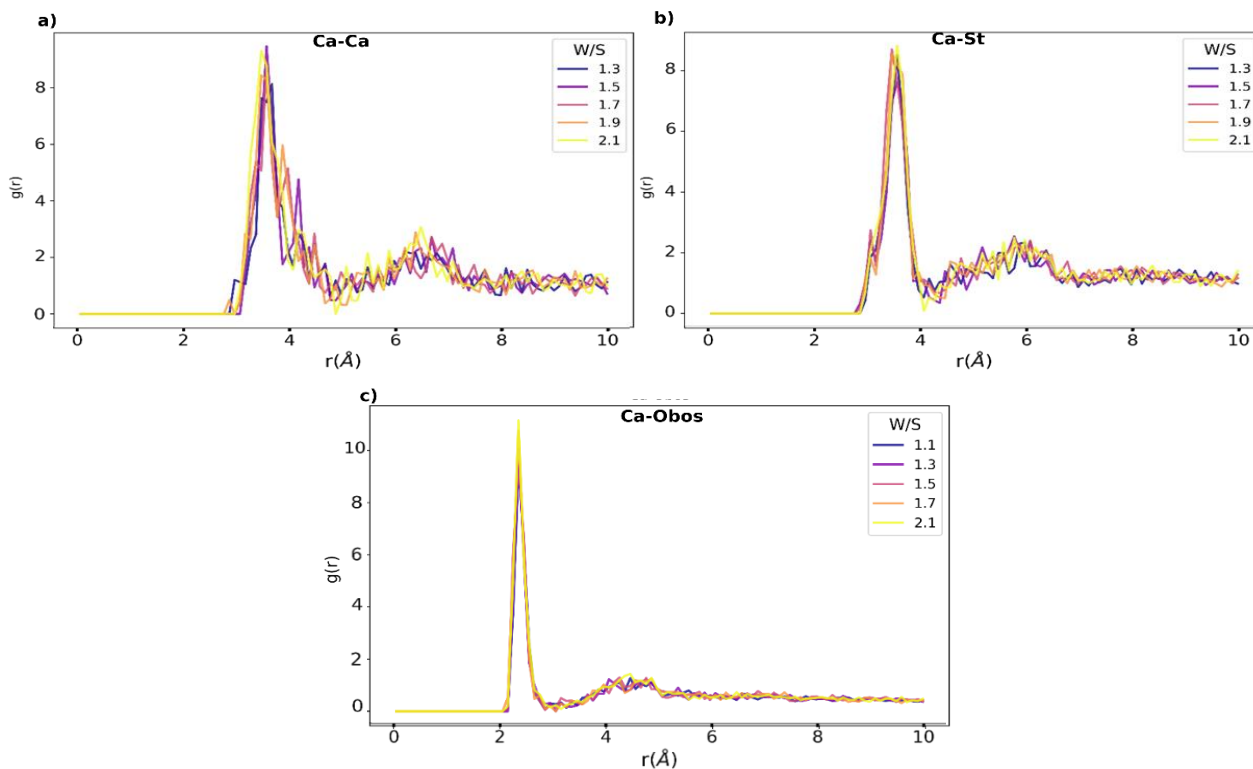
## Apéndice A. Propiedades termodinámicas.

Figura A 1. Cambio de la densidad para todas las relaciones C/S y W/S sin aguas en la lámina compleja.

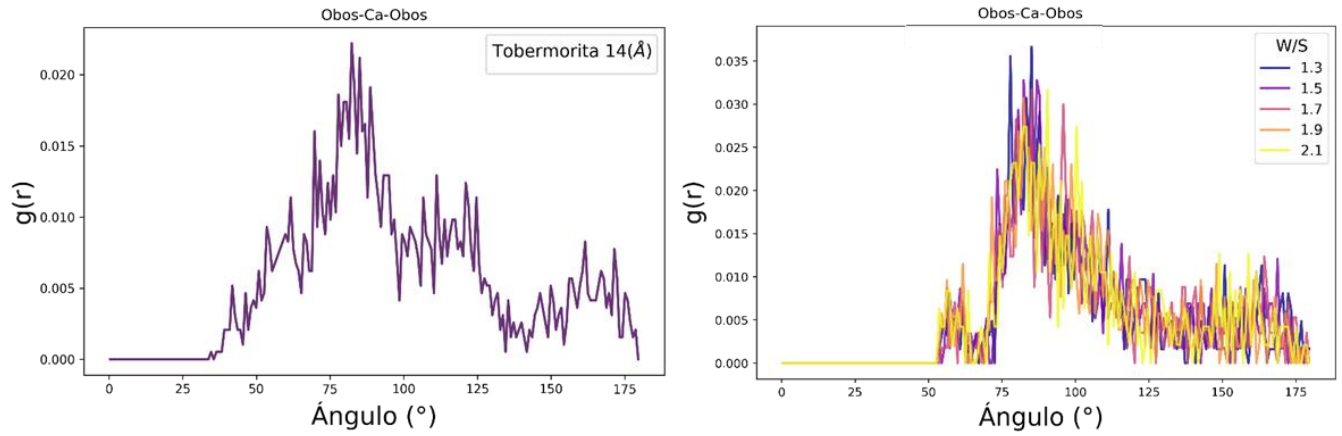


**Figura B 1. a) Mapa de calor del grado de porosidad para los modelos sin moléculas de agua en la lámina compleja y b) Relación entre porosidad y propiedades mecánicas.**



**Figura B 3. Perfiles de distribución radial para Ca de la Tobermorita 14 Å.****Figura B 2. Perfiles de distribución radial para todas las relaciones W/S y C/S 1.2 para las interacciones a) Ca-Ca, b) Ca-St y c) Ca-Obos.**

**Figura B 4. Perfiles de distribución angular para Obos-Ca-Obos para todas las relaciones W/S y C/S 1.2 a) Tobermorita 14 y b) gel C-S-H.**



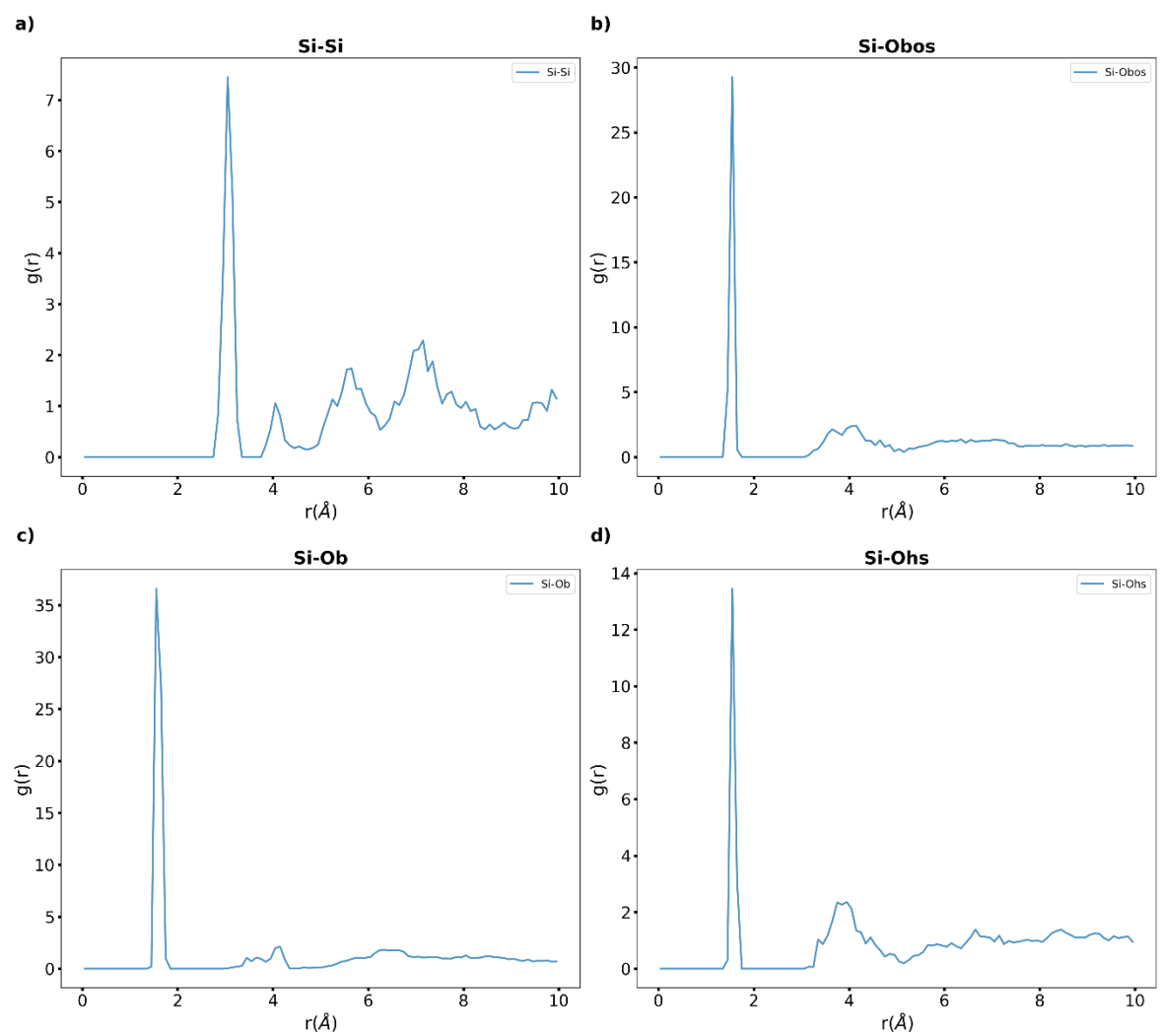
**Figura B 5. Perfiles de distribución radial para Si de la Tobermorita 14 Å.**

Figura B 6. Perfiles de distribución radial para todas las relaciones W/S y C/S 1.2 1 . a) Si-Si, b) Si-Ob, c) Si-Obos y d) Si-Oh.

