

Estudio de Dinámica Molecular del Efecto de Nanopartículas de Óxido de Grafeno Sobre  
Propiedades Mecánicas del Cemento para Pozos de Petróleo

Angela Daniela García Pedraza

Kevin David Mejía Jaramillo

Trabajo de Grado como Requisito para Optar al Título del Título de Ingeniero de Petróleos

Director

Emiliano Ariza León

Ph.D. en Ingeniería Química

Codirector

Andrés Camilo López Meza

Químico

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas

Escuela de Ingeniería de Petróleos

Bucaramanga

2022

### Dedicatoria

*A Dios y la Virgen por la vida y por guiarme a lo largo de los años de manera sabia y permitirme llegar a este momento.*

*A mis padres Willan Garcia Y Milena Pedraza, por su constante apoyo durante toda mi vida, por siempre estar pendiente de mi por sus consejos y sus enseñanzas por su amor infinito.*

*A mis hermanos Brayan Garcia y Ricardo Garcia, por compartir la vida y hacerla perfecta.*

*A Oscar Rodríguez por su cariño y motivación*

*A mi compañero de tesis por toda su comprensión y apoyo durante este largo proceso, por todos sus esfuerzos, y por ser una excelente persona y compañero*

*A mis compañeros y amigos por haber hecho de mi vida universitaria la mejor de la cual llevare recuerdos con infinito cariño.*

*Y a todas las personas que aún están en mi vida y los que ya no están, por todos ustedes y por su amor incondicional.*

**Angela Daniela García Pedraza**

### Dedicatoria

*A mi madre amada Ana Jaramillo que ha estado conmigo en cada instante de mi vida como fuente de inspiración y apoyo incondicional.*

*A mis hermanas Vanessa Mejía y Mariangel Vergel por darme todo su amor y ser una de las razones para salir adelante.*

*A mi padre Jesús Mejía que desde las alturas ha estado conmigo guiando y respaldando cada decisión que he tomado a lo largo de mi vida.*

*A mis tíos(as) Jaime Mejía y Sofía Mejía por contribuir a mi formación y ser un ejemplo a seguir para hacer de mí la persona que hoy soy.*

*A mi novia Adriana Eslava porque desde que está en mi vida mis días son más felices y encuentro más motivación en lo que hago.*

*A Gerson Correa por ser como mi segundo padre que me aconseja y respalda en cada situación que se me presenta.*

*A mis mejores amigos Owen Rubio, Camilo Arroyo y Juan Bernal por hacer parte de mi vida y llenarla de gratos momentos.*

*A mi familia y cada uno de sus integrantes por llenar mi existencia de un inmenso cariño desde el momento en que nací.*

*A todos mis compañeros y amigos que han creado experiencias y recuerdos inolvidables para mí.*

**Kevin David Mejía Jaramillo**

### Agradecimientos

*A nuestro tutor, guía y mentor Andrés Camilo López Meza por todo su apoyo, paciencia y ayuda durante el proceso investigativo, sin él, el desarrollo de este proyecto no fuera sido posible.*

*Al Dr. Emiliano Ariza León Dr. y Gustavo Ramírez Caballero por todos los consejos dados y la mentoría ofrecida durante este proceso de investigación.*

*Al Grupo de Investigación de Estabilidad de Pozo por darnos la oportunidad de hacer parte de este proceso de investigación.*

*A nuestra Alma Máter, la Universidad Industrial de Santander, por ser la encargada de nuestra formación profesional a lo largo de nuestra estadía como estudiantes de pregrado.*

## Tabla de Contenido

|   | <b>Pág.</b> |
|---|-------------|
| Introducción .....  | 17          |
| 1. Objetivos.....   | 20          |
| 1.1 Objetivo General.....   | 20          |
| 1.2 Objetivos Específicos.....  | 20          |
| 2. Marco Referencial.....   | 21          |
| 2.1 Descripción y Caracterización del Cemento de Completamiento .....                   | 21          |
| 2.1.1 Hidratación del Cemento .....   | 24          |
| 2.1.1.1 Hidratación fase de silicatos (C3S y C2S).....                                  | 24          |
| 2.1.1.2 Hidratación de la fase de aluminatos (C <sub>3</sub> A).....                    | 26          |
| 2.1.1.3 Hidratación de la fase ferrosa (C <sub>4</sub> AF).....                         | 27          |
| 2.1.1.4 Hidratación del sistema multicomponente que comprende el cemento Portland. .... | 27          |
| 2.1.2 Gel C-S-H .....   | 29          |
| 2.1.2.2 Estados del agua calcio .....   | 32          |
| 2.1.2.3 Densidad y contenido de agua .....  | 32          |
| 2.1.2.4 Cadenas de silicatos .....  | 33          |
| 2.1.2.5 Tobermorita como mineral análogo al gel C-S-H.....                              | 34          |
| 2.1.3 Propiedades Mecánicas .....   | 35          |
| 2.2 Óxido de Grafeno.....   | 36          |
| 2.2.1 Modelo Estructural del Óxido de Grafeno.....                                      | 37          |
| 2.2.2 Propiedades Mecánicas .....   | 38          |

|         |   |    |
|---------|---|----|
| 2.3     | Nanotecnología .....  | 38 |
| 2.3.1   | Aportes en la Industria del Petróleo y Gas.....               | 38 |
| 2.4     | Dinámica Molecular.....                                       | 40 |
| 2.4.1   | Campos de Fuerzas. ....                                       | 42 |
| 2.4.1.1 | Campo de fuerza ClayFF. ....                                  | 44 |
| 2.4.1.2 | Campo de fuerza OPLS-AA. ....                                 | 45 |
| 2.4.2   | Algoritmo de Simulación.....                                  | 46 |
| 2.4.3   | Propiedades Elásticas.....                                    | 48 |
| 3.      | Metodología .....   | 50 |
| 3.1     | Selección del campo de fuerza.....                            | 50 |
| 3.2     | Construcción de la estructura de gel C-S-H.....               | 51 |
| 3.3     | Construcción de las láminas de óxido de grafeno.....          | 53 |
| 3.4     | Elaboración de los modelos de gel C-S-H incorporando OG ..... | 55 |
| 3.5     | Proceso de simulación por dinámica molecular.....             | 56 |
| 3.5.1   | Configuración del sistema atreves del recocido simulado.....  | 57 |
| 3.5.2   | Cálculo de propiedades mecánicas .....                        | 57 |
| 4.      | Análisis de resultados .....                                  | 58 |
| 4.1     | Configuración del sistema.....                                | 58 |
| 4.2     | Validación del sistema .....                                  | 59 |
| 4.2.1   | Análisis de variables .....                                   | 60 |
| 4.2.2   | Estructura local de los átomos de Ca.....                     | 62 |
| 4.2.3   | Estructura local de los átomos de Si .....                    | 64 |
| 4.2.4   | Distribución de las partículas en la estructura de C-S-H..... | 65 |

|       |   |    |
|-------|---|----|
| 4.3   | Propiedades mecánicas .....   | 67 |
| 4.3.1 | Modulo de Bulk o compresibilidad.....   | 68 |
| 4.3.2 | Módulo de Shear o cizallamiento .....   | 68 |
| 4.3.3 | Módulo de Young .....   | 69 |
| 4.3.4 | La relación de Poisson .....  | 70 |
| 4.4   | Inclusión de los modelos de óxido de grafeno en las estructuras de C-S-H..... | 70 |
| 4.4.1 | Propiedades Mecánicas.....  | 71 |
| 5.    | Conclusiones .....  | 76 |
| 6.    | Recomendaciones .....   | 78 |
|       | Referencias Bibliográficas .....  | 79 |
|       | Apéndice .....  | 88 |

**Lista de Tablas**

|  | <b>Pág.</b> |
|--|-------------|
| Tabla 1. Notación utilizada para compuestos del cemento.....   | 21          |
| Tabla 2. Composición mineralógica del Clinker usado para el cemento Portland .....   | 22          |
| Tabla 3. Soluciones nanotecnológicas ante los retos actuales y futuros de la industria de los hidrocarburos. ....  | 39          |
| Tabla 4. Cantidad de iones que se incluyeron en el sistema. ....   | 53          |
| Tabla 5. Cantidad de moléculas de agua añadidas al sistema según la relación W/Si. ....  | 53          |
| Tabla 6. Número de grupos funcionales y átomos presentes en los modelos realizados de óxido de grafeno. ....   | 55          |
| Tabla 7. Constantes elásticas en GPa asociadas a los modelos con relación W/Si 1.2, 1.4, 1.6, 1.8 y 2.0.....   | 67          |
| Tabla 8. Módulo de Bulk promedio en GPa calculado para los modelos con relación W/Si 1.2, 1.4, 1.6, 1.8 y 2.0.....   | 68          |
| Tabla 9. Módulo de Shear promedio en GPa calculado para los modelos con relación W/Si 1.2, 1.4, 1.6, 1.8 y 2.0.....  | 69          |
| Tabla 10. Módulo de Young en GPa calculado para los modelos con relación W/Si 1.2, 1.4, 1.6, 1.8 y 2.0.....  | 70          |
| Tabla 11. Relación de Poisson calculada para los modelos con relación W/Si 1.2, 1.4, 1.6, 1.8 y 2.0.....   | 70          |
| Tabla 12. Módulo de Bulk promedio en GPa calculado para los distintos modelos de gel C-S-H con inclusión de láminas de OG de relación C/O 2.0, 2.5 y 3.0. .... | 71          |

|   |    |
|---|----|
| Tabla 13. Módulo de Shear promedio en GPa calculado para los distintos modelos de C-S-H con inclusión de láminas de OG de relación C/O 2.0, 2.5 y 3.0.....  | 72 |
| Tabla 14. Módulo de Young promedio en GPa calculado para los distintos modelos de gel C-S-H con inclusión de láminas de OG de relación C/O 2.0, 2.5 y 3.0.....  | 72 |
| Tabla 15. Relación de Poisson calculada para los distintos modelos de gel C-S-H con inclusión de láminas de OG de relación C/O 2.0, 2.5 y 3.0.....  | 73 |
| Tabla 16. Comparación módulo de Bulk para los distintos modelos de gel C-S-H en variación porcentual con respecto al modelo sin inclusión de láminas de OG de relación C/O 2.0, 2.5 y 3.0.....                      | 75 |
| Tabla 17. Comparación módulo de Shear para los distintos modelos de gel C-S-H en variación porcentual con respecto al modelo sin inclusión de láminas de OG de relación C/O 2.0, 2.5 y 3.0.....                     | 75 |
| Tabla 18. Comparación módulo de Young para los distintos modelos de gel C-S-H en variación porcentual con respecto al modelo sin inclusión de láminas de OG de relación C/O 2.0, 2.5 y 3.0.....                     | 75 |
| Tabla 19. Comparación de la relación de Poisson calculada para los distintos modelos de gel C-S-H en variación porcentual con respecto al modelo sin inclusión de láminas de OG de relación C/O 2.0, 2.5 y 3.0..... | 75 |

### Lista de Figuras

|  | <b>Pág.</b> |
|--|-------------|
| Figura 1. Procesamiento del Clinker desde el ingreso de la materia prima hasta el producto final.<br>.....   | 23          |
| Figura 2. Representación esquemática de los cambios dados durante la hidratación del $C_3S$ .....  | 25          |
| Figura 3. Representación esquemática de la hidratación del cemento.....  | 28          |
| Figura 4. Cinética de hidratación del cemento Portland. ....   | 29          |
| Figura 5. Representación esquemática del cemento anhidro (a) y el efecto de la hidratación después de (b) 10 min, (c) 10 h, (d) 18 h, (e) 1-3 días y (f) 2 semanas. .... | 30          |
| Figura 6. Histograma de frecuencia de la relación Ca/Si para C-S-H en cemento Portland con envejecimiento de 1 día a 3 1/2 años. ....                                    | 31          |
| Figura 7. Espectros de $^{29}Si$ MAS RMN en el gel C-S-H. $\delta$ es la variación química en ppm. ....  | 33          |
| Figura 8. Modelo de tobermorita $14\text{\AA}$ propuesto por Merlino. Los atomos verdes, azules y rojos corresponden a silicio, calcio y oxígeno respectivamente. ....   | 35          |
| Figura 9. Principales modelos propuestos para la estructura del óxido de grafeno. A la derecha el modelo Lerf-Klinowski.....   | 37          |
| Figura 10. Condiciones periódicas de frontera en dos dimensiones. ....   | 41          |
| Figura 11. Esquema de interacciones enlazantes y no enlazantes que se tienen en cuenta en un campo de fuerzas.....   | 43          |
| Figura 12. Algoritmo general utilizado en procesos de simulación con dinámica molecular. ....  | 46          |
| Figura 13. Modelo final de gel C-S-H con los iones de calcio, moléculas de agua y grupos hidroxilo añadidos en la interlámina. ....                                      | 52          |

|   |    |
|---|----|
| Figura 14. Láminas de óxido de grafeno de $3 \times 3 \text{ nm}^2$ con las relaciones C/O de 2.0, 2.5 y 3.0 respectivamente.....   | 54 |
| Figura 15. Construcción del modelo de C-S-H con OG. Al lado izquierdo la estructura antes de incorporar las moléculas de agua, los iones de calcio y los grupos hidroxilo, y a la derecha el C-S-H con estas partículas incluidas. ....   | 56 |
| Figura 16. Proceso de recocido simulado del modelo de gel C-S-H con contenido W/Si de 1.8 durante las etapas de calentamiento (I) 300 K, (II) 700 K, (III) 1000 K, enfriamiento de (IV) 700 K y (V) 300 K. La superficie de color morado delimita el espacio poroso desarrollado dentro de la interlámina. .... | 59 |
| Figura 17. Perfiles correspondientes a la energía (I) cinética, (II) potencial, (III) coulumb y (IV) Van der Waals, en función del tiempo.....  | 60 |
| Figura 18. Perfiles correspondientes a (I) densidad, (II) presión, (III) temperatura y (IV) volumen, en función del tiempo.....   | 61 |
| Figura 19. Función de distribución radial para cada una de las relaciones W/Si, describiendo las interacciones entre los átomos (I) Ca-Ca, (II) Ca-Obos y (III) Ca-St.....  | 63 |
| Figura 20. Función de distribución angular para cada una de las relaciones W/Si, describiendo las interacciones entre los átomos (I) Obos-Ca-Obos (II) Ob-Ca-Ob .....   | 64 |
| Figura 21. Función de distribución radial para cada una de las relaciones W/Si, describiendo las interacciones entre los átomos (I) Si-Si, (II) Si-Obos y (III) Si-Ob.....  | 65 |
| Figura 22. Función de distribución de densidad de masa para las relaciones W/Si de (I) 1.2, (II) 1.4, (III) 1.6, (IV) 1.8 y (V) 2.0; describiendo las probabilidades para los átomos de Ca, Si, Caw, grupos funcionales hidroxilo y moléculas de agua. Figura VI representa el gel C-S-H de W/Si 2.0. ....      | 66 |

Figura 23. Comparación las propiedades mecánicas en función relaciones W/ Si de las estructuras con presencia y sin OG de dependiendo la relación C/O. (I) Módulo de Bulk, (II) Módulo de Shear, (III) Módulo de Young y (IV) relación de Poisson.....74

**Lista de Apéndices**

Apéndice A. Código de entrada para realizar las simulaciones en LAMMPS ..... 88

## Glosario

**C-S-H:** gel de silicato de calcio hidratado

**C<sub>3</sub>A:** aluminato tricálcico

**C<sub>2</sub>S:** silicato dicálcico

**C<sub>3</sub>S:** silicato tricálcico

**C<sub>4</sub>AF:** ferrito-aluminato cálcico

**DM:** dinámica molecular

**OPLS-AA:** campo de fuerza de potenciales optimizados para simulaciones de líquidos

**ClayFF:** campo de fuerza ClayFF

**DRX:** difracción de rayos X

**EPMA:** microanálisis de sonda de electrones de materiales arcillosos

**SEM:** microscopia electrónica de barrido

**TEM:** microscopia electrónica de transmisión

**OG:** óxido de grafeno

### Resumen

**Título:** Estudio de Dinámica Molecular del Efecto de Nanopartículas de Óxido de Grafeno Sobre Propiedades Mecánicas del Cemento para Pozos de Petróleo.\*

**Autores:** Angela García Pedraza, Kevin Mejía Jaramillo, Andrés López Meza y Emiliano Ariza.\*\*

**Palabras Clave:** dinámica molecular, recocido simulado, gel C-S-H, óxido de grafeno, propiedades mecánicas, campos de fuerza, ClayFF.

**Descripción:** la etapa de completamiento en los pozos petroleros es fundamental para otorgarle estabilidad y aislamiento a los mismos, lo cual se logra con un cemento adecuado que brinde un sello efectivo; debido a esto se realiza la investigación sobre el efecto de la incorporación de óxido de grafeno en la formulación del cemento, para mejorar propiedades mecánicas, el cemento es representado por el Hidrato de Silicato de Calcio o gel C-S-H, componente de mayor importancia y presencia en este material. El estudio sobre sus propiedades mecánicas se encuentra actualmente en desarrollo, y la construcción de su modelo ha sido de gran interés ya que no tiene una estructura definida. En esta investigación se presenta la construcción de estructuras de gel C-S-H con relación de Calcio-Silicio o Ca/Si de 1.8 y Agua-Silicio o W/Si de 1.2, 1.4, 1.6, 1.8 y 2.0. Seguidamente, se detalla la reacción que se tiene al incluir láminas de OG con diferentes relaciones Carbono-Oxígeno o C/O de 2.0, 2.5 y 3. Su construcción se realizó haciendo uso de técnicas de dinámica molecular en conjunto con el recocido simulado, además de emplear el campo de fuerza ClayFF. Los resultados obtenidos a medida que se disminuyó la relación W/Si se ven reflejados en el cálculo de las propiedades mecánicas que exhibieron un aumento en los módulos de Bulk, Shear y Young con valores de 34.2 GPa a 38.6 GPa, 21.2 GPa a 26.8 GPa y 58.4 GPa a 72.4GPa respectivamente, y a un aumento en la relación de Poisson entre 0.17 y 0.2. Finalmente se analizó el impacto que tiene en las propiedades mecánicas la incorporación de las láminas de OG en cada una de las estructuras de gel C-S-H, el cual permitió evidenciar un incremento en los módulos de Bulk, Shear y Young a medida que la relación C/O decrecía, exhibiendo valores de 5.6% a 32.3%, 18.2% a 48.1% y 7.2% a 28.6%, pero al mismo tiempo una reducción en la relación de Poisson.

---

\* Trabajo de Grado

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Pregrado en Ingeniería de Petróleos. Director: Emiliano Ariza León, Ph.D. en Ingeniería Química. Codirector: Andrés Camilo López Meza, Químico.

### Abstract

**Title:** Molecular Dynamics Study of the Effect of Graphene Oxide Nanoparticles on Mechanical Properties of Cement for Oil Wells.\*

**Authors:** Angela García Pedraza, Kevin Mejía Jaramillo, Andrés López Meza y Emiliano Ariza.\*\*

**Key Words:** molecular dynamics, simulated annealing, C-S-H gel, graphene oxide, mechanical properties, force field, ClayFF.

**Description:** well completion is an important phase to give well stability and isolation, this is achieved with a suitable cement that provides an effective seal; which it is the reason of this investigation about the effect of the graphene oxide incorporation in the cement formulation, o improve its mechanical properties, which it is represent by Calcium Silicate Hydrate or C-S-H gel, major component in this material. Studies about the mechanical properties are currently developing and the building of C-S-H gel models have been popular because it doesn't have defined structure. In this investigation was showed the construction of C-S-H gel models with a Calcium-Silicon or Ca/Si ratio of 1.8 and a Water-Silicon or W/Si ratio of 1.2, 1.4, 1.6, 1.8 y 2.0. Then is explains that the reaction caused by the GO inclusion with different Carbon-Oxygen or C/O ratios of 2.0, 2.5 and 3.C-S-H gel construction was done with molecular dynamic techniques and Simulated Annealing, using ClayFF force field as well. These results were reflected on the mechanical properties calculation while the W/Si was changing, these values exhibited decreases on the Bulk, Shear and Young modules with ranges between 34.2 GPa to 38.6 GPa, 21.2 GPa to 26.8 GPa and 58.4 GPa to 72.4GPa respectively and an increase on the Poisson ratio. Finally, it was analyzed the impact of the GO inclusion on the mechanical properties of each structure, which it let to see an increment on the Bulk, Shear and Young modules showing values from 5.6% to 32.3%, 18.2% to 48.1% and 7.2% to 28.6% at the same time than C/O ratio decreased, but a reduction on the Poisson ratio.

---

\* Degree Work

\*\* Faculty of Physicochemical Engineering. Petroleum Engineering School. Petroleum engineering bachelor's degree. Director: Emiliano Ariza León, Chemical Engineering Ph.D. Co-director: Andrés Camilo López Meza, Chemist.

## Introducción

La terminación o completamiento de pozos es una etapa fundamental que hace parte del desarrollo de un campo petrolero, correspondiente a todas aquellas operaciones realizadas después de la perforación, necesarias para la producción o inyección óptima de fluidos en el subsuelo (Beccari & Romano, 2005). Dentro de ellas, la cementación de pozos comprende una de las fases más críticas, ya que en su ejecución se deben garantizar aspectos de alta relevancia, entre ellos, la estabilidad y aislamiento del hueco, la protección del medio ambiente y la rentabilidad del negocio (Suman & Ellis, 1977).

Cerca del 15% de los trabajos de cementación que se llevan a cabo fallan, lo cual representa para la industria de los hidrocarburos un estimado de 500 millones de dólares en gastos de remediación (Newman & Wojtanowicz, 2001). En estos casos, la integridad del cemento es un elemento que comúnmente se ve comprometido a lo largo de la vida útil del pozo por factores como las condiciones de presión y temperatura, el movimiento de la tubería, las condiciones del fluido de perforación, el uso de espaciadores, centralización de la tubería de revestimiento y la composición del cemento (Hossain & Islam, 2018).

La filtración por fallas es uno de los principales problemas que pueden afectar la estabilidad del cemento a causa de, entre otras cosas, la fragilidad que adquiere por defectos en las distintas fases por la que atraviesa durante su transición de lechada líquida a estructura completamente sólida (Bourgoyne, A.T. Jr., Chnevert, M.E., & Millheim, K.K, 1986). Una vez estas inconsistencias se presentan, el cemento queda expuesto ante las condiciones de presión y temperatura que hay en el subsuelo, las cuales pueden llegar a generar pequeños espacios en la

interfaz formada con la tubería de revestimiento o grietas dentro de su sistema; la respuesta mecánica a este fenómeno se ve plasmada usualmente en las relaciones esfuerzo-deformación que conllevan a variaciones en propiedades como la resistencia a la compresión, resistencia a la tensión o la ductilidad (Hossain & Islam, 2018).

Ante esta problemática, es imprescindible aplicar buenas prácticas en las actividades de cementación primaria con el fin de prevenir situaciones complejas en el futuro que requieran de intervención. Acciones como identificar causas de una cementación incorrecta, evitar cargas innecesarias al pozo, considerar tanto la presión de poro como la presión de fractura y eliminar la mayor cantidad posible de revoques de lodo de la interfaz cemento/formación; hacen parte de una serie de medidas para realizar dicho proceso de forma adecuada (R. C. Smith, 1984). Aun así, estos métodos no son suficientes para prever las problemáticas que se evidencian en el cemento, una vez el pozo se a completado. Ante esto, han surgido distintas alternativas a partir del desarrollo de nuevas tecnologías, provenientes en su gran mayoría de pesquisas hechas con nanotecnología (Ali et al., 2019); un área dedicada a la comprensión y manipulación de la materia a nivel nanométrico que lleva aproximadamente medio siglo de haberse introducido, reconocida actualmente como el tema de investigación más activo en todo el mundo (Lu et al., 2012). Entre los avances más destacados en este campo se encuentran las pruebas realizadas con nanosílice, el cual ha demostrado disminuir la porosidad y permeabilidad del cemento, además de ello, mejora su comportamiento reológico, su resistencia a la compresión y el tiempo de fragüe (Alias et al., 2014; Ershadi et al., 2011; Mohammed, 2018); no obstante, este no es el único material que ha logrado reforzar las propiedades del cemento, a él se suman otras nanopartículas como la alúmina, el óxido de magnesio o el hierro, cuyos resultados han exhibido un mejoramiento similar de sus características (Polat et al., 2017; Vipulanandan et al., 2015, 2018).

Dentro de este listado, el óxido de grafeno es un nanomaterial que ha mostrado un elevado potencial gracias a las características que posee, entre ellas su alto módulo de Young, gran resistencia a la tensión y a la compresión, solubilidad en agua y buena conductividad térmica (A. T. Smith et al., 2019), reflejadas en los buenos resultados que ha tenido en otros sectores como la medicina, construcción e industria alimentaria. Sin embargo, son escasos los estudios que se han llevado a cabo con el propósito de evaluar el desempeño que tiene al ser aplicado en el cemento, y más aún, pocos los ensayos que profundizan en cómo se ven afectadas sus propiedades mecánicas.

En base a esta premisa es que se desenvuelve el objetivo principal de la investigación, el cual busca analizar mediante el uso de técnicas de simulación con dinámica molecular, el efecto en las propiedades mecánicas del cemento a causa de la incorporación de nanopartículas de óxido de grafeno con diferentes grados de oxidación, además de la influencia de la concentración de moléculas de agua en el sistema.

## **1. Objetivos**

### **1.1 Objetivo General**

Evaluar mediante dinámica molecular el efecto de nanopartículas de óxido de grafeno sobre las propiedades mecánicas del cemento utilizado en pozos petroleros.

### **1.2 Objetivos Específicos**

- Analizar las propiedades mecánicas y características del cemento utilizado en pozos petroleros.
- Modelar mediante simulación molecular la interacción generada entre la nanopartícula de óxido de grafeno y el cemento.
- Examinar el efecto de la inclusión del óxido de grafeno con diferentes relaciones C/O sobre las propiedades mecánicas del gel C-S-H.

## 2. Marco Referencial

### 2.1 Descripción y Caracterización del Cemento de Completamiento

El cemento utilizado en las actividades de completamiento, conocido ampliamente como cemento Portland, es por gran diferencia el material vinculante para pozos de petróleo más importante en términos de cantidad generada. Su fabricación se hace en base a las condiciones a las cuales debe ser sometido en el subsuelo, lo que hace que difiera del usado para operaciones de construcción de obras civiles (Nelson & Guillot, 2006). El proceso de cementación primaria que se realiza con esta sustancia permite darle restricción de movimiento al fluido producido o inyectado a través de zonas permeables, soportar las paredes del hueco con el fin de prevenir colapsos de formaciones y proveerle un soporte mecánico a la tubería de revestimiento.