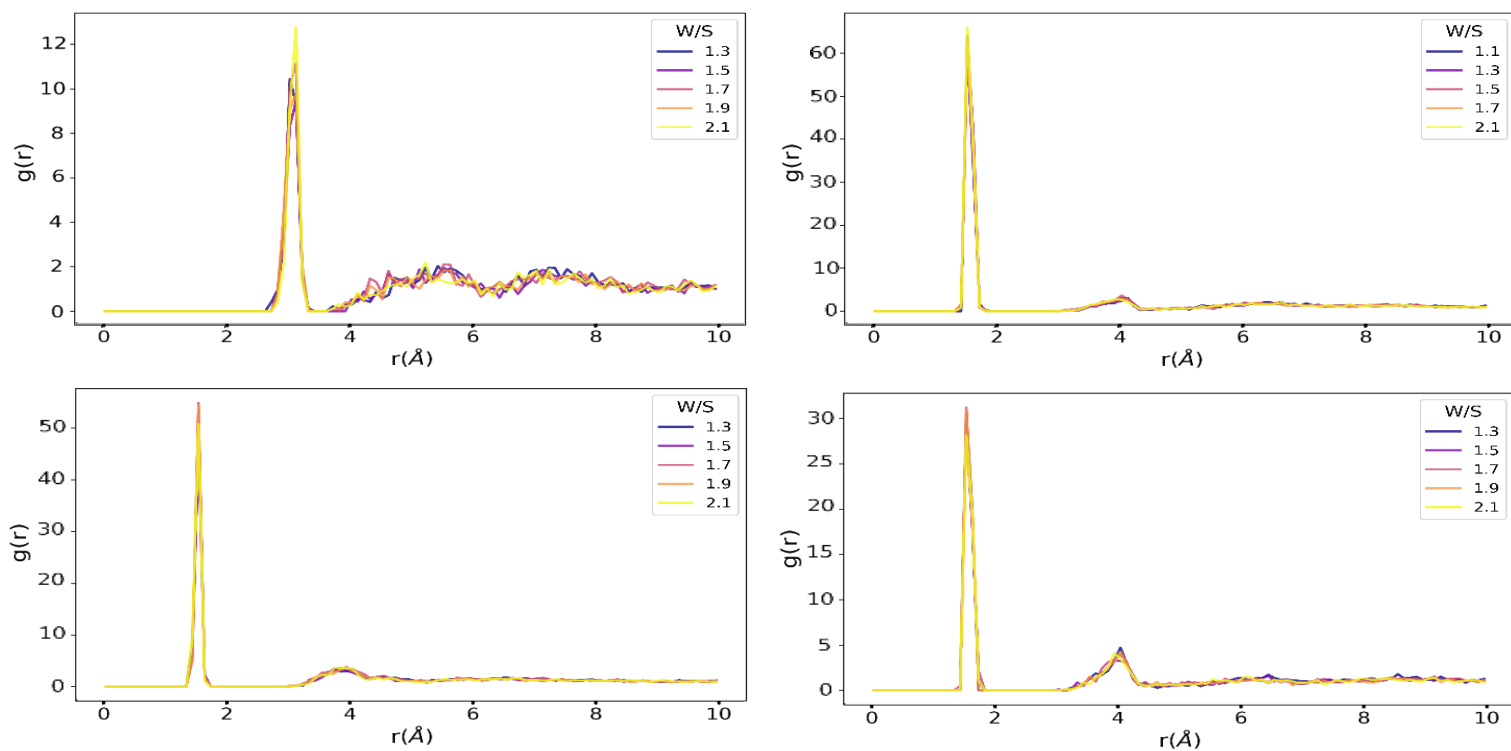
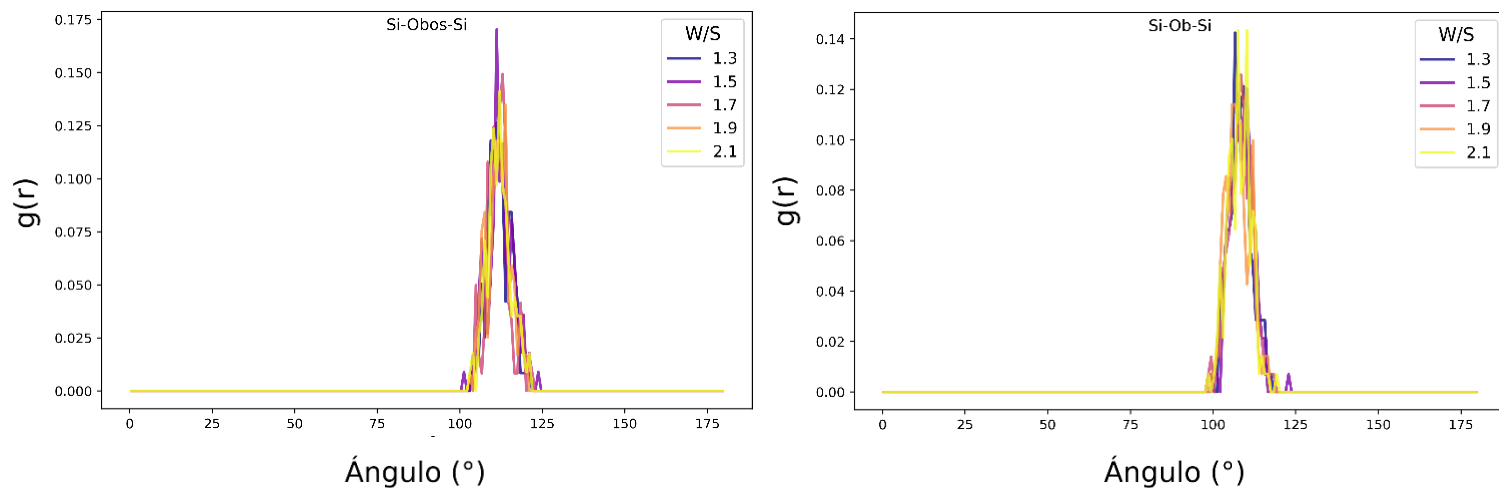
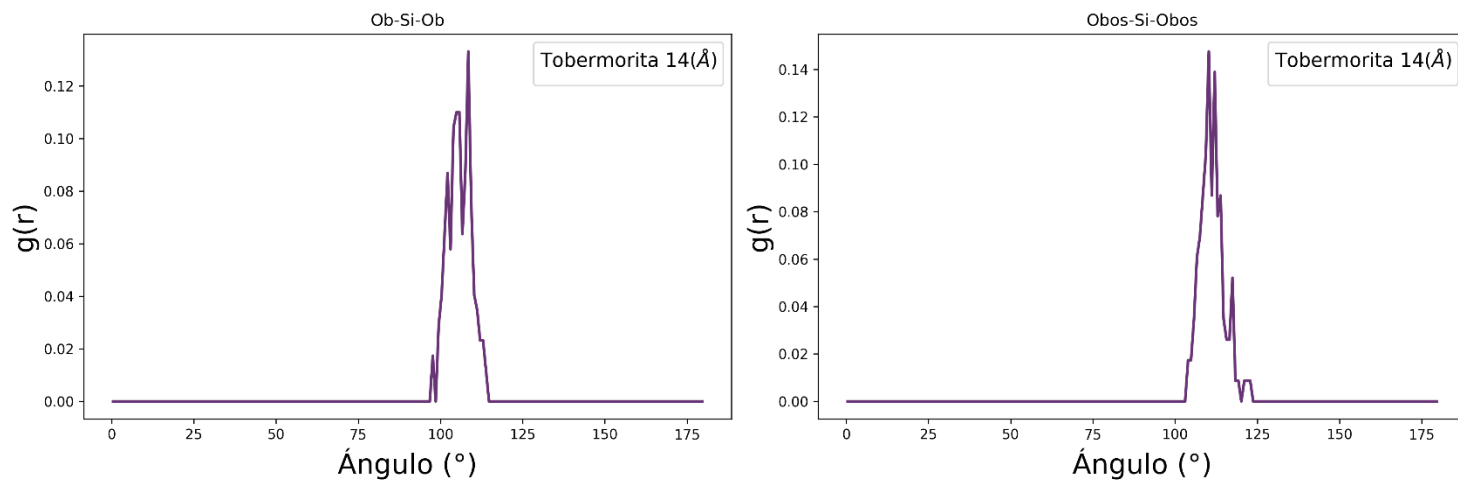
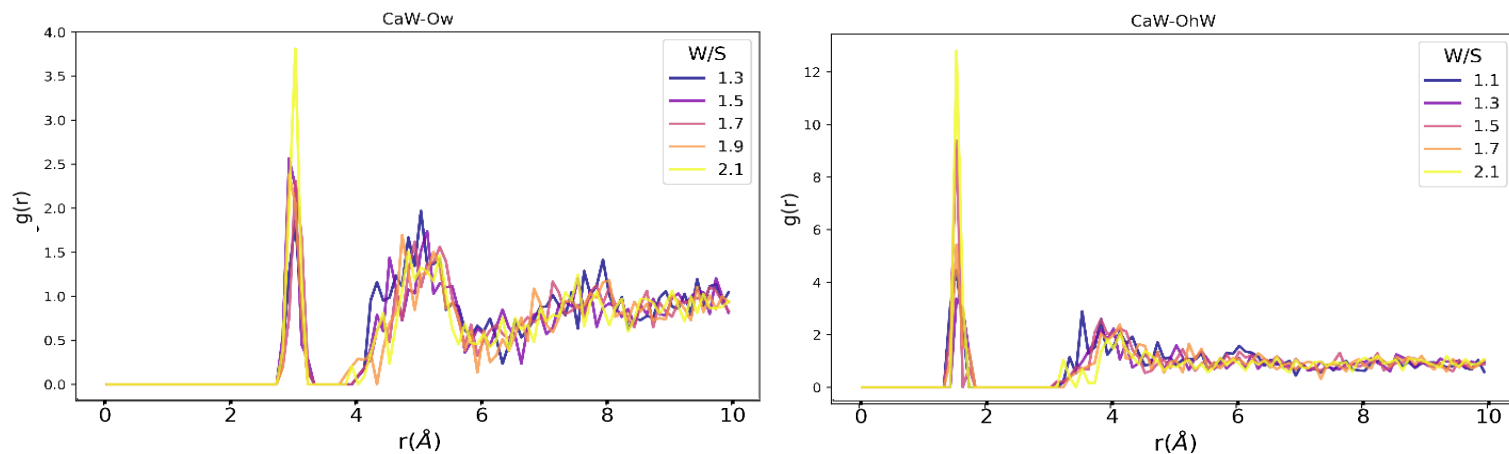
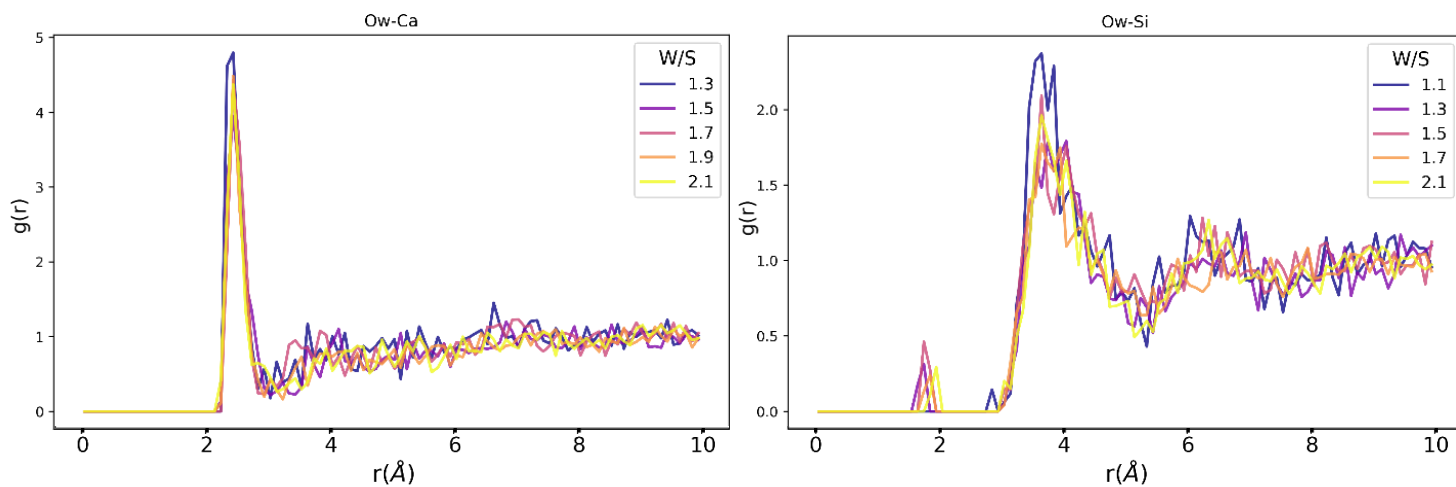