**Tabla 1.** Notación utilizada para compuestos del cemento.

| Abreviación | Símbolo químico                | Nombre                |
|-------------|--------------------------------|-----------------------|
| C           | CaO                            | Óxido de calcio       |
| A           | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Óxido de aluminio     |
| S           | SiO <sub>2</sub>               | Dióxido de silicio    |
| F           | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Óxido de hierro (III) |
| f           | FeO                            | Óxido ferroso         |
| M           | MgO                            | Óxido de magnesio     |
| H           | H <sub>2</sub> O               | Agua                  |
| $\bar{S}$   | SO <sub>3</sub>                | Óxido de azufre       |

*Nota.* Establecido por científicos dedicados al estudio del cemento. Tomado de Ghosh S. N. (1984)

El cemento Portland es producto de la pulverización del Clinker, una sustancia que resulta de la calcinación dada en el horno rotatorio utilizado por las plantas de fabricación, el cual está compuesto comúnmente de un 67% de CaO, 22% de SiO<sub>2</sub>, 5% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y un 3% representado por el MgO, Na<sub>2</sub>O, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub> y el SO<sub>3</sub>; estos componentes están contenidos dentro de un conjunto mineralógico de 4 fases principales, expuestos en la Tabla 2 (Taylor, 1997).

**Tabla 2.** *Composición mineralógica del Clinker usado para el cemento Portland*

| Composición de óxido   | Notación (cementos) | Nombre                    | Concentración (wt%) |
|--|---------------------|---------------------------|---------------------|
| 3CaO · SiO <sub>2</sub>  | C <sub>3</sub> S    | Alita                     | 55 – 65             |
| 2CaO · SiO <sub>2</sub>  | C <sub>2</sub> S    | Belita                    | 15 – 25             |
| 3CaO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                  | C <sub>3</sub> A    | Aluminato                 | 8 – 14              |
| 3CaO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | C <sub>4</sub> AF   | Ferrito-aluminato cálcico | 8 – 12              |

*Nota.* Datos tomados de Nelson & Guillot (2006).

El procesamiento del Clinker comienza con la pulverización de la materia prima en finos granos mezclados uniformemente, sin embargo, es necesario que el resultado de esta operación sea homogéneo y mantenga una composición química estable; para ello, la molienda e integración pueden realizarse de dos formas distintas, en seco o haciendo uso de una lechada acuosa durante la labor. Una vez esta etapa se ha cumplido, la mezcla es calcinada en un horno aplicando calor en seis (6) intervalos de temperatura distintos, tal como se describe en la Figura 1 ; después de llevar a cabo este proceso, el producto de esta operación finalmente es enfriado y triturado nuevamente con yeso (C $\bar{S}$ H<sub>2</sub>) con el fin de evitar el efecto denominado *flash set*, que consiste en el fraguado rápido que se presenta cuando el C<sub>3</sub>A y el C<sub>4</sub>AF reaccionan al contacto con el agua (Lea, 1971).

Después de ejecutar cada uno de estos pasos se obtiene como producto resultante el cemento, que a continuación será hidratado con el fin de obtener las propiedades deseadas para su uso en campo.

**Figura 1.** *Procesamiento del Clinker desde el ingreso de la materia prima hasta el producto final.*

| Vista de Sección Transversal del Horno  | Proceso de Nodulización   | Reacciones en el Clinker  |
|---|---|---|
| Hasta 1,292°F [700°C]:<br>Las materias primas son polvo de flujo libre.   | Las partículas son solidas y no reaccionan unas con otras.  | El agua es perdida. La arcilla deshidratada se recristaliza.  |
| 1,292 - 1,652°F [700 - 900]:<br>El polvo aún esta fluyendo libremente.  | Las partículas siguen solidas.  | La calcinación continua y la cal libre incrementa. El silice reactivo se combina con CaO para comenzar a formar C2S. La calcinación mantiene alimentada la temperatura en 1,562°F [850°C] |
| 2,102 - 2,192°F [1,150 - 1,200]:<br>Las partículas comienzan a ser "Pegajosas".   | Las reacciones comienzan entre partículas sólidas.  | Cuando la calcinación está completa, la temperatura incrementa rápidamente. Pequeños cristales de belita se forman de la combinación de silicatos y CaO.                                  |
| 2,192 - 2,462°F [1,200 - 1,350]: Las partículas comienzan a aglomerarse, el liquido las mantiene juntas. La rotación del horno inicia la coalescencia de los aglomerados y estratificación de partículas. | Las fuerzas capilares de el líquido mantienen las partículas juntas.  | Arriba de 2,282°F [1,250°C] una fase líquida es formada. El líquido permite la reacción entre la belita y el CaO libre a forma de alita.  |
| 2,462 - 2,642°F [1,350 - 1,450°C]: Ración de aglomerados y la estratificación de partículas continua.   | Los nódulos se formarán con suficiente liquido. La insuficiencia de liquido resultará en clinker polvoriento. | Cristales de belita alrededor   |
| Enfriamiento.   | Los nódulos de clinker permanecen sin cambiar.  | Cristales de alita angulares.   |
|   |   | Los cristales de belita disminuyen en cantidad, pero incrementan en tamaño. La alita incrementa en tamaño y cantidad.   |
|   |   | Al enfriarse, el C3S y C4AF se cristaliza en la fase líquida. La estructura laminar aparece en cristales de belita.   |

Nota. Tomado de Portland Cement Association (2002).

### ***2.1.1 Hidratación del Cemento***

La hidratación corresponde a una reacción de componentes anhídridos con agua, dando lugar a una sustancia nueva e hidratada. En química del cemento, hace referencia a la interacción del cemento no hidratado o uno de sus constituyentes con el agua, asociados a procesos químicos y físico-mecánicos en el sistema, reflejados particularmente en procesos como el fraguado y endurecimiento. La relación agua-cemento (w/c) o agua-sólido (w/s) se refiere a las proporciones por peso, cuyo intervalo de 0.3 a 0.6 exhibe una pasta consistente llamada “pasta de cemento fresca”, dicha pasta se endurece y fragua a medida que la deshidratación avanza, para finalmente convertirse en “pasta de cemento endurecida” (Lea, 1971).

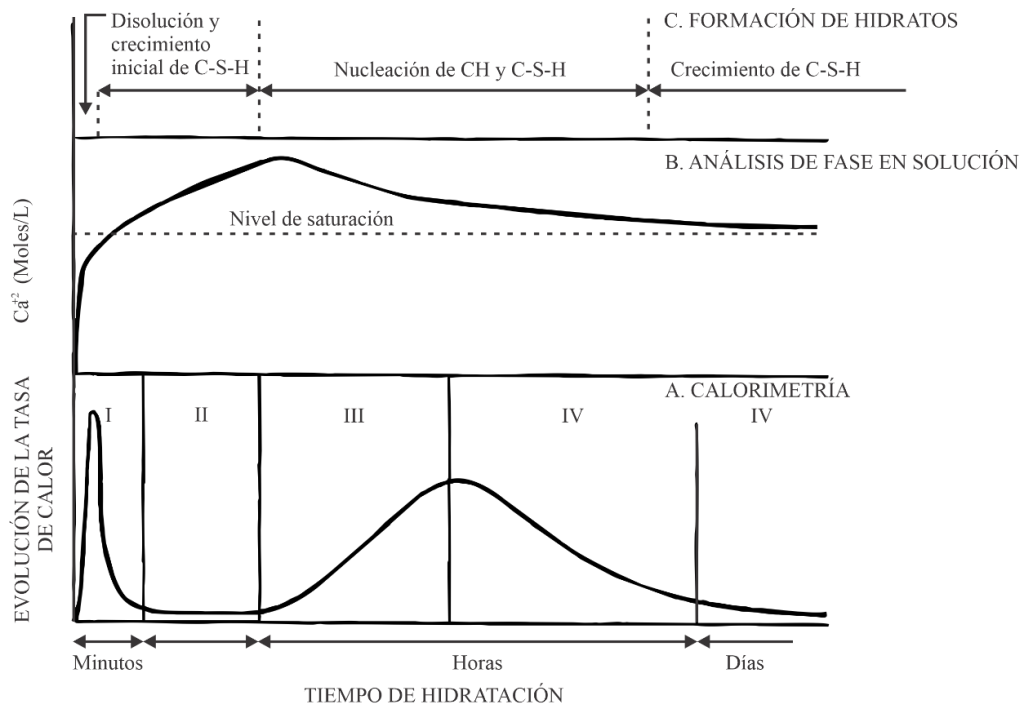
Sin embargo, el cemento es un sistema compuesto por múltiples elementos que hacen de la hidratación un proceso complejo, con una serie de reacciones individuales que toman lugar en paralelo o sucesivamente, entre las cuales destacan la disolución, difusión, crecimiento y nucleación de sustancias (Bullard et al., 2011). Su desarrollo se ve afectado por factores como la composición del cemento, tamaño de partícula, relación agua-cemento, temperatura y presencia de aditivos (Bensted & Barnes, 2002).

Con el fin de poder comprender la química detrás de la hidratación del cemento Portland, es necesario considerar los procesos individuales que ocurren en cada uno de los componentes del Clinker y los efectos que conlleva la inclusión del yeso (Ghosh, 1983), representados por el silicato tricálcico, silicato dicálcico, aluminato tricálcico y fase de ferrita.

**2.1.1.1 Hidratación fase de silicatos (C3S y C2S).** Las fases de silicato son las más importantes y abundantes, generalmente conforman más del 80% del total en el material, siendo el C<sub>3</sub>S su principal constituyente con una concentración máxima del 68%, y a su vez responsable de gran parte del fragüe inicial y desarrollo temprano de la resistencia. Por otra parte, la cantidad

de  $C_2S$  presente en el medio no excede normalmente el 30%, y su influencia en las propiedades de resistencia únicamente se demuestra cuando el cemento ha endurecido. Por esta razón, la hidratación del  $C_3S$  es considerada un análogo del comportamiento que se evidencia en el cemento Portland (Nelson & Guillot, 2006).

**Figura 2.** Representación esquemática de los cambios dados durante la hidratación del  $C_3S$ .



*Nota.* Tomado de Bensted & Barnes (2002)

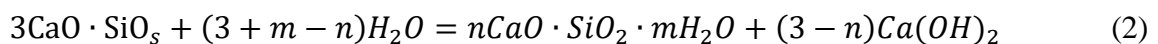
Tal como lo refleja la Figura 2, la hidratación del  $C_3S$  es un proceso muy complejo que hasta el momento sigue sin comprenderse en su totalidad, aun así, es posible distinguir distintos periodos durante su desarrollo. En primera instancia se ejecuta la preinducción, momento en el cual hay una muy corta hidratación del  $C_3S$  que se pone en marcha tan pronto el cemento entra en contacto con el agua con una tasa de hidratación de hasta  $d\alpha/dt = 5/días$ , cuya relación se puede

evidenciar en la (1), sin embargo, esta tasa decrece rápidamente a valores bajos; se observa una liberación de calor intensa, y una duración de apenas pocos minutos.

$$-\ln(1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} = k_N t \quad (1)$$

Seguidamente inicia la etapa de inducción, en donde la tasa de reacción es ralentizada a unos cientos por día, y la duración es de unas horas generalmente; la liberación de calor es significativamente reducida. A continuación, el periodo de aceleración comienza y alcanza un máximo en la tasa de hidratación dentro de un intervalo de 5 a 10 horas, con valores de hasta 1/día. Por último, el sistema entra en el tiempo de desaceleración y la tasa de hidratación comienza a ralentizarse gradualmente; sin embargo, las reacciones pueden seguir incluso meses después del curado (Nelson & Guillot, 2006).

Los productos de las reacciones llevadas a cabo, a temperatura ambiente, se forman de una fase amorfa de silicato de calcio hidratado con una proporción molar de CaO/SiO<sub>2</sub> menor de 3.0 llamada “gel C-S-H”, y de hidróxido de calcio (Lea, 1971). El gel C-S-H comprende aproximadamente el 65% del cemento Portland completamente hidratado en condiciones ambientales y se considera el principal aglutinante del cemento endurecido.



La reacción de hidratación puede ser evidenciada en la (2) Los ratios de C:S y H:S en esta fase dependen de distintos factores tales como la concentración de calcio en una fase acuosa (Barret, 1980), la temperatura (Odler & Skalny, 1973), la presencia de aditivos (Odler & Skalny, 1971) y el envejecimiento (Bensted & Barnes, 2002).

**2.1.1.2 Hidratación de la fase de aluminatos (C<sub>3</sub>A).** Entre los minerales que se encuentran en el cemento Portland, tal como el C<sub>3</sub>A es reconocido por ser el más reactivo e

influyente en su hidratación, propiedades reológicas y desarrollo de resistencia en etapas tempranas (Ghosh, 1983). El comportamiento de este proceso depende de varios factores como la temperatura, la relación w/s, el área superficial del C<sub>3</sub>A, procedimiento de la mezcla, tamaño de la muestra hidratada y la presencia de aditivos.

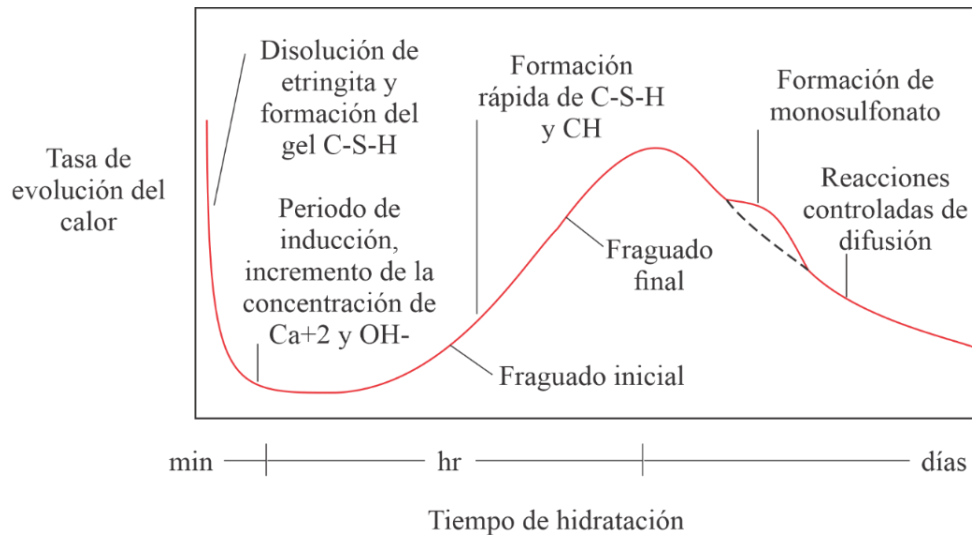
La hidratación de esta fase es controlada mediante la adición controlada de 3% a 5% de yeso al Clinker antes de la trituración. Una vez se entra en contacto con el agua, parte de esta sustancia se disuelve. Los iones de calcio y sulfato esparcidos en solución reaccionan con el aluminato y los iones de hidróxido, liberados por el C<sub>3</sub>A para formar un hidrato de sulfoaluminato de calcio, conocido ampliamente como el mineral etringita (Collepari et al., 1978).

**2.1.1.3 Hidratación de la fase ferrosa (C<sub>4</sub>AF).** La composición de esta fase puede variar entre C<sub>2</sub>(A<sub>0.7</sub>F<sub>0.3</sub>) y C<sub>2</sub>(A<sub>0.3</sub>F<sub>0.7</sub>). Los productos obtenidos son similares a los que se forman a partir del C<sub>3</sub>A, sin embargo, las velocidades de reacción varían (Ramachandran & Beaudoin, 1980). Como se muestra en la Figura 4, el C<sub>4</sub>AF tiene la tasa de hidratación más rápida de todas las fases del Clinker (P. W. Brown, 1993), no obstante, su reactividad generalmente declina con el incremento del contenido de hierro (Collepari et al., 1979). En ausencia de gypsum, el curso de la hidratación en fase de ferrita es similar al de C<sub>3</sub>A, pero cuando esta sustancia se añade, la tasa de reacción del C<sub>4</sub>AF aumenta y forma AFt, un compuesto similar a la etringita que eventualmente se convierte en AF (Nelson & Guillot, 2006).

**2.1.1.4 Hidratación del sistema multicomponente que comprende el cemento Portland.** Como ya ha sido mencionado, la hidratación del cemento Portland es una secuencia del solapamiento de reacciones químicas entre los componentes del Clinker, el sulfato de calcio y el agua, que conduce a un espesamiento y endurecimiento continuo de la lechada de cemento. En su desarrollo, se dan procesos de precipitación y disolución que conllevan a una serie de reacciones

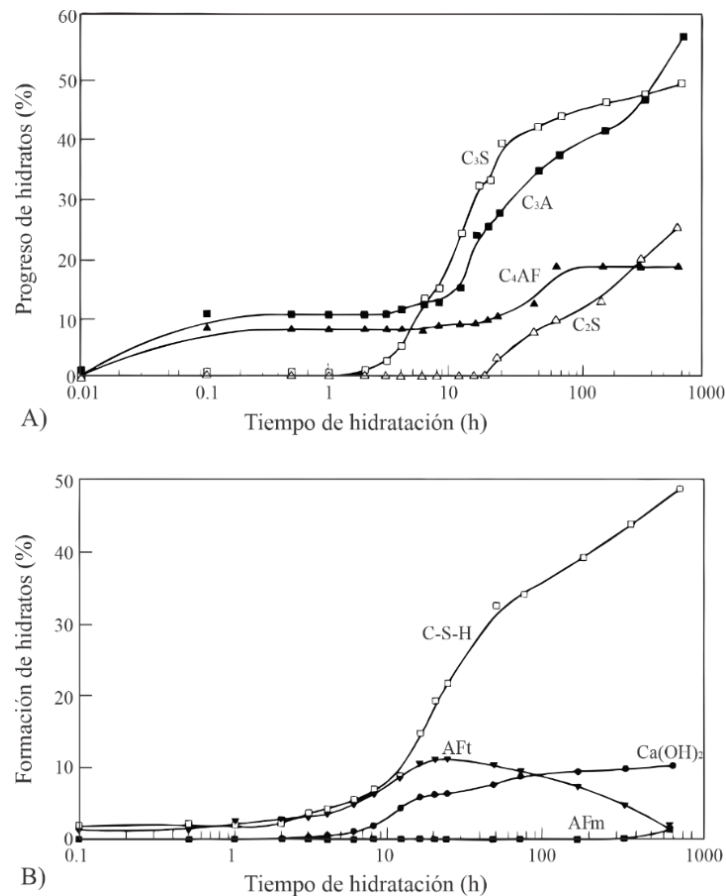
realizadas simultáneamente y a diferentes velocidades. Para ello, es necesario tener en cuenta que ninguno de los minerales del Clinker es puro, según la composición de la materia prima es posible encontrar óxidos o sólidos en solución que alteran la reactividad en el sistema.

**Figura 3.** Representación esquemática de la hidratación del cemento.



*Nota.* Tomado de Nelson & Guilloit (2006).

Existen varios parámetros que se deben tener en cuenta cuando se quiere analizar el proceso de hidratación del cemento, entre ellos, los cambios de volumen durante el fragüe a causa de la diferencia de densidades entre el material hidratado y los reactantes iniciales, el efecto en de la temperatura en aceleración, morfología, naturaleza y estabilidad de la hidratación, el fenómeno de fraguado rápido controlado mediante el uso de yeso, la incidencia de la exposición a la atmósfera y a altas temperaturas durante su almacenamiento, la influencia que tiene los álcalis como el sodio o el potasio en el fragüe y desarrollo de la resistencia del cemento, la relación que existe entre el área superficial y factores como la resistencia a la compresión (Nelson & Guilloit, 2006), son situaciones inmersas en la complejidad que se evidencia cuando se lleva a cabo el proceso de hidratación del cemento Portland, cuyo desenvolvimiento es representado por la Figura 4.

**Figura 4.** Cinética de hidratación del cemento Portland.

*Nota.* La figura (A) corresponde al consumo de las fases del Clinker, la figura (B) corresponde a la formación de hidratos. Tomado de Lea (1971).

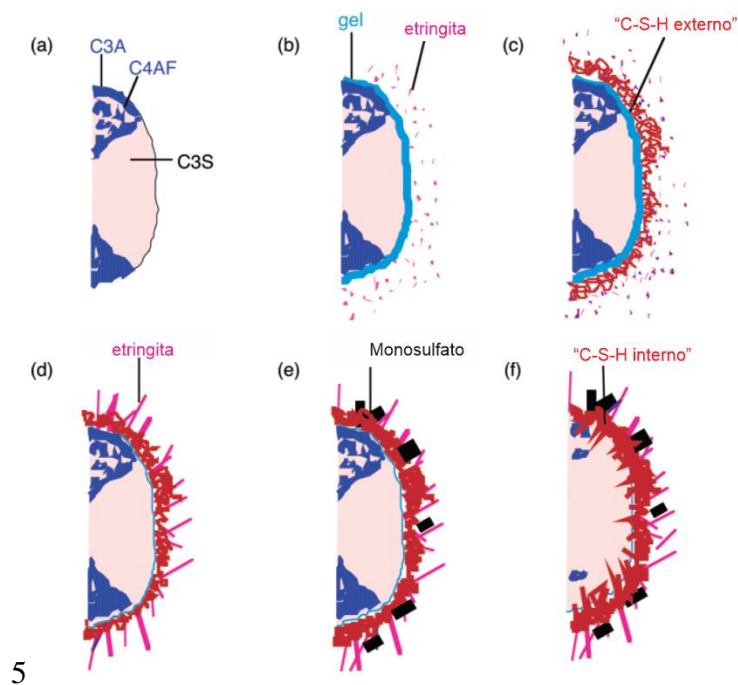
### 2.1.2 Gel C-S-H

Como ya ha sido mencionado, el gel C-S-H es una sustancia amorfa que forma parte de los principales productos que surgen a partir de la reacción entre el agua y el cemento Portland, considerado como el responsable de su resistencia, contracción y durabilidad. Sin embargo, debido a la gran variedad existente en la relación Ca/Si y el contenido estructural de agua, la composición real del gel C-S-H no es fácilmente definida en una ecuación química (Hou, 2020), a esto se le

añade la presencia en su matriz de compuestos como el hierro, sulfatos, alúmina o los álcalis (Kalousek, 1965).

A pesar de que la composición y estructura del gel C-S-H no ha sido comprendida completamente por razones como la falta de observación de estructuras cristalinas bien definidas, la cinética en la hidratación del cemento es un proceso que sí se conoce (Taylor, 1997). En un periodo de 3 a 24 horas después de que el cemento ha entrado en contacto con el agua, cerca del 30% de las partículas reaccionan entre sí para formar hidróxido de calcio y gel C-S-H.

**Figura 5.** Representación esquemática del cemento anhidro (a) y el efecto de la hidratación después de (b) 10 min, (c) 10 h, (d) 18 h, (e) 1-3 días y (f) 2 semanas.



5

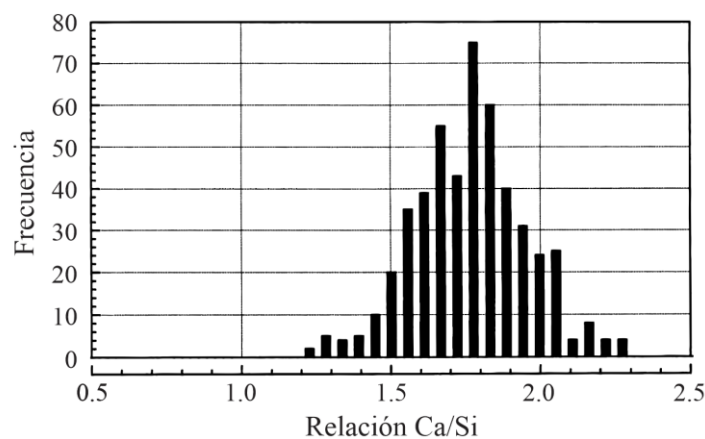
Nota. Tomado de Bishop et al. (2003).

El desarrollo del gel, tal como se observa en la Figura 5, ocurre en dos fases: en la primera, se desarrolla el "gel C-S-H externo" después de transcurridas 10 horas aproximadamente, llegando a formar una capa hidratada en la superficie anhídrida de  $C_3S$  18 horas después de iniciada la

hidratación. En la segunda fase, después de haber pasado de 1 a 3 días se forma el “gel C-S-H interno”, al mismo tiempo que las reacciones se ralentizan y el periodo de desaceleración inicia. Finalmente, después de dos semanas el espacio entre la capa de hidratación y el grano se llena completamente con gel C-S-H, el cual adquiere un aspecto mucho más fibroso (Hou, 2020).

**2.1.2.1 Relación Ca/Si.** Un importante parámetro estequiométrico que define al gel C-S-H es la relación molar  $\text{CaO/SiO}_2$  en la estructura (conocido también como Ca/Si y C/S). Es posible precisar esta proporción presente en el gel C-S-H, producido a partir de la hidratación del silicato de calcio, a través de la determinación del contenido de hidróxido de calcio y los materiales no reactivos (Hou, 2020). Para definir este valor, es importante considerar que la precisión baja cuando el grado de hidratación disminuye, por otra parte, declina cuando incrementa la fracción de W/Si en la mezcla inicial (Lea, 1971).

**Figura 6.** Histograma de frecuencia de la relación Ca/Si para C-S-H en cemento Portland con envejecimiento de 1 día a 3 1/2 años.



*Nota.* Reporte de 493 microanálisis TEM de gel C-S-H libre de mezclas con otras fases. Tomado de Richardson (1999)

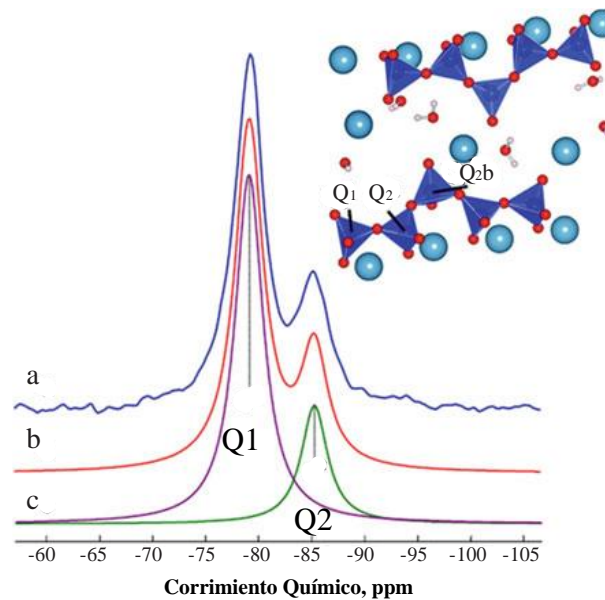
Para determinar la composición del gel son usadas técnicas como el microanálisis de sonda de electrones (EPMA) en conjunción con la microscopía electrónica de barrido (SEM); con esta resolución la relación molar de Ca/Si exhibe variaciones que rondan entre 1.4 y 2.0 (Chatterji, 1980). La microscopía electrónica de transmisión (TEM) es otro método que permite especificar esta fracción a través del análisis de partículas dispersadas con diámetros de unas pocas decenas de micrómetros, encontrando rangos de 1.2 a 2.3 (Richardson, 1999), tal como se describe en la Figura 6.