Figura B 7. Perfiles de distribución angular para todas las relaciones W/S y C/S 1.2. a) Obos-Si-Obos, b) Ob- Si-Ob.

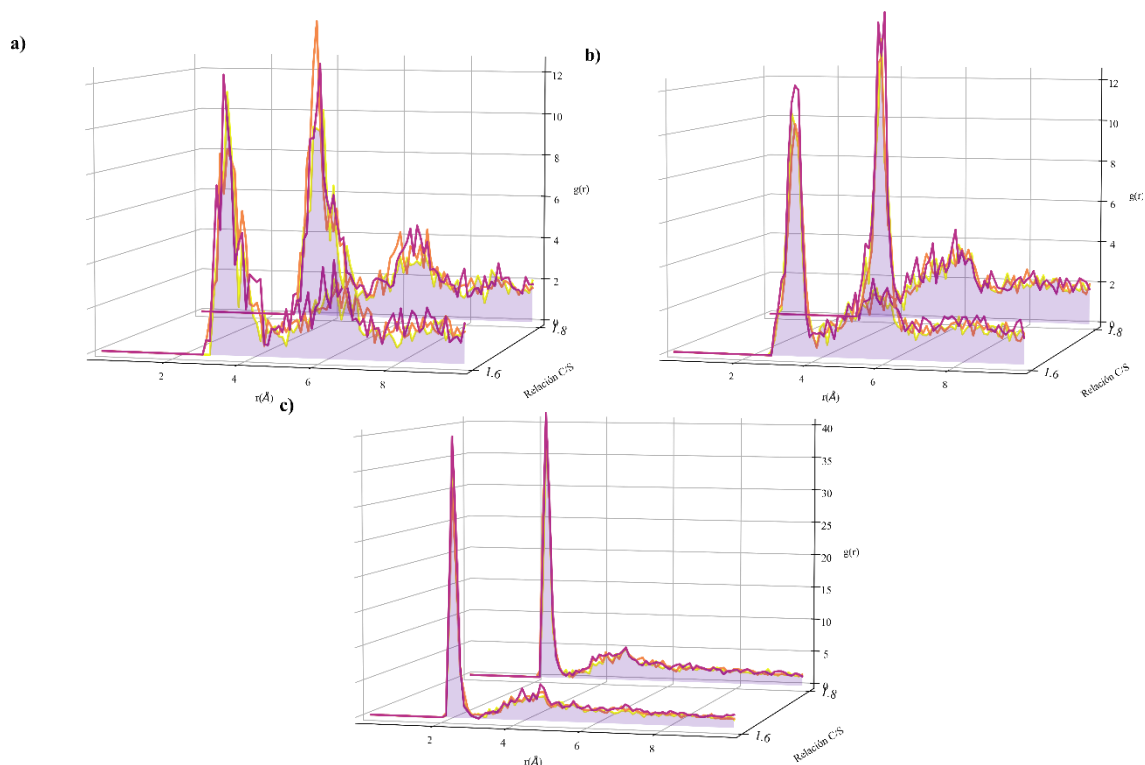


**Figura B 8. Perfil de distribución angular para Si de la Tobermorita 14 Å.****Figura B 9. Perfiles de distribución radial para todas las relaciones W/S y C/S 1.2 usando el campo de fuerza Clayff. a) CaW-Ohw y b) CaW-Ow.**

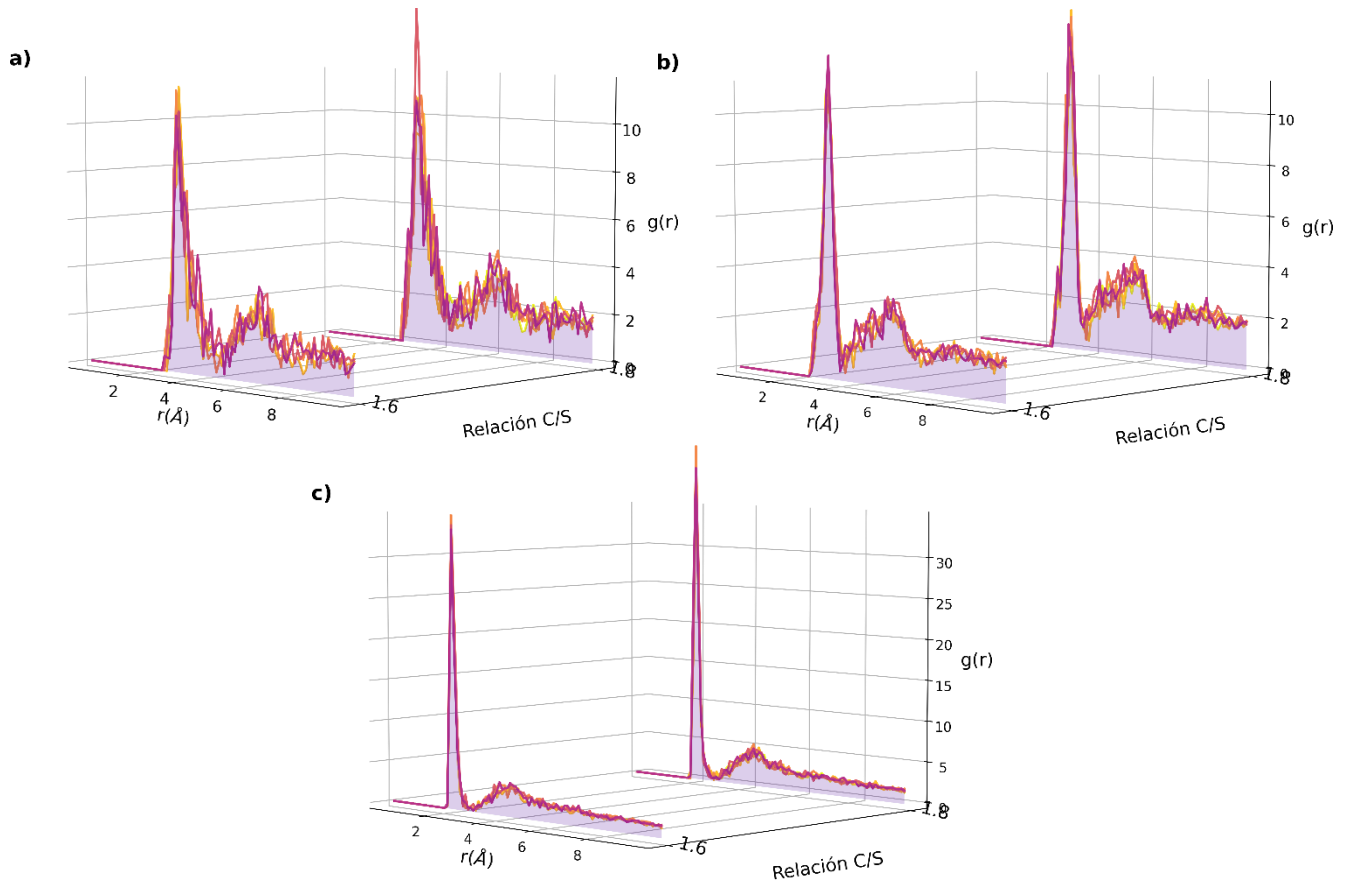
**Figura B 10. Perfiles de distribución radial para todas las relaciones W/S y C/S 1.1 1 usando el campo de fuerza Clayff. a) Ow-Si y b) Ow-Ca.**



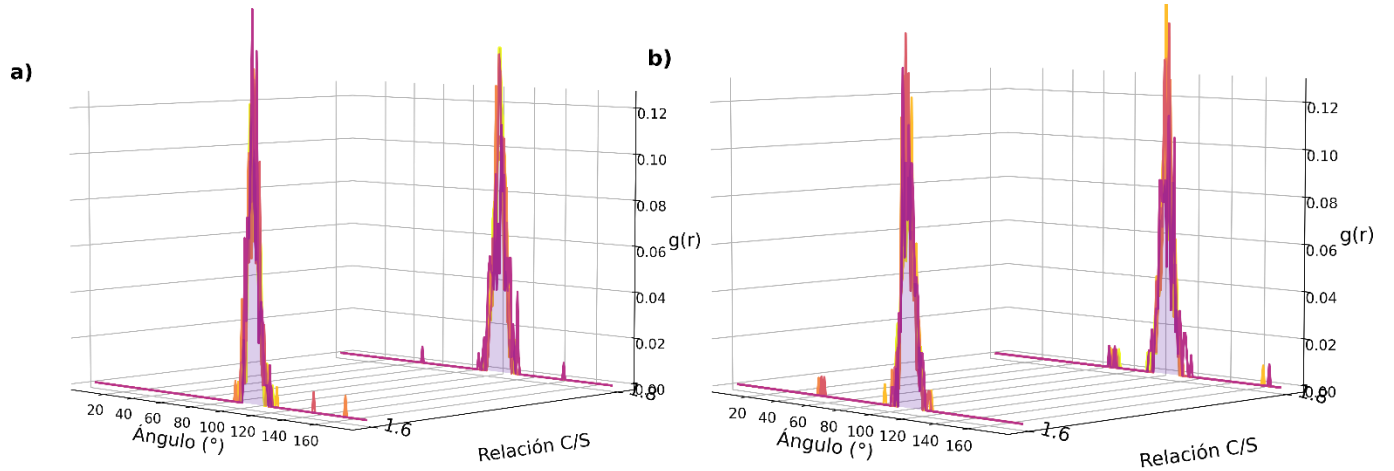
**Figura B 11. Perfiles de distribución radial para todas las relaciones W/S y C/S a) Ca-Ca, b) Ca-Si, c) Si-Obos con 4 iones hierro.**



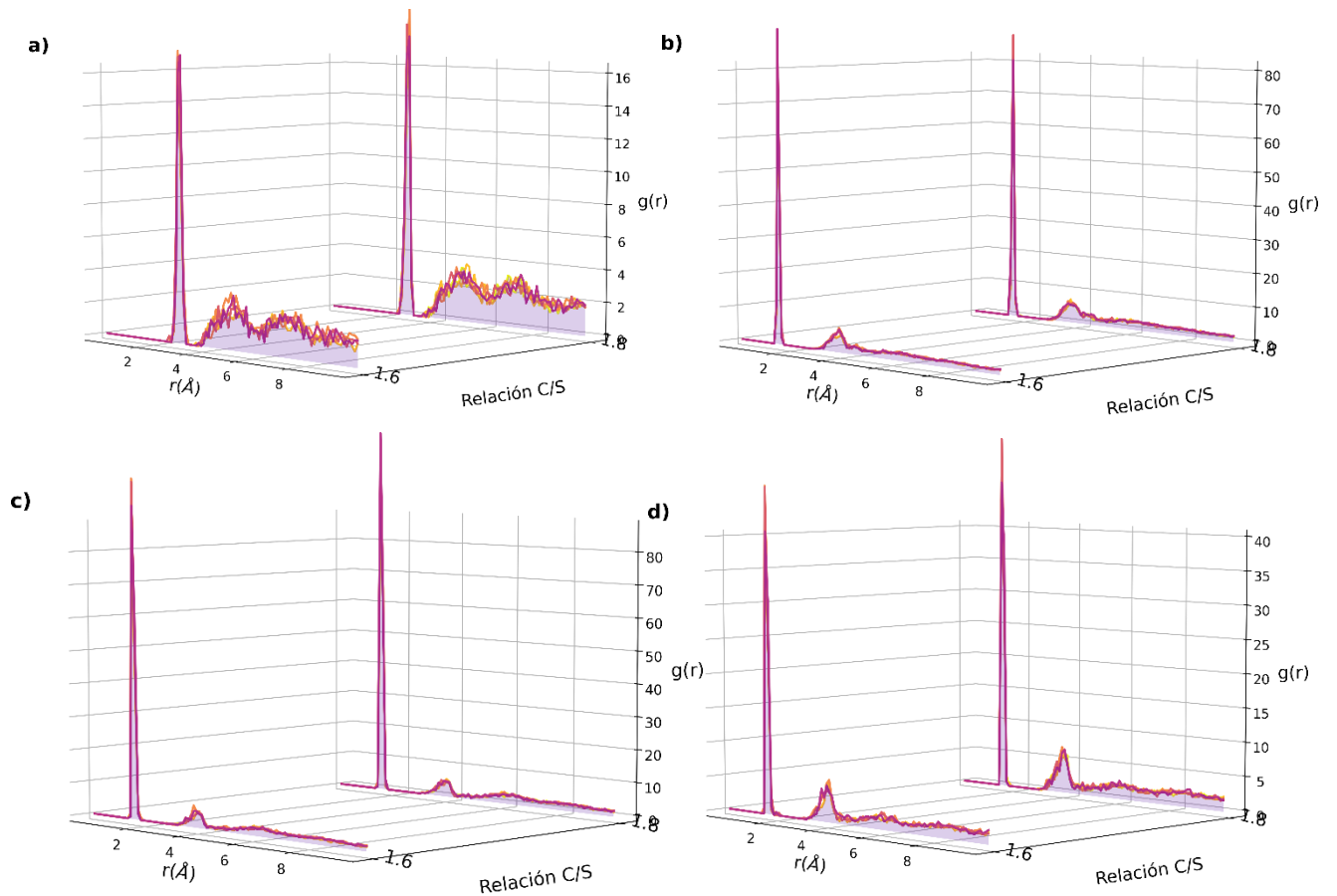
**Figura B 12. Perfiles de distribución radial variando la cantidad de hidróxido de hierro (III) para relación C/S 1.6 y W/S 1.3 a) Ca-Ca, b) Ca-Si, c) Ca-Obos.**