**2.1.2.2 Estados del agua.** El gel C-S-H posee estructuras porosas a múltiples escalas que puede ser capilar o poros de gel. La difusión del agua y los iones puede determinar la resistencia, arrastre, contracción, reactividad química y física de materiales cementosos; no obstante, este proceso se puede ver afectado por cambios en la temperatura, humedad y carga (Hou, 2020). Para poder interpretar el mecanismo de difusión en diferentes escalas, es necesario investigar el origen de las propiedades a nivel molecular, para ello han sido usadas técnicas experimentales como la resonancia magnética nuclear (NMR), la cual ha distinguido tres tipos de agua en el gel C-S-H: enlace químico de agua que está incorporado y forma un enlace fuerte con la estructura de silicato de calcio, enlace físico de agua que es absorbido profundamente cerca de la superficie y agua capilar sin enlaces que es difundida libremente en los poros capilares (Greener et al., 2000). Otros de los métodos utilizados es la dispersión cuasi-elástica de neutrones (QENS), desarrollada con el fin de caracterizar el agua según su coeficiente de difusión. Finalmente, cabe resaltar la importancia que ha tenido la relaxometría del ciclo del campo de protones en la investigación de las propiedades dinámicas de las moléculas de agua enlazadas a la superficie de gel C-S-H.

**2.1.2.3 Densidad y contenido de agua.** La densidad del gel C-S-H está fuertemente relacionada al contenido de agua del poro de gel. Para el gel C-S-H seco se ha medido con el uso

de picnometría de agua, obteniendo un valor de  $2.85 \text{ g/cm}^3$  (Brunauer et al., 1958). Recientemente, con el uso de técnicas de dispersión de neutrones y rayos X se ha determinado con gran precisión la densidad y el contenido de agua en glóbulos saturados, los cuales han exhibido resultados de  $2.604 \text{ g/cm}^3$  en los cuales se incluye toda el agua, evaporada y no evaporada presente en las partículas saturadas de la estructura, sin embargo, no hace inclusión del agua absorbida en la superficie o cualquier otra clase encontrada en el exterior (Allen et al., 2007). Es necesario tener en cuenta que la densidad del gel C-S-H en pastas curadas y selladas cambian en función del grado de hidratación y la relación W/Si.

**Figura 7.** Espectros de  $^{29}\text{Si}$  MAS RMN en el gel C-S-H.  $\delta$  es la variación química en ppm.



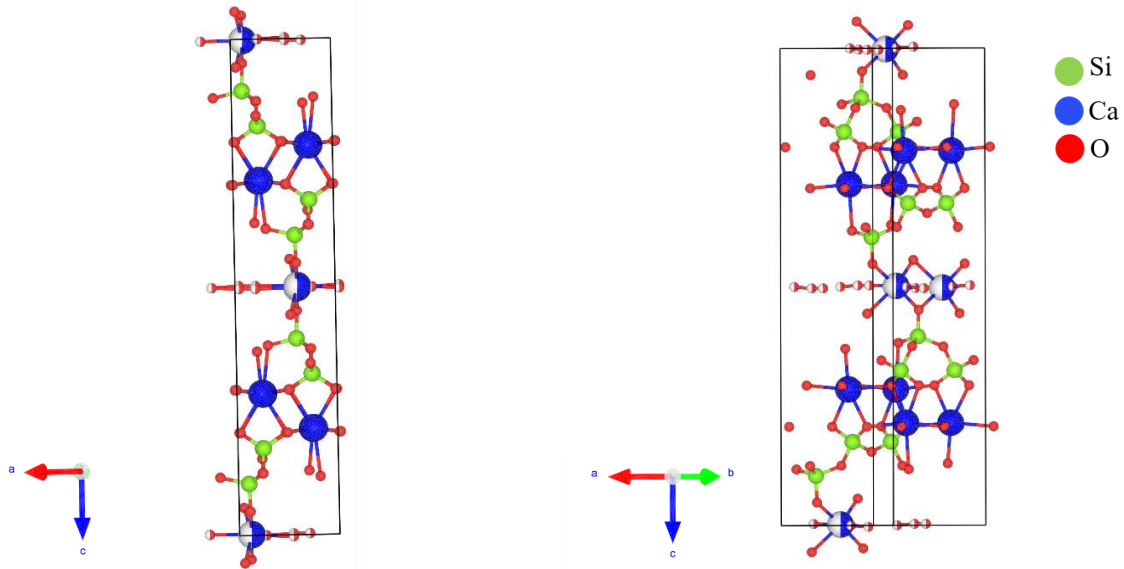
*Nota.* Extraído de Hou (2020)

**2.1.2.4 Cadenas de silicatos.** Es ampliamente aceptado que el gel C-S-H presenta una estructura en capas similar a minerales como la tobermorita o jennita. La diferencia más grande existente entre el gel y estas analogías se evidencia en la morfología de las cadenas de silicatos. Gracias a técnicas como la resonancia magnética nuclear (NMR) se conoce que las cadenas de

silicatos en el gel C-S-H son lineares; en la Figura 7 es evidenciada la variación  $Q_n$ , lo cual corresponden a tetraedros de silicio coordinados con  $n$  igual 1, 2, 3 y 4 oxígenos puente. Por otra parte, se ha probado que estas cadenas siguen el arreglo de Dreierketten. Las capas de silicato de calcio defectuosas resultan de las cadenas de silicato discontinuas que tienen esta configuración, con longitudes finitas de 2, 5, 8 ...,  $3n - 1$ , donde  $n$  es un entero (Hou, 2020). Es importante tener claro que la relación Ca/Si afecta la estructura de silicatos de manera amplia, dada la interacción entre las cadenas de silicato y los átomos de calcio de los contraiones.

**2.1.2.5 Tobermorita como mineral análogo al gel C-S-H.** Acorde con análisis TEM y XRD, se ha demostrado que el gel C-S-H exhibe características similares a las observadas en minerales cristalinos como la tobermorita (Hamid, 1981). Sus capas se encuentran compuestas por átomos de calcio (intra-capas) que están en medio de cadenas de silicato paralelas entre sí, las cuales presentan una estructura de Dreierketten, una cadena de tetraedros de silicatos diméricos unidos por un silicato puente. Dos átomos de oxígeno del silicato dimérico se coordinan con los iones de calcio intra-capas, uno se comparte con el segundo silicato del dímero y el último se comparte con el tetraedro puente. El espacio entre capas (capa intermedia) está lleno de átomos de calcio coordinados por moléculas de agua y los átomos de oxígeno de los tetraedros puente. Según la separación existente entre las capas intermedias, la cual puede modificarse en base al grado de hidratación, pueden identificarse 3 tipos de tobermorita distintos: 9 Å, 11 Å, y 14 Å (Kovačević et al., 2015; Shahsavari et al., 2009). Para describir las estructuras, es posible reconocer 2 modelos realizados por Hamid (Hamid, 1981) y Merlino (Merlino et al., 2001), este último representado en la Figura 8; estos se diferencian principalmente en la presencia o ausencia de la conexión entre los tetraedros puentes.

**Figura 8.** Modelo de tobermorita  $14\text{\AA}$  propuesto por Merlino. Los átomos verdes, azules y rojos corresponden a silicio, calcio y oxígeno respectivamente.



### 2.1.3 Propiedades Mecánicas

La lechada de cemento debe tener características que permitan resultados óptimos, por lo que es necesario que sus propiedades sean evaluadas en laboratorio realizando pruebas a diferentes condiciones de presión y temperatura, esto con la finalidad de obtener efectos positivos en la cementación (Sánchez, 2014). El conocimiento de las propiedades mecánicas adecuadas del cemento permite caracterizar su deformación bajo las tensiones aplicadas en el subsuelo y predecir si esta apto para soportar dichos esfuerzos, los cuales surgen por cambios en la presión y temperatura del pozo o de la roca (Lullo & Rae, 2000). La resistencia a la tracción, elasticidad y ductilidad son parámetros mecánicos que pueden ser más importantes para la durabilidad a largo plazo que una medida arbitraria de la resistencia a la compresión (Ravi et al., 2002).

## 2.2 Óxido de Grafeno

Durante los últimos años, el grafeno modificado químicamente se ha estudiado en el contexto de muchas aplicaciones, como compuestos poliméricos, materiales relacionados con la energía, sensores y aplicaciones biomédicas, debido a sus excelentes propiedades eléctricas, ópticas, mecánicas y térmicas (Colom et al., 2020). El óxido de grafeno se compone de átomos de carbono (C), oxígeno (O) e hidrogeno (H); su estructura está formada a partir de enlaces  $sp^2$  hibridados que están modificados por grupos funcionales como el carbonilo, epoxi e hidroxilo.

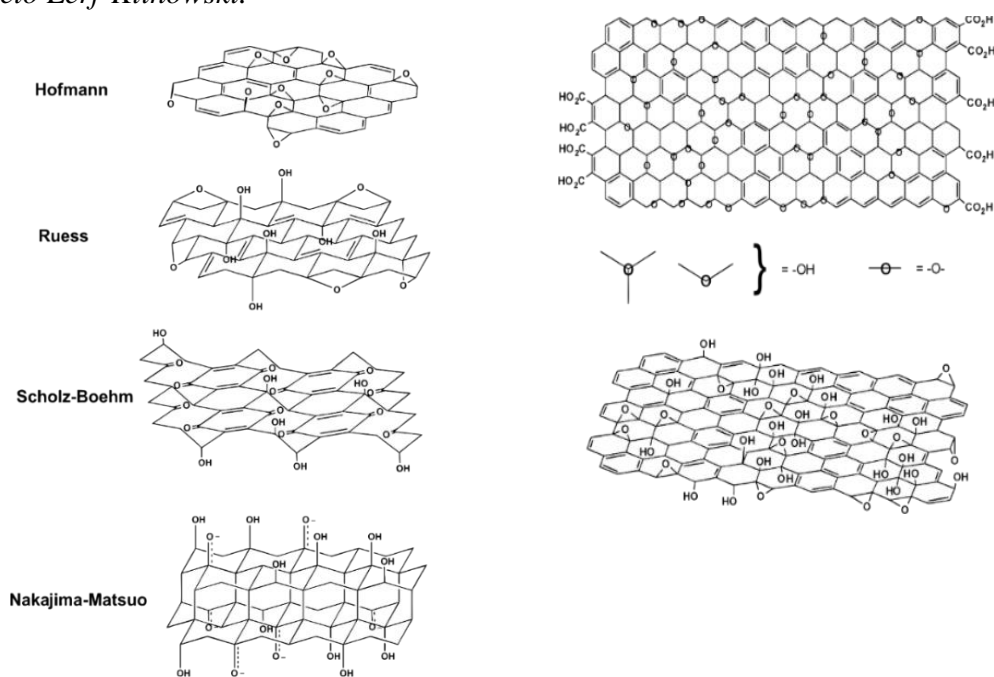
Su aplicación en el área de la nanotecnología destaca debido a las excelentes propiedades mecánicas que posee, exhibidas en parámetros como el módulo de Young y la resistencia a la tensión, sumado a esto, se han realizado ensayos en donde se refleja un mejoramiento de materiales con la incorporación de láminas de óxido de grafeno en atributos como la resistencia, memoria de forma, aislamiento térmico, entre otros. En comparación al grafeno, la lámina de óxido de grafeno logra una mejor dispersión en el cemento, menor costo de producción y evidencia propiedades mecánicas favorables que podrían mejorar el rendimiento del cemento utilizado en campos petroleros (Hou, 2020).

La relación carbono-oxígeno (C/O) es un factor importante para considerar, ya que hace referencia a la cantidad de átomos de carbono y oxígeno presentes en la estructura molecular de la lámina de óxido de grafeno y su influencia en sus propiedades. Se ha comprobado que la composición atómica del OG varía en función de los métodos y condiciones de síntesis (tiempo y temperatura de oxidación), del origen y tamaño de grano de la muestra de grafito. Scholz y Boehm introdujeron la relación C/O como una medida conveniente del grado de oxidación. Como resultado de distintas observaciones experimentales se ha identificado un rango de valores entre los cuales normalmente oscila esta relación, el cual es de 1.06 a 3.25 (Liu et al., 2012)

### 2.2.1 Modelo Estructural del Óxido de Grafeno

Durante décadas se ha estudiado la configuración de las láminas de óxido de grafeno con el fin de tener una mejor comprensión de sus propiedades. La **Figura 9** exhibe los principales modelos estructurales propuestos hasta el momento para este material. Entre ellos, el modelo Lerf-Klinowski es uno de los más usados en el campo de la investigación; su descripción está basada en estudios de RMN, en los cuales la lámina alberga una distribución aleatoria de regiones aromáticas con anillos benzenicos no oxidados y regiones rugosas de anillos alifáticos de seis miembros que contienen grupos funcionales de hidroxilo, epoxy y enlaces dobles entre carbonos, además de los grupos funcionales carbonilos ubicados en los bordes. Los grupos funcionales de oxígeno se encuentran tanto por encima como por debajo del plano basal, dando lugar a la naturaleza polar y el comportamiento hidrofílico del óxido de grafeno (Perrozzi et al., 2015).

**Figura 9.** Principales modelos propuestos para la estructura del óxido de grafeno. A la derecha el modelo Lerf-Klinowski.



*Nota.* Tomado de Colom et al. (2020)

### **2.2.2 Propiedades Mecánicas**

Las propiedades mecánicas del óxido de grafeno engloban una serie de factores determinados por la elasticidad de este material y su comportamiento según la curva de esfuerzo-deformación. Los estudios realizados por Lee et al. (2008) exhiben valores de  $42 \text{ Nm}^{-1}$  para la resistencia a la ruptura, módulo de Young de aproximadamente 1 TPa y una resistencia a la tracción de 130.5 GPa.