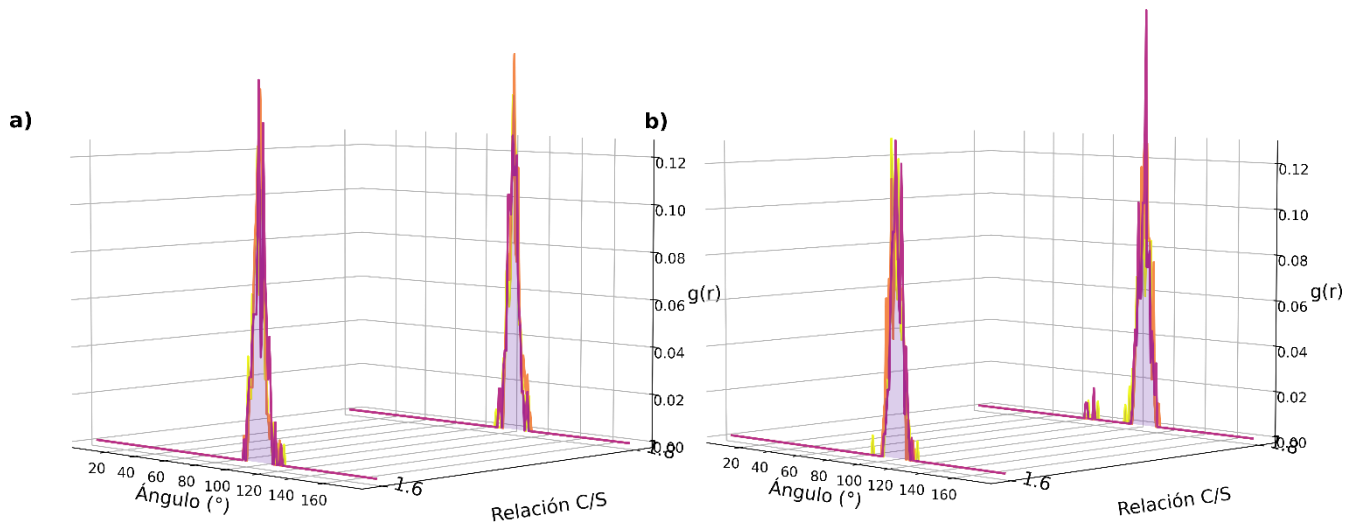
**Figura B 13. Perfiles de distribución angular para todas las relaciones variando las relaciones C/S y W/S. a) Ob-Si-Ob, b) Obos-Si-Obos.**



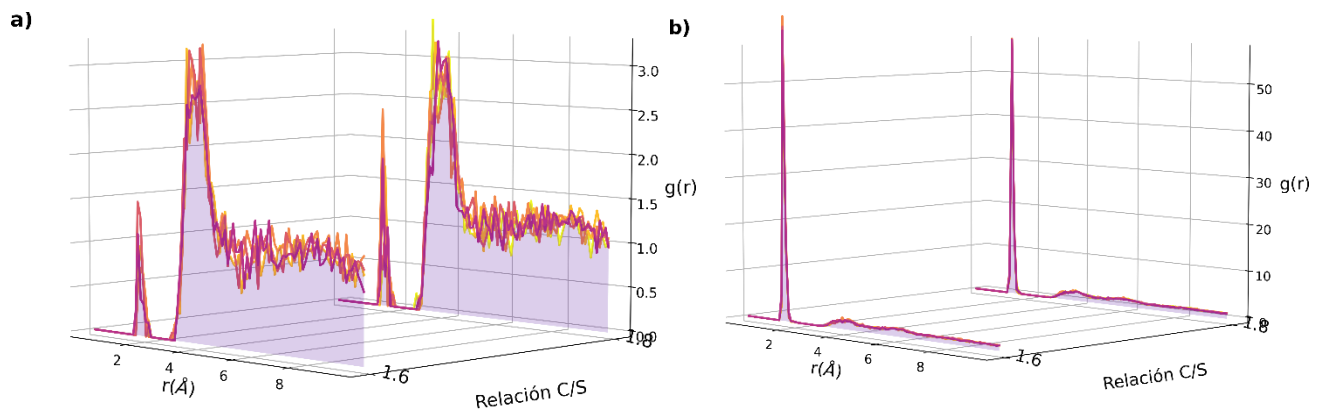
**Figura B 14. Perfiles de distribución radial variando la cantidad de hidróxido de hierro (III) para relación C/S 1.6 y W/S 1.3 a) Si-Si, b) Si-Obos, c) Si-Ob y d) Si-Oh.**