## **2.3 Nanotecnología**

La nano tecnología es la disciplina basada en la manipulación de la materia a escala molecular y atómica en la cual se tiene como base de medida el nanómetro, lo cual representa una cantidad de  $10^{-9}$  metros o una mil millonésima parte de un metro. Su campo abarca desde el estudio, diseño, creación y síntesis de materiales a nanoescala, permitiendo así modificar sus propiedades intrínsecas y obtener otras nuevas características con aplicaciones innovadoras.

En 1959 el premio Nobel y físico norteamericano Richard Feynman fue el primero en hablar de nanotecnología parte de la conferencia titulada como “*There’s Plenty of Room at the Bottom*” en la reunión anual de la Asociación de Física donde explica las posibilidades físicas de controlar la materia a escalas muy inferiores de las que se manejaban en la época, afirmando que teóricamente era posible guardar los 24 volúmenes que en su momento tenía la enciclopedia británica en la punta de un alfiler (Feynman, 1960).

### **2.3.1 Aportes en la Industria del Petróleo y Gas.**

La demanda creciente de energía en el mundo será un reto importante para la industria en las próximas décadas y sólo será posible con revolucionarios avances en la ciencia básica e ingeniería (Ju et al., 2006). La industria del Petróleo y Gas se enfrenta a grandes retos técnicos en

cada área de los sectores *upstream*, *midstream* y *downstream* en términos de materiales, técnicas y operaciones ambientalmente seguras, ya que con el pasar de los años el incremento de la producción de reservas de hidrocarburos presenta cada vez más inconvenientes (Kong & Ohadi, 2010). En la Tabla 3 se presentan algunos de los retos actuales y futuros que han forzado a la industria y a entidades académicas a buscar soluciones revolucionarias.

**Tabla 3.** *Soluciones nanotecnológicas ante los retos actuales y futuros de la industria de los hidrocarburos.*

| Áreas  | Retos de la Industria   | Solución en Nanotecnología  |
|--|---|---|
| <b>Exploración</b>                               | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Métodos de exploración menos invasivos.</li> <li>• Mejora de la resolución de las imágenes del subsuelo y técnicas computacionales.</li> <li>• Mejora en los índices de temperatura y presión en pozos profundos y entornos hostiles.</li> <li>• Mejora de la resolución sísmica 1, 2, 3 y 4-D.</li> <li>• Registro de pozos en forma remota mejorados.</li> <li>• Monitoreo continuo en tiempo real del caudal, la presión y otros parámetros durante la producción.</li> </ul> | <p>Nanosensores y agentes de contraste</p>                                    |
| <b>Operación y mantenimiento de yacimientos.</b> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Mejoramiento en la caracterización de yacimientos y en predicción de las características anisotrópicas.</li> <li>• Mejoramiento en la estabilidad del pozo.</li> <li>• Mejoramiento en la integridad de la presión y eficiencia de transferencia de calor.</li> <li>• Capacidad de minimización del daño a la formación en especial en plataformas off-shore.</li> </ul>   | <p>Nanosensores</p> <p>Materiales nanoestructurados, nano revestimientos</p>  |
| <b>Perforación</b>                               | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Capacidad de capturar y almacenar CO<sub>2</sub></li> <li>• Manufactura de componentes de perforación más económicos, ligeros y resistentes.</li> <li>• Prolongación de la vida útil de los equipos con resistencia a la corrosión, mejora de la adherencia y resistencia al desgaste.</li> </ul>  | <p>Nanomenbranas</p> <p>Nanomateriales nanopartículas, nanorevestimientos</p> |

---

|                   |   |  |
|-------------------|---|--|
| <b>Producción</b> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Mejora de la integridad del cemento: densidad ligera y alta resistencia, calidad del pozo y fragüe.</li> <li>• Mejora de los fluidos de perforación y de la conductividad térmica.</li> <li>• Eliminación de metales tóxicos (mercurio, plomo, etc.).</li> <li>• Capacidad para evitar la invasión del lodo de perforación, separando el filtrado del lodo y el agua de formación.</li> <li>• Capacidad de dirigir la fracturación y soportar altas temperaturas.</li> </ul> | Nanofluidos                                      |
|                   | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Detección química sin componentes activos en el pozo.</li> <li>• Mediciones mejoradas las propiedades del pozo</li> </ul>  | Materiales nanoestructurados, nanorevestimientos |
|                   | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Detección y localización precisa de fugas.</li> <li>• Sustancias de alta resistencia/ligeras.</li> <li>• Fluidos respetuosos con el medio ambiente.</li> </ul>   |  |
|                   | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Mejora de la recuperación de petróleo: mayor viscosidad del fluido y modificación molecular.</li> <li>• Mejora de las tasas de producción y de la disposición del agua. Capacidad para manipular las características interfaciales de la relación roca-fluidos.</li> </ul>   | Nanofluidos                                      |

---

*Nota.* Modificado de Kong & Ohadi (2010).

## 2.4 Dinámica Molecular

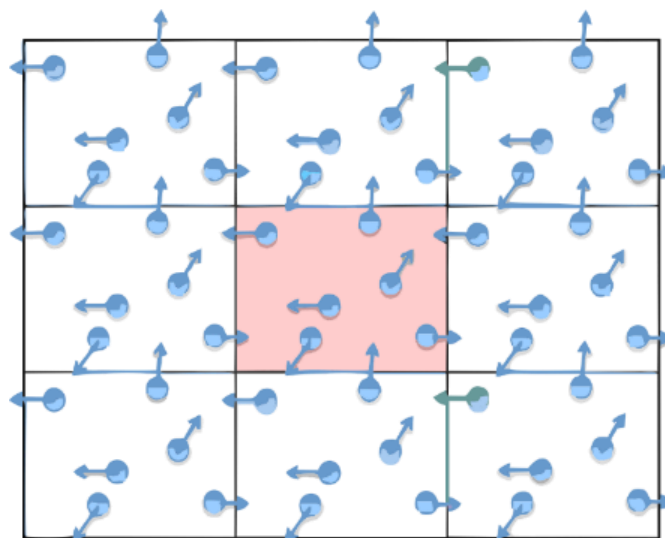
La dinámica molecular es un método de simulación molecular usado para el desarrollo de nuevos materiales funcionales, además de la investigación de fenómenos físicos a nivel molecular en el área de la nanotecnología, el cual considera moléculas y partículas finas como partes constituyentes de un sistema (Sharma, 2019). Este método permite generar trayectorias dinámicas por un periodo de tiempo específico a través de la integración de ecuaciones de movimiento, para ello los cálculos se desarrollan según lo propuesto en la segunda ley de Newton. Las simulaciones

realizadas son utilizadas para determinar propiedades estructurales, dinámicas y termodinámicas de un arreglo (Braun et al., 2019).

Una simulación realizada con dinámica molecular genera una colección de puntos descritos por momentos y posiciones dentro del espacio de fase en función del tiempo, denominados ensambles. Estos se definen como una colección de puntos en el espacio de fases que satisfacen las condiciones de un estado termodinámico particular (Hou, 2020). Se utilizan diferentes tipos de ensambles (NPT, NVT, Microcanónico, entre otros) los cuales permiten llevar los sistemas a diferentes temperaturas y presiones deseadas.

Dentro de las configuraciones establecidas para un proceso de simulación con dinámica molecular es posible definir condiciones periódicas de frontera que permiten tratar con un sistema de únicamente de 100 a 10000 partículas para obtener resultados razonables que explican con gran precisión los datos experimentales correspondientes.

**Figura 10.** *Condiciones periódicas de frontera en dos dimensiones.*



*Nota.* Tomado de Abascal et al. (2014)

En la

**Figura 10** se representa de forma esquemática la definición de condición de limite periódico para un sistema de dos dimensiones; El cuadrado central es una región de la simulación, los que se encuentran alrededor son cajas de simulación virtuales, que se crean replicando las condiciones de la caja principal.

### 2.4.1 Campos de Fuerzas.

El campo de fuerza hace referencia a la forma y parámetros que siguen las funciones matemáticas usadas para describir el potencial de energía de un sistema de partículas (normalmente moléculas y átomos). Las funciones y parámetros fijados se definen a partir de trabajos experimentales y cálculos de mecánica cuántica de alto nivel. Los campos de fuerzas *all-atom* dotan de variables a cada tipo de átomo en un sistema, incluyendo el hidrogeno; mientras que el campo de fuerza *united-atom* trata al hidrogeno y átomos de carbonoso en grupos de metilo y metileno como un solo centro de interacción. Los campos de fuerzas *coarse-grained* proveen de representaciones mucho más simples para incrementar la eficiencia computacional (Sharma, 2019). Los campos de fuerza empleados para sistemas moleculares se establecen a partir de su forma básica, la cual se encuentra desarrollada en las (3) (4) y (5); sus variables contienen dos componentes principales denominados interacciones enlazantes y no enlazantes, representados esquemáticamente en la Figura 11. Dependiendo del tipo de campo de fuerza será la descomposición de cada una de las variables.

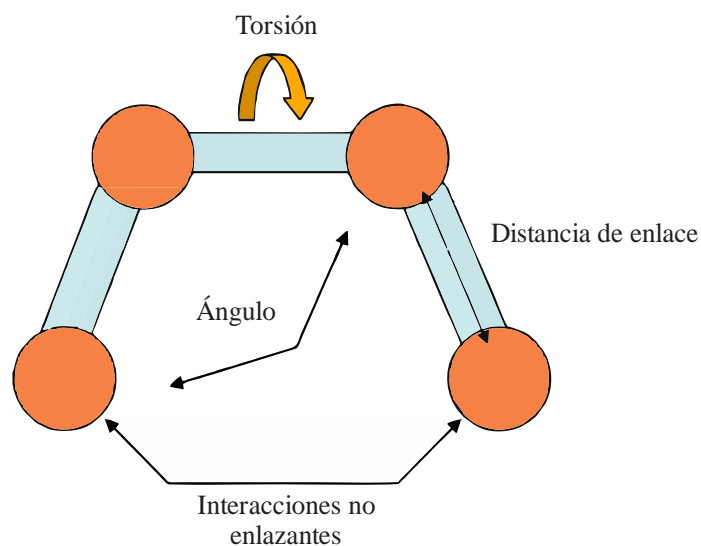
$$E_{total} = E_{enlazantes} + E_{noenlazantes} \quad (3)$$

$$E_{enlazantes} = E_{enlaces} + E_{angulos} + E_{diedro} \quad (4)$$

$$E_{noenlazantes} = E_{electroestatico} + E_{vanderWaals} \quad (5)$$

Los términos enlazados incluyen las contribuciones hechas por los enlaces covalente, ángulos de valencia y ángulos torsionales propios e impropios, modelados usualmente como armónicos oscilantes en campos de fuerzas que no permiten el rompimiento de enlaces, sin embargo, una descripción más realista puede ser lograda haciendo uso del potencial de Morse (Sharma, 2019). Por otra parte, los términos no enlazados (también llamados no covalentes) se definen generalmente por un potencial de atracción-repulsión de tipo Lennard-Jones para las fuerzas de vander Waals, y un factor de Coulomb para las interacciones electrostáticas (Abascal et al., 2014). Es necesario encontrar un modelo que se aproxime en la mayor proporción posible a los valores experimentales, por ello, la parametrización es una labor fundamental que reúne información proveniente de datos estructurales, energéticos y electrónicos, los cuales pueden ser complementados con cálculos cuánticos *ab initio* capaces de reproducir resultados de laboratorio en muchos sistemas.

**Figura 11.** Esquema de interacciones enlazantes y no enlazantes que se tienen en cuenta en un campo de fuerzas.



*Nota.* Tomado de Abascal et al. (2014)

**2.4.1.1 Campo de fuerza ClayFF.** Es una expresión matemática que describe la dependencia de la energía de un sistema en las coordenadas de sus partículas. Se basa en un diseño analítico de la energía potencial interatómica, y un grupo de parámetros, los cuales se obtienen mediante cálculos mecánicos cuánticos, semi-empírico. El campo de fuerza ClayFF es apropiado para la simulación de minerales cristalinos hidratados y sus interfaces con fases líquidas. También se usa para simular estructuras de materiales de óxido e hidróxido, las interacciones de especies acuosas con superficies de óxido e hidróxido y el comportamiento del agua y las especies iónicas en las capas intermedias de las fases de estructura de capas (Cygan et al., 2009). Para modelar la molécula de agua se analiza el modelo de carga puntual simple flexible (Berendsen et al., 1987). Los enlaces covalentes entre O-H se pueden representar mediante una forma funcional conocida como potencial armónico, expresado en la (6).

$$U_{ij}^{HA} = \frac{1}{2} K_a (\gamma - \gamma_0)^2 \quad (6)$$

$K_a$  es la constante de fuerza de estiramiento Y  $\gamma_0$  es la longitud de enlace óptimo entre los tres átomos. La energía potencial de interacción intermolecular se obtiene con la suma de un término electrostático para las interacciones de Coulomb entre cargas atómicas parciales y un término de Lennard-Jones (12-6) que modela las interacciones dispersivas de Van der Waals; dicha relación está representada por la (7).