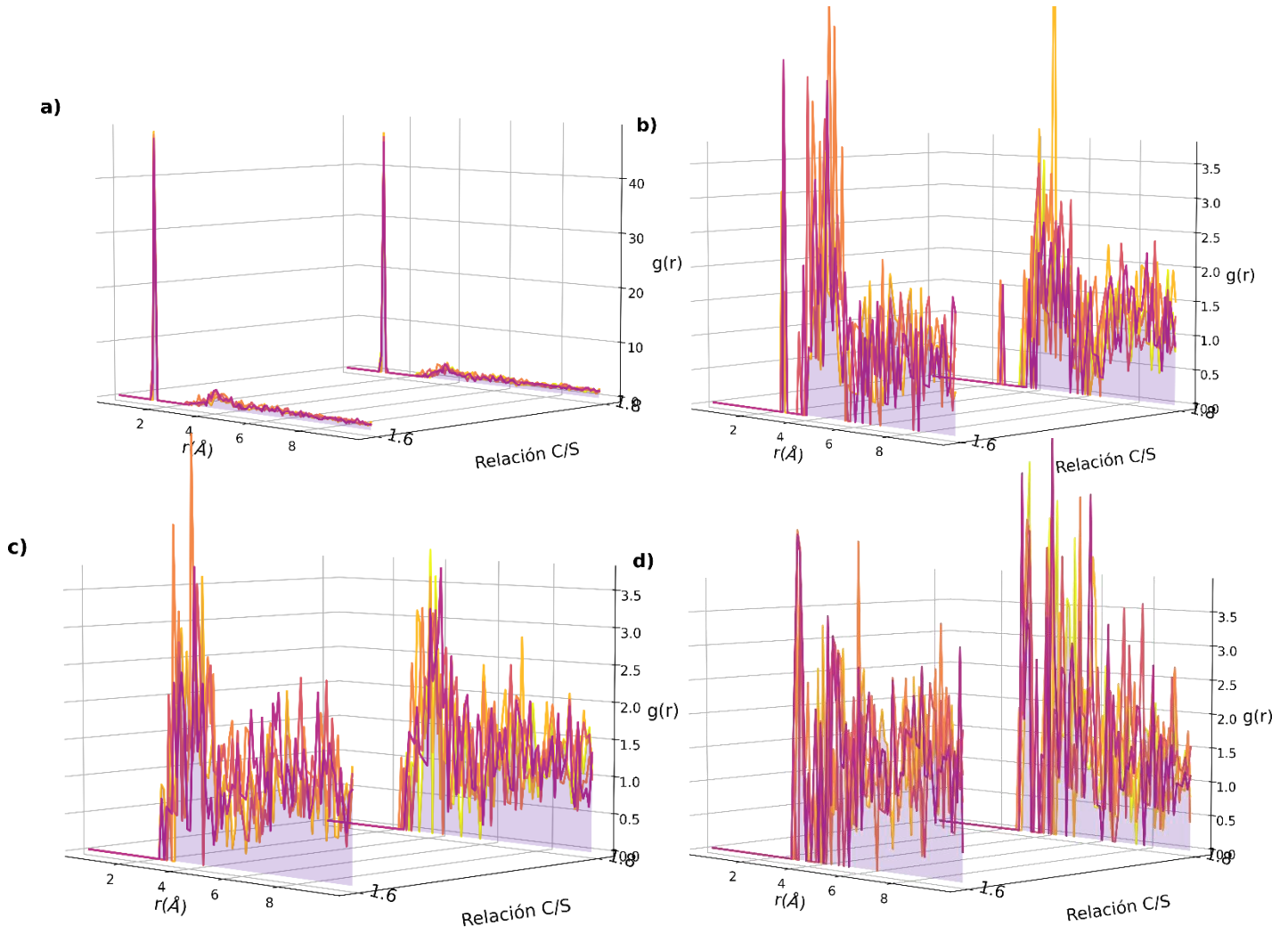


**Figura B 15. Perfiles de distribución angular para todas las relaciones variando las cantidades de hidróxido de hierro (III). a) Ob-Si-Ob, b) Obos-Si-Obos.**

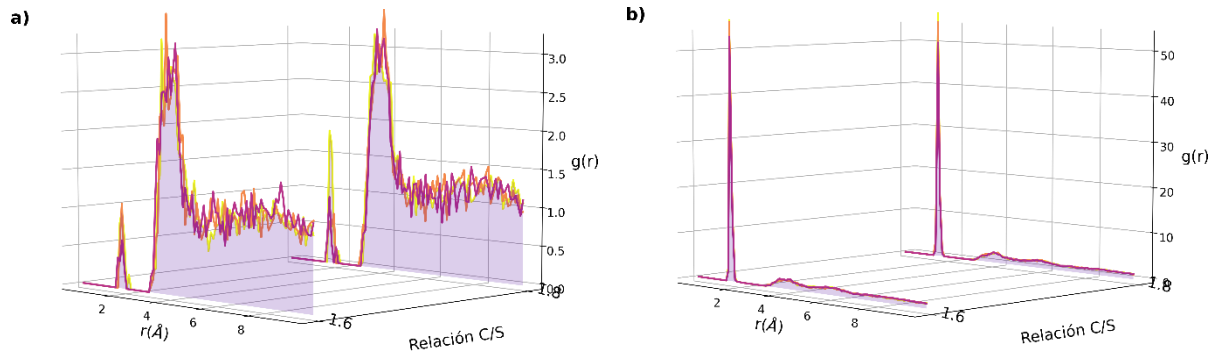


**Figura B 16. Perfiles de distribución radial para todas las relaciones W/S bajo relaciones C/S 1.6 y 1.8 . a) Caw-Ohw, b) Caw-Ow con 4 iones de hierro.**



**Figura B 17. Perfiles de distribución radial para 4 iones de hierro (III) junto a la variación de C/S y W/S****a) Fe-Ohw, b) Fe-Caw c) Fe-Ow y d) Fe-Cao con 4 iones de hierro.**

**Figura B 18. Perfiles de distribución radial para relaciones variando la cantidad de Hidróxido de hierro (III) a) Caw-Ohw, b) Ca-Ow.**



**Figura B 19. Perfiles de distribución angular para Caw-Ohw a) cantidades de Hidróxido de hierro (III) constante b) variando cantidades de hidróxido de hierro (III).**

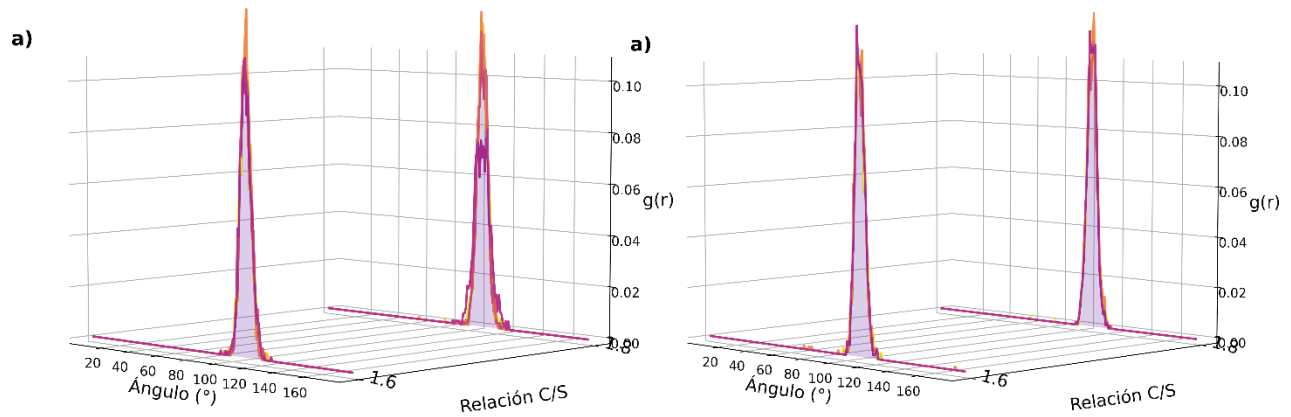
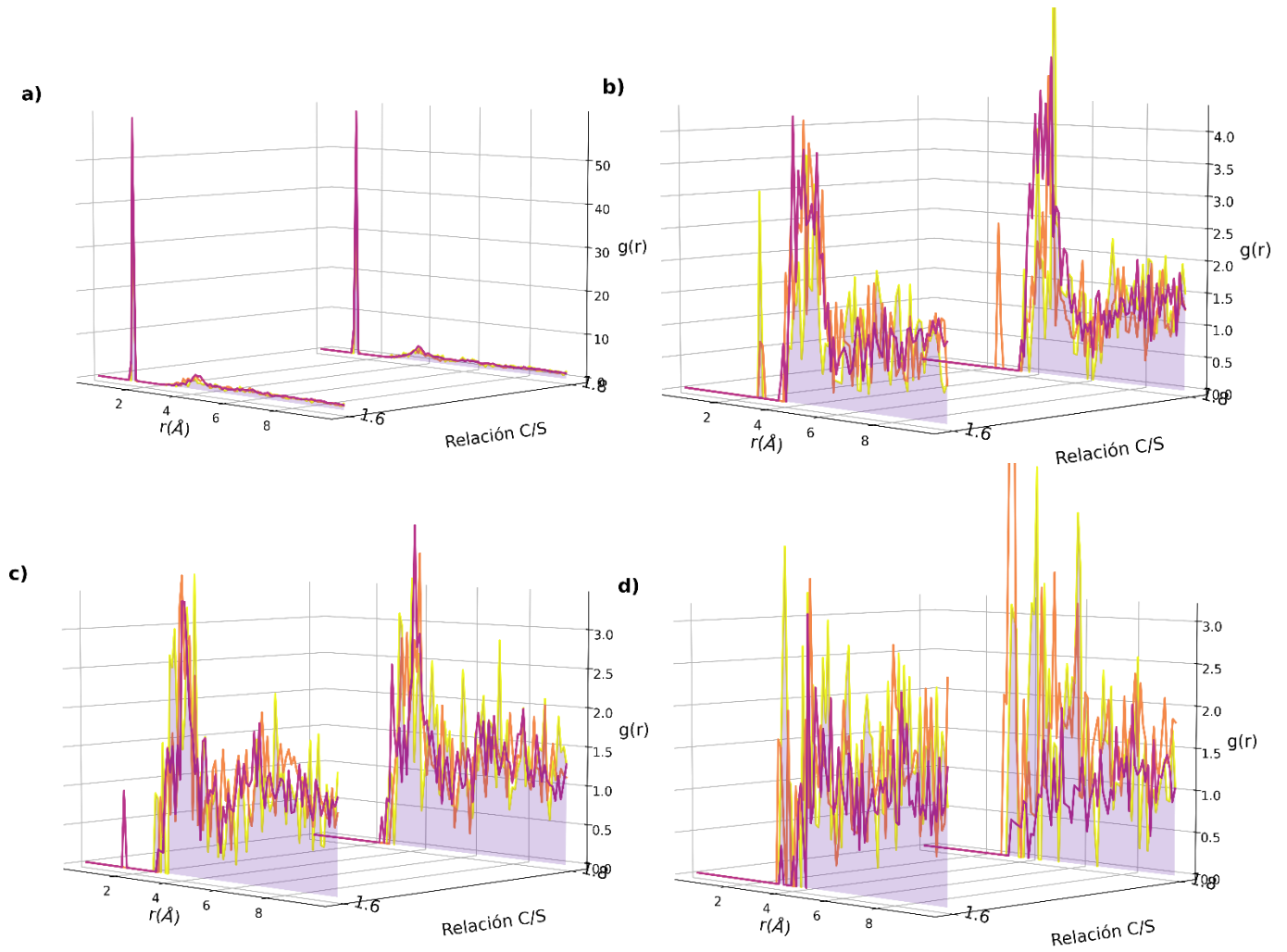
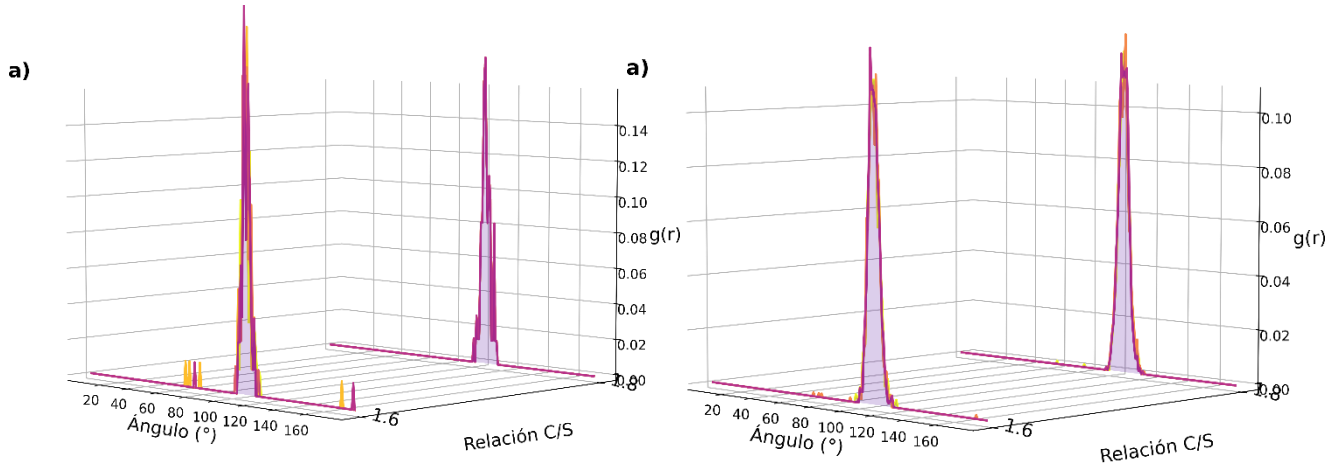


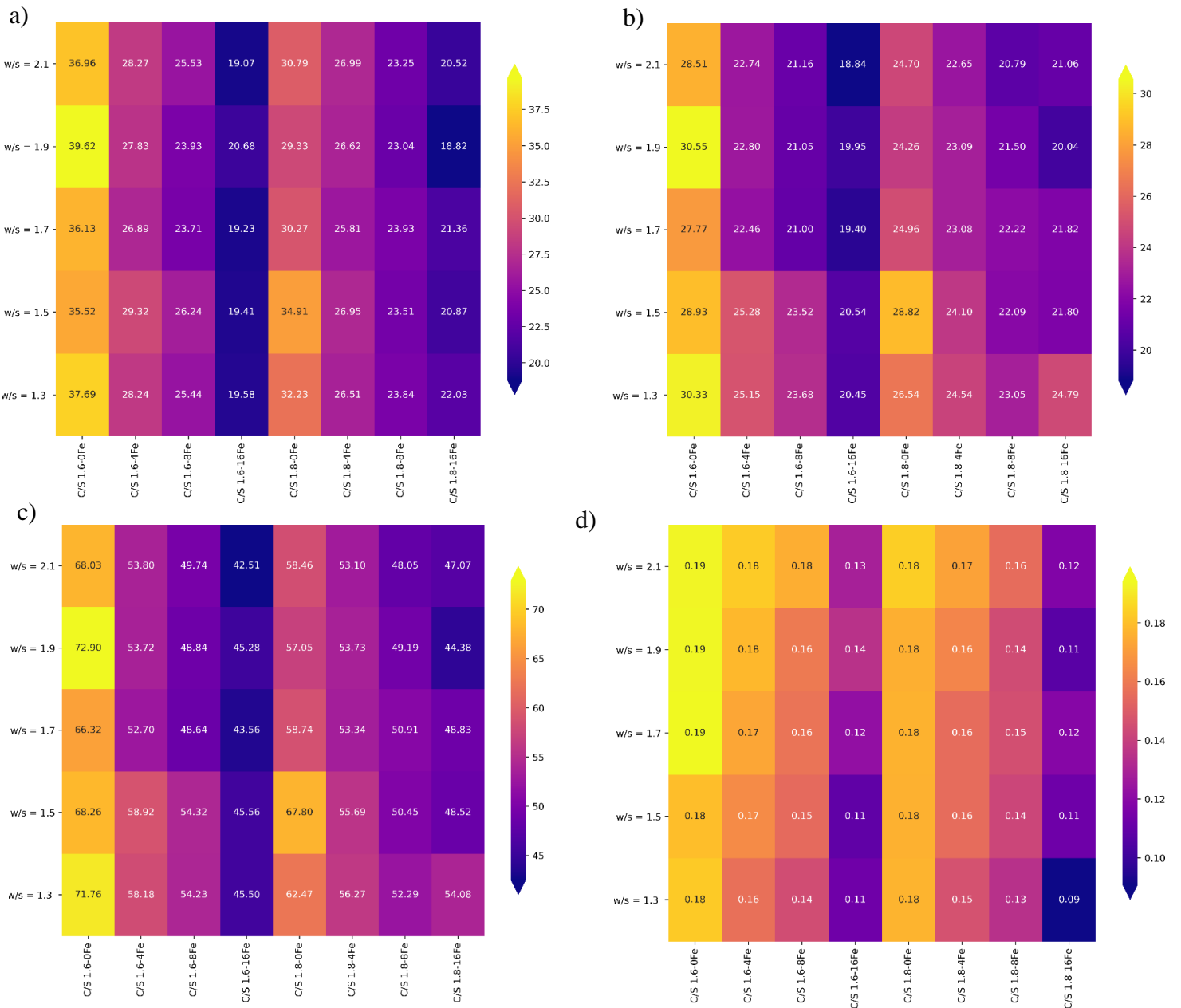
Figura B 20. Perfiles de distribución radial para todas las relaciones W/S bajo relaciones C/S 1.6 y 1.8 a) Fe-Ohw, b) Fe-Caw c) Fe-Ow y d) Fe-Cao.



**Figura B 21. Perfiles de distribución angular para Fe-Ohw a) cantidades de hidróxido de hierro (III) constante b) variando cantidades de hidróxido de hierro (III).**