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

$r_{ij}$  es la distancia entre los átomos  $i, j$ ,  $q_i$  y  $q_j$  son cargas parciales centradas en los átomos,  $D$  y  $R$  estos parámetros de potencial e interacción de Lennard-Jones, y  $\epsilon_0$  es la permitividad dieléctrica del vacío. Los parámetros de interacción  $R_0$  que es la distancia y  $D$  la energía

interacción se calculan con la regla de la media aritmética, expresadas en las (8) y (9) respectivamente.

$$R_{O,ij} = \frac{1}{2}(R_{O,i} + R_{O,j}) \quad (8)$$

$$D_{O,ij} = \sqrt{D_{O,i} + D_{O,j}} \quad (9)$$

**2.4.1.2 Campo de fuerza OPLS-AA.** Este campo de fuerza es usado en el estudio de dinámica molecular de polímeros, disolventes orgánicos, líquidos iónicos y sistemas de electrolitos poliméricos sólidos y materiales gráficos. Como su nombre lo indica campo de fuerza de potenciales optimizados para simulaciones de líquidos (OPLS), este campo considera todos los átomos de un sistema de forma explícita, lo cual permite la distribución de carga y estimación de la energía torsional. El potencial armónico de segundo orden describe los potenciales de interacción de los enlaces, ángulos y torsiones impropias y la expresión para las energías de las torsiones propias (Doherty et al., 2017), tal como se muestra a continuación en las (10), (11), (12) y (13).

$$E_{Enlace} = K_r(\gamma - \gamma_0)^2 \quad (10)$$

$$E_{Ángulo} = K_\theta(\theta - \theta_0)^2 \quad (11)$$

$$E_{diedro} = \frac{1}{2}K_1[1 + \cos(\phi)] + \frac{1}{2}K_2[1 - \cos(2\phi)] + \frac{1}{2}K_3[1 + \cos(3\phi)] + \frac{1}{2}K_4[1 - \cos(4\phi)] \quad (12)$$

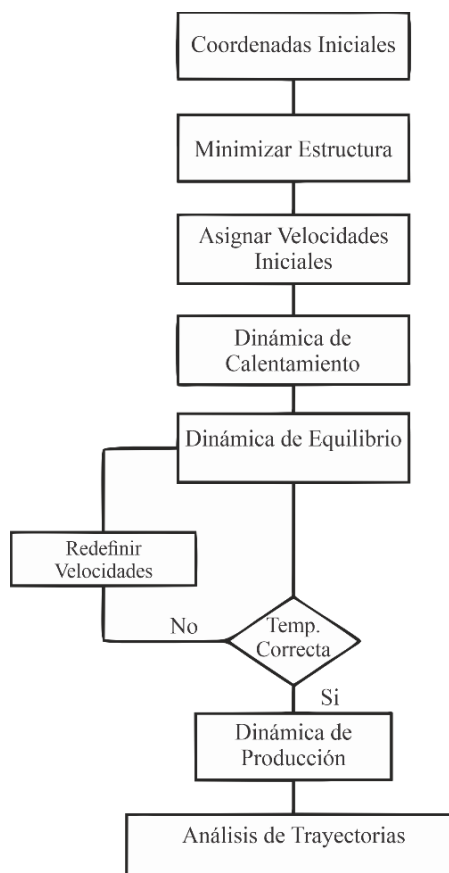
$$E_{impropio} = K_x(X - X_0)^2 \quad (13)$$

Las funciones están asociadas con  $K$  que es una constante de fuerza,  $r$  es la longitud de enlace y  $r_0$  la distancia de enlace de equilibrio,  $\theta$  es el ángulo y  $\theta_0$  es el valor de equilibrio del ángulo,  $\chi$  es el ángulo impropio y  $\chi_0$  es su valor de equilibrio. Las constantes que acompañan a cada término en la energía del diedro son las respectivas constantes de fuerza y  $\phi$  es el ángulo diedro.

#### 2.4.2 Algoritmo de Simulación

Las simulaciones realizadas con dinámica molecular acarrearán una serie de procedimientos generales que se llevan a cabo con el fin de modelar correctamente los resultados que serán objeto de estudio para el sistema, tal como se especifica en la Figura 12.

**Figura 12.** Algoritmo general utilizado en procesos de simulación con dinámica molecular.



Inicialmente es necesario tener una configuración de las posiciones de cada partícula en el sistema ( $t = 0$ ); la manera en la que este arreglo sea dispuesto afectará la calidad de la simulación. Seguidamente es necesario minimizar la energía de la estructura con el fin de remover cualquier fuerte interacción de Van der Waals o Coulomb, de lo contrario es posible encontrar distorsiones o resultados inestables. Sumado a ello, es necesario añadir velocidades iniciales a una baja temperatura a cada átomo del sistema, las ecuaciones de Newton son integradas para propagar el sistema en el tiempo. La solución numérica propuesta para estas ecuaciones está dada por el algoritmo de Verlet, descrito a continuación en la (14).

$$q(t + \Delta t) \approx 2q(t) - q(t - \Delta t) + \frac{F(t)}{m} \Delta t^2 \pm O(\Delta t^4) \quad (14)$$

Donde  $F$ ,  $m$  y  $t$  son fuerzas actuando sobre la partícula, su masa y el tiempo. En este algoritmo, para calcular las posiciones siguientes únicamente es necesario conocer las pasadas actuales posiciones, no las velocidades. A continuación, comienza el proceso de calentamiento el cual, según las condiciones propuestas por el ensamble, asigna nuevas velocidades cada vez que la temperatura aumenta; esto es replicado hasta alcanzar la temperatura deseada. El objetivo de la fase de equilibrio es ejecutar la simulación hasta que estas propiedades se estabilicen con respecto al tiempo. Finalmente se lleva a cabo la etapa de producción del sistema por un estimado de tiempo, en cual se calculan distintos parámetros termodinámicos; para esta etapa las coordenadas, velocidades y energías obtenidas durante la simulación son guardadas para su posterior análisis. La energía potencial, calculada como el promedio de su valor instantáneo, se requiere para verificar la conservación de la energía en el sistema (Hou, 2020). Para ello, la energía cinética viene dada por la (15).

$$K(t) = \frac{1}{2} \sum_i m_i [v_i(t)]^2 \quad (15)$$

La temperatura, relacionada a la energía cinética, puede ser calculada haciendo uso de la (16).

$$K = \frac{3}{2} N k_B T \quad (16)$$

La presión del sistema es una función de la posición y la fuerza en cada átomo, la cual esta expresada mediante la (17).

$$P = \frac{N k_B T}{V} + \frac{\sum_i^N r_i f_i}{dV} \quad (17)$$

Donde  $N$  es el número de átomos en el sistema;  $k_B$  es la constante de Boltzmann;  $T$  es la temperatura;  $d$  es la dimensionalidad del sistema;  $V$  es el volumen del sistema.

### 2.4.3 Propiedades Elásticas

Determinar las constantes elásticas es muy útil considerando el hecho de que definir estos valores experimentalmente implica una alta complejidad. Las constantes elásticas ( $C_{ij}$ ) están dadas por el cálculo de las segundas derivadas de la densidad de energía (energía/volumen) con respecto a los componentes de deformación de la red; su expresión puede ser observada en la (18).

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

Las seis posibles tensiones denotadas por la matriz simétrica 6 x 6 descrita en la (19), representa la resistencia del material con respecto a la deformación (Wert et al., 1964).

$$C_{ij} = \begin{bmatrix} C_{11} & \cdots & C_{16} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ C_{61} & \cdots & C_{66} \end{bmatrix} \quad (19)$$

La matriz de ajuste elástico  $S$ , es obtenida encontrando la matriz inversa de  $C$ , expresada en la (20)

$$S = C^{-1} \quad (20)$$

Las constantes elásticas y de ajuste también se usan para calcular el módulo de Bulk ( $K$ ), el módulo de Shear ( $G$ ), el módulo de Young ( $\nu$ ) y la relación de Poisson ( $E$ ) a partir de la expresión de la Voight-Reuss-Hill (Hill, 1952). La formulación para cada una de estas variables es representada en las (21), (22), (23) y (24).

$$K_{Voight} = \frac{1}{9}(C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})) \quad (21)$$

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

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

$$G_{Reuss} = \frac{15}{4(S_{11} + S_{22} + S_{33} - S_{12} - S_{13} - S_{23}) + 3(S_{44} + S_{55} + S_{66})} \quad (24)$$

El módulo de Bulk o Shear se promedia entre el de Voight y el de Reuss. A partir del módulo de Bulk total y el módulo de Shear total se calculan la relación de Poisson y el módulo de Young, tal como se describe en las (25) y (26).

$$\nu = \frac{3K - 2G}{6K + 2G} \quad (25)$$

$$E = 2G(1 + \nu) \quad (26)$$

### 3. Metodología

El silicato de calcio hidratado (C-S-H) es el principal elemento de hidratación y el componente mayor porcentaje estructural del cemento, además, es el responsable de sus propiedades mecánicas, las cuales se ven reflejadas en la resistencia, contracción y durabilidad. Sin embargo, la composición real del gel C-S-H no está definida debido a las diferentes relaciones de Ca/Si que pueden presentarse, las cuales están en el rango de 1.0 a 2.5. En este proyecto se construyó un modelo basado en la tobermorita, un silicato de calcio hidratado natural con grandes similitudes al gel C-S-H, con una relación Ca/Si de 1.8 según los datos proporcionados en la Figura 6, a su vez, fueron definidos distintos valores de contenido de agua, teniendo en cuenta las relaciones W/Si de 1.2, 1.4, 1.6, 1.8 y 2; incluyendo y excluyendo moléculas de agua de la lámina compleja de silicios tetraédricos y calcio octaédricos. Los modelos fueron construidos teniendo como principio un sistema amorfo que mantenga las características iniciales de las cadenas de silicato de calcio; a su vez, estos fueron evaluados mediante el uso de LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulato) (Thompson et al., 2022), un software que emplea técnicas de simulación de dinámica molecular para el desarrollo de sus procesos, entre ellos el recocido simulado o *Simulated annealing*. La inclusión individual de las láminas de óxido de grafeno, con relaciones C/S de 2.0, 2.5 y 3.0, fue realizada para cada uno de los modelos resultantes según las relaciones de Ca/Si y W/Si planteadas, lo cual permitirá analizar el efecto de este material en un total de 15 modelos de C – S – H /OG distintos.

#### 3.1 Selección del campo de fuerza

El campo de fuerza ClayFF será utilizado para la construcción de los modelos de gel C-S-H debido a su amplio uso en simulación molecular de compuestos cristalinos hidratados y sus interfaces con fases líquidas. En él, la mayoría de las interacciones son tratadas como no

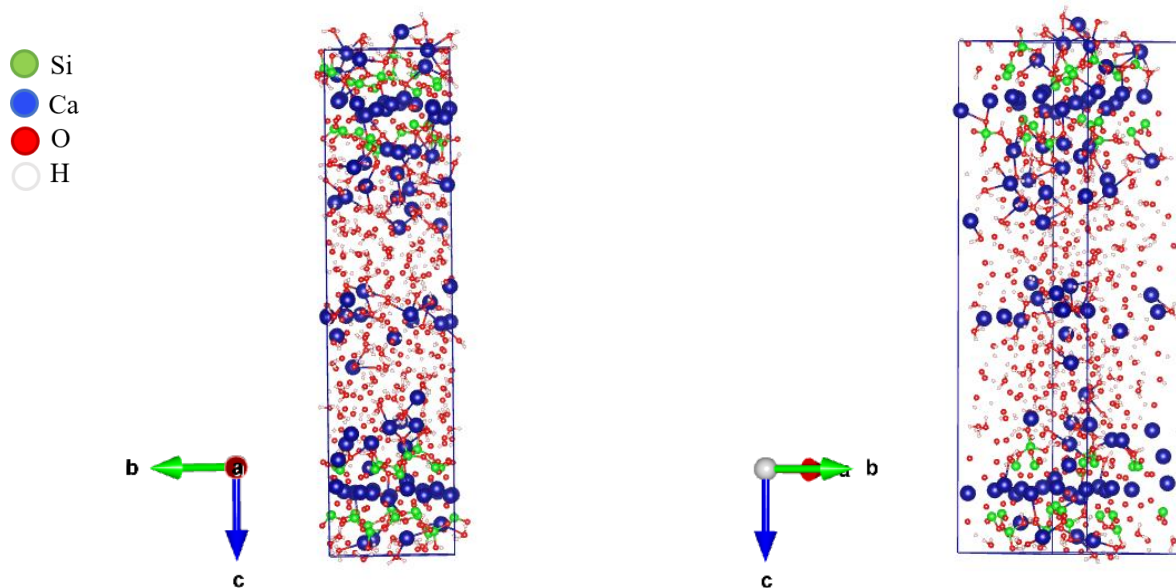
enlazantes, lo cual permite ser usado en una amplia variedad de fases. La construcción de la lámina de óxido de grafeno será hecha haciendo uso del campo de fuerza OPLS, ya que permite describir interacciones entre partículas con presencia de distintos grupos funcionales (epoxi, hidroxilo, carbonilo, etc).

### 3.2 Construcción de la estructura de gel C-S-H

Para la construcción del gel C-S-H se tomará como base la estructura de tobermorita de 14 Å descrita en el modelo propuesto por Merlino (Merlino, Bonnacorsi, & Armbruster, 2001). Esta estructura conformada por dos láminas de cadenas tetraédricas de óxido de silicio y calcio octaédrico, además de una interlámina de iones de calcio y moléculas de agua. Se consideraron las metodologías propuestas por Kovačević et al., 2016 y Richardson, 2008 en las que se modifica la cantidad de iones de calcio y moléculas de agua en las moléculas de agua. En adición de a ello, fue modificada la estructura original de la tobermorita teniendo en cuenta el grado de polimerización de las cadenas de silicio, lo cual tiene como finalidad lograr una estructura amorfa en el sistema que se ajustara a la variabilidad química que hay en comparación al gel C-S-H.