**Figura B 22. Mapa de calor de los módulos de a) Bulk Total b) Shear Total c) Young y d) Relación de Poisson para diferentes cantidades de hidróxido de hierro (III).**



```
1. #LAMMPS Input file
2. # Title
3. clear
4.
5. # -----other settings -----
6. variable fs index 0.5 # 0.5 fs
7. variable ps index 100000 # 100 ps
8. variable nfrequ index 100 # = Nevery * Nrepeat
9. variable nstep equal ${ps}/${fs}
10. variable nstep2 equal ${ps}/(2*${fs})
11. variable heatnpt equal 2000
12. variable heatnvt equal ${heatnpt}*7
13. variable tdamp equal ${fs}*100
14. variable pdamp equal ${fs}*1000
15. # ----- Structure settings -----
16. units real
17. atom_style full
18. dimension 3
19. boundary p p p
20. timestep ${fs}
21.
22. # ----- Potential settings -----
23. pair_style lj/cut/coul/long 10.0 10.0
24. special_bonds lj/coul 0.000000 1.00000 1.000000 angle yes dihedral no
25. pair_modify mix arithmetic
26. bond_style harmonic
27. angle_style harmonic
28. box tilt large
29. #-----Read structure-----
30. read_data lmp.dat # read initial data
31. replicate 2 2 1
32. set type 1 charge 1.3600 #CAO
33. set type 2 charge 2.0 #Caw
34. set type 3 charge 0.4250 #Ho
35. set type 4 charge -1.0532 #Ob
36. set type 5 charge -1.1808 #Obos
37. set type 6 charge -0.9500 #Oh
38. set type 7 charge 2.100 #st
39. set type 8 charge 0.4250 #How
40. set type 9 charge 0.410 #Hw
41. set type 10 charge -0.9500 #Ohw
42. set type 11 charge -0.8200 #Ow
43. group water type 9 11
44. group ohw type 8 10
45. group caw type 2
46. group oh type 3 6
47. kspace_style ewald 1e-4
48. neighbor 3.0 bin
49. neigh_modify every 1 delay 5 check yes
50. # ----- Output setting -----
51. thermo_style custom step etotal temp lx vol press density
52. thermo ${nfrequ}
53.
54. # ----- Relax calculation (0 K) -----
55. print "----- Relax calculation (0 K) -----"
56. fix f1 all box/relax iso 0.0
57. minimize 1.0e-10 1.0e-10 10000 1000000
58. unfix f1
59.
60. # ----- reset timestep and dt -----
61. reset_timestep 0
62. timestep ${fs}
```

```
63.
64. # ----- Output setting -----
65. # ----- Output setting -----
66. dump          md all custom 1000 md.lampstrj id mol type x y z ix iy iz
67. compute      msd water msd com yes average yes
68. compute      msd1 ohw msd com yes average yes
69. compute      msd2 caw msd com yes average yes
70.
71. variable Energy equal etotal
72. variable pe equal pe
73. variable ke equal ke
74. variable evdwl equal evdwl
75. variable ecoul equal ecoul
76. variable epair equal epair
77. variable elong equal elong
78. variable etail equal etail
79. variable temp equal temp
80. variable press equal press
81. variable vol equal vol
82. variable lx equal lx
83. variable ly equal ly
84. variable lz equal lz
85. variable density equal density
86.
87. # ----- Check equilibration setting -----
88. fix  fout2 all ave/time 1 1000 1000 v_pe v_ke v_evdwl v_ecoul v_epair v_elong v_etail
v_temp v_press v_vol v_lx v_ly v_lz v_density ave running file min.profile
89. fix  fout1 all ave/time 1000 1 1000 v_pe v_ke v_evdwl v_ecoul v_epair v_elong v_etail v_temp
v_press v_vol v_lx v_ly v_lz v_density ave window 1 file min2.profile
90. fix  msd water ave/time 1 ${nfrequ} ${nfrequ} v_temp v_Energy v_density c_msd[4] file
msddumpfile_water
91.
92. velocity      all create 300.0 123456789
93.
94. fix ab all shake 0.0001 20 0 b 2 a 1
95.
96. # ----- Equilibration (NVT) -----
97. print "----- Equilibration (NVT) start -----"
98. fix          f1 all nvt temp 300.0 300.0 ${tdamp}
99. run          ${nstep2}
100. unfix        f1
101. write_data 300up.dat
102. write_restart 300up.restart
103. # ----- Equilibration (NPT) -----
104.
105. print "----- Equilibration (NPT) start-----"
106. fix          f1 all npt temp 300.0 300.0 ${tdamp} iso 1.0 1.0 ${pdamp}
107. run          ${nstep}
108. unfix        f1
109. #-----INICIO DE ANNEALING-----
110. print "-----UPS RAMPS-----"
111. print "-----Up 300-400 NPT-----"
112. fix          f2 all npt temp 300.0 400.0 ${tdamp} iso 1.0 1.0 ${pdamp}
113. run          ${heatnpt}
114. unfix        f2
115. write_data 400up.dat
116. write_restart 400up.restart
117. print "-----Up 400-500 NPT-----"
118. fix          f2 all npt temp 400.0 500.0 ${tdamp} iso 1.0 1.0 ${pdamp}
119. run          ${heatnpt}
120. unfix        f2
121. write_data 500up.dat
122. write_restart 500up.restart
```

```
123. print "-----Up 500-600 NPT-----"
124. fix      f2 all npt temp 500.0 600.0 ${tdamp} iso 1.0 1.0 ${pdamp}
125. run      ${heatnpt}
126. unfix    f2
127. write_data 600up.dat
128. write_restart 600up.restart
129. print "-----Up 600-700 NPT-----"
130. fix      f2 all npt temp 600.0 700.0 ${tdamp} iso 1.0 1.0 ${pdamp}
131. run      ${heatnpt}
132. unfix    f2
133. write_data 700up.dat
134. write_restart 700up.restart
135. print "-----Up 700-800 NPT-----"
136. fix      f2 all npt temp 700.0 800.0 ${tdamp} iso 1.0 1.0 ${pdamp}
137. run      ${heatnpt}
138. unfix    f2
139. write_data 800up.dat
140. write_restart 800up.restart
141. print "-----Up 800-900 NPT-----"
142. fix      f2 all npt temp 800.0 900.0 ${tdamp} iso 1.0 1.0 ${pdamp}
143. run      ${heatnpt}
144. unfix    f2
145. write_data 900up.dat
146. write_restart 900up.restart
147. print "-----Up 900-1000 NPT-----"
148. fix      f2 all npt temp 900.0 1000.0 ${tdamp} iso 1.0 1.0 ${pdamp}
149. run      ${heatnpt}
150. unfix    f2
151.
152.
153. print "----- Equilibration (NVT) 1000 -----"
154. fix      f2 all nvt temp 1000.0 1000.0 ${tdamp}
155. run      ${heatnvt}
156. unfix    f2
157. write_data 1000up.dat
158. write_restart 1000up.restart
159. print "=====
160. print "-----Cooling-----"
161. print "=====
162.
163.
164. print "-----Down 1000K-900K NVT-----"
165. fix      f2 all nvt temp 1000 900 ${tdamp}
166. run      4000
167. unfix    f2
168. fix      f2 all nvt temp 900.0 900.0 ${tdamp}
169. run      4000
170. unfix    f2
171. write_data 900down.dat
172. write_restart 900down.restart
173. print "-----Down 900K-800K NVT-----"
174. fix      f2 all nvt temp 900 800 ${tdamp}
175. run      4000
176. unfix    f2
177. fix      f2 all nvt temp 800.0 800.0 ${tdamp}
178. run      4000
179. unfix    f2
180. write_data 800down.dat
181. write_restart 800down.restart
182.
183. print "-----Down 800K-700K NVT-----"
184. fix      f2 all nvt temp 800 700 ${tdamp}
185. run      4000
```

```
186. unfix      f2
187. fix        f2 all nvt temp 700.0 700.0 ${tdamp}
188. run        4000
189. unfix      f2
190. write_data 700down.dat
191. write_restart 700down.restart
192. print "-----Down 700K-600K NVT-----"
193. fix        f2 all nvt temp 700 600 ${tdamp}
194. run        4000
195. unfix      f2
196. fix        f2 all nvt temp 600.0 600.0 ${tdamp}
197. run        4000
198. unfix      f2
199. write_data 600down.dat
200. write_restart 600down.restart
201. print "-----Down 600K-500K NVT-----"
202. fix        f2 all nvt temp 600 500 ${tdamp}
203. run        4000
204. unfix      f2
205. fix        f2 all nvt temp 500.0 500.0 ${tdamp}
206. run        4000
207. unfix      f2
208. write_data 500down.dat
209. write_restart 500down.restart
210. print "-----Down 500K-400K NVT-----"
211. fix        f2 all nvt temp 500 400 ${tdamp}
212. run        4000
213. unfix      f2
214. fix        f2 all nvt temp 400.0 400.0 ${tdamp}
215. run        4000
216. unfix      f2
217. write_data 400down.dat
218. write_restart 400down.restart
219. print "-----Down 400K-300K NVT-----"
220. fix        f2 all nvt temp 400 300 ${tdamp}
221. run        4000
222. unfix      f2
223. fix        f2 all nvt temp 300.0 300.0 ${tdamp}
224. run        4000
225. unfix      f2
226.
227. # ----- Equilibration (NVT) -----
228. print "----- Equilibration (NVT) end -----"
229. fix        f1 all nvt temp 300.0 300.0 ${tdamp}
230. run        1000000
231. unfix      f1
232. write_data 300down.dat
233. write_restart 300down.restart
234. # ----- Equilibration (NPT) -----
235. print "----- Equilibration (NPT) end -----"
236. fix        f1 all npt temp 300.0 300.0 ${tdamp} iso 1.0 1.0 ${pdamp}
237. run        6000000
238. unfix      f1
239.
240. # ----- Output restart data -----
241. write_data 300p.dat
242. write_restart 300p.restart
243. include mech.mod
244.
245. print "=====
246. print "-----END-----"
247. print "=====
```