El primer lugar para la construcción del modelo gel C-S-H se realizó con la modificación de la tobermorita de 14 Å eliminando todas las moléculas de agua de la interlámina, seguidamente se creó una supercelda de dimensiones 2 x 2 x 1. Posteriormente se eliminaron, de manera aleatoria, cuatro átomos de silicio que coordinan directamente con la interlámina de la estructura. A los átomos de oxígeno libres se les fue enlazado un átomo de hidrogeno con el fin de equilibrar el sistema. La estructura fue reorientada en el plano (001) con el fin de alinear las cadenas de óxido de silicio perpendicular al plano z. Se desplazó 10 Å una de las láminas complejas en dirección z, para crear espacio interláminar.

**Figura 13.** Modelo final de gel C-S-H con los iones de calcio, moléculas de agua y grupos hidroxilo añadidos en la interlámina.



Terminado el modelo, se identificaron cada uno de los tipos de átomos que constituyen la estructura del gel de C-S-H: silicio tetraédrico (St), calcio octaédrico (CaO), oxígeno puente (Ob), oxígeno puente con sustitución octaédrica (Obos), oxígeno hidroxilo (Oh), oxígeno de agua (Ow), ion calcio (Caw) e hidrógeno de hidroxilo (Ho). Para identificar a cada uno de los átomos según esta diferenciación, se implementó un script en Python que renombra los tipos de átomos del archivo de topología con extensión *xyz* para el campo de fuerza ClayFF. Posteriormente, haciendo uso del método de sesgo configuracional de Monte Carlo, se introdujeron los grupos hidroxilo, iones de calcio y moléculas de agua, tal como se muestra en la Figura 13. Esto permitirá establecer las relaciones de Ca/Si y W/Si planteadas, en base a la carga total del sistema.

Finalmente, se usó el software de visualización de dinámica molecular VMD (Humphrey et al., 1996), con el fin de generar un archivo de salida *.dat* (extensión de los archivos de entrada

a LAMMPS) al que se le anexan los parámetros de del campo de fuerza ClayFF. En la Tabla 4 se presenta la cantidad de iones que se incluyeron en el sistema.

**Tabla 4.** *Cantidad de iones que se incluyeron en el sistema.*

| Relación<br>Ca/Si | Cantidad de Iones |          |
|-------------------|-------------------|----------|
|                   | Ca (Caw)          | OH (Ohw) |
| 1.8               | 49                | 191      |

El número de moléculas que se añadieron con el fin de alcanzar las relaciones de W/Si establecidas son presentadas en la Tabla 5.

**Tabla 5.** *Cantidad de moléculas de agua añadidas al sistema según la relación W/Si.*

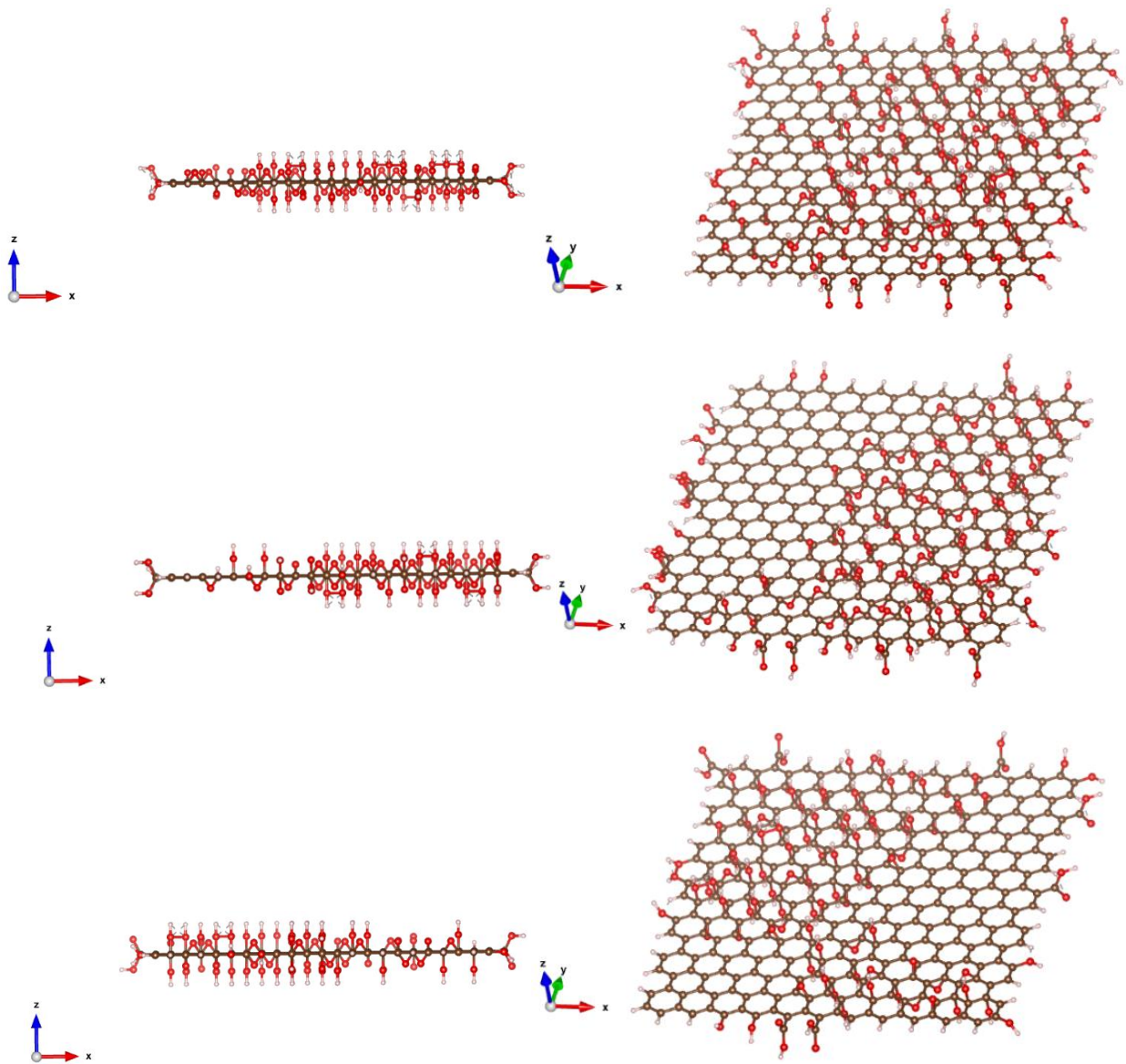
| Relación<br>W/Si | Numero de moléculas de<br>agua |
|------------------|--------------------------------|
| 1.2              | 54                             |
| 1.4              | 63                             |
| 1.6              | 72                             |
| 1.8              | 81                             |
| 2.0              | 90                             |

### 3.3 Construcción de las láminas de óxido de grafeno

La estructura de óxido de grafeno fue construída haciendo uso de un programa escrito en lenguaje de programación Python diseñado por (Sinclair & Coveney, 2019), cuya librería denominada *MakeGraphitics* contiene las distintas funciones encargadas de crear las láminas. Esta herramienta hace uso de técnicas de *machine learning* para la oxidación de láminas de grafeno en base a modelo de árbol de decisiones y las investigaciones realizadas por Jinrong Yang y colaboradores, lo cual permitió crear estructuras de óxido de grafeno basadas en observaciones empíricas y teóricas en lugar de una generación aleatoria. La construcción de la lámina de óxido

de grafeno se hizo teniendo como base el modelo planteado por Lerf-Klinowski, sumado a esto, se consideraron los resultados del método experimental propuesto por Hummers para la generación de estructuras gráficas oxidadas.

**Figura 14.** Láminas de óxido de grafeno de  $3 \times 3 \text{ nm}^2$  con las relaciones C/O de 2.0, 2.5 y 3.0 respectivamente.



Las relaciones C/O planteadas fueron 2.0, 2.5 y 3.0; además de ello, el tamaño otorgado a cada una de las láminas correspondió a  $3 \times 3 \text{ nm}^2$ , tal como se observa en la Figura 14. De igual manera, en la Tabla 6 se presentan la cantidad de átomos de carbono y oxígeno que contiene las láminas según la relación C/O, sumado a ello los grupos funcionales presentes en la estructura de OG.

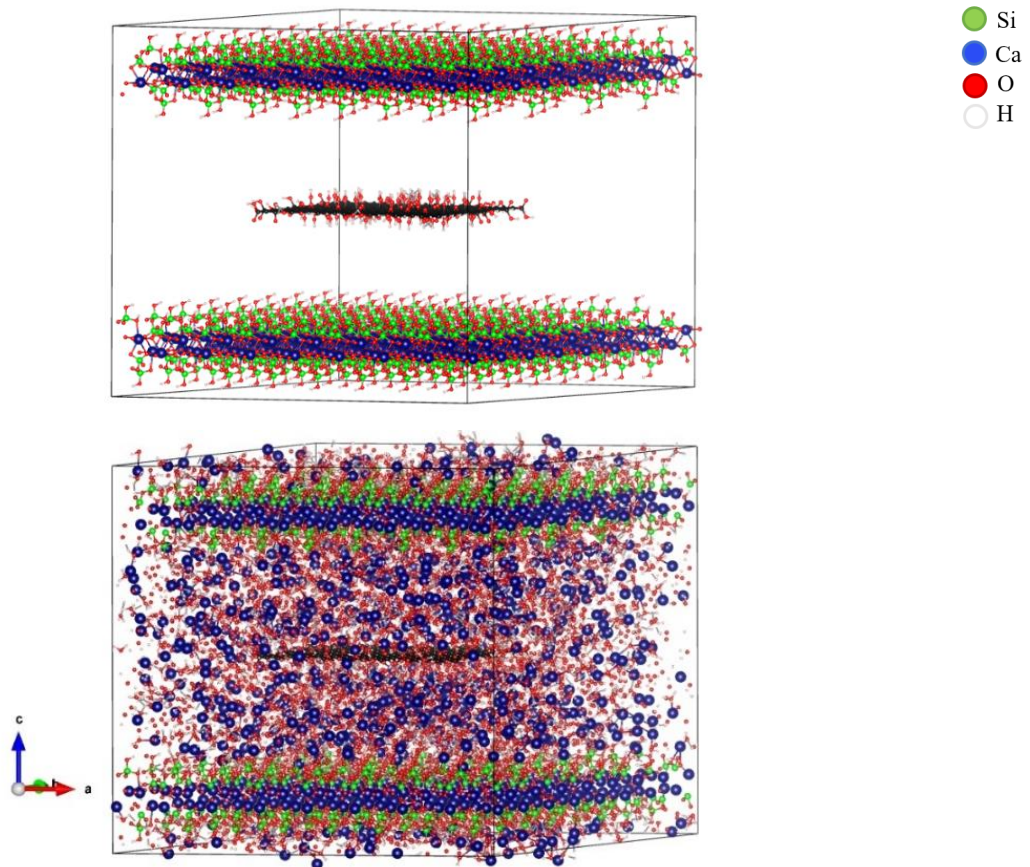
**Tabla 6.** *Número de grupos funcionales y átomos presentes en los modelos realizados de óxido de grafeno.*

| Relación C/O | Numero de átomos / grupos funcionales |          |             |          |                     |
|--------------|---------------------------------------|----------|-------------|----------|---------------------|
|              | Carbonos                              | Oxígenos | Hidroxiolos | Epóxidos | Ácidos carboxílicos |
| 2.0          | 333                                   | 167      | 64          | 66       | 11                  |
| 2.5          | 336                                   | 135      | 50          | 49       | 11                  |
| 3.0          | 329                                   | 110      | 53          | 33       | 7                   |

### 3.4 Elaboración de los modelos de gel C-S-H incorporando OG

Para la construcción de cada uno de los modelos con presencia de OG en su estructura, se empleó una metodología similar a la empleada para la estructuración individual del gel C-S-H, sin embargo, en esta fase se replicó la caja inicial que contenía el gel hasta obtener una supercelda de dimensiones  $4 \times 4 \times 1$ , otorgándole un espacio interláminar de  $35 \text{ \AA}$  que permitió ubicar la lámina de óxido de grafeno. Finalmente fueron añadidas las moléculas de calcio, los iones de calcio y los grupos funcionales de hidroxilo teniendo en cuenta el método utilizado para la inclusión de las partículas en los modelos sin la presencia de las láminas de OG. Este diseño se ve representado en la Figura 15.

**Figura 15.** Construcción del modelo de C-S-H con OG. Al lado izquierdo la estructura antes de incorporar las moléculas de agua, los iones de calcio y los grupos hidroxilo, y a la derecha el C-S-H con estas partículas incluidas.



### 3.5 Proceso de simulación por dinámica molecular

Para este proceso se tuvieron en cuenta dos escenarios en los cuales se analizó la respuesta que ofrecía el sistema. En primer, lugar se estudió el comportamiento del C-S-H sin la inclusión las láminas de óxido de grafeno, de igual forma, el sistema fue analizado con el OG presente en la interláminar del gel. Para ello, este proceso se dividió en 2 etapas correspondientes a el desarrollo del recocido simulado, el cual incluye la minimización del sistema, la dinámica de calentamiento inicial y fase de equilibrio, y el cálculo de las propiedades mecánicas.

### ***3.5.1 Configuración del sistema a través del recocido simulado***

Los modelos plateados fueron simulados haciendo uso de técnicas de dinámica molecular con intervalos de tiempo de 0.5 fs. Las correcciones en la energía producto de las interacciones de rango largo, es realizada mediante el método P<sup>3</sup>M (Particle-Particle-Particle-Mesh). En primer lugar, se desarrolló una minimización en la energía del sistema usando el método de gradiente conjugado, logrando establecer la energía potencial en un mínimo local. Seguidamente estas estructuras se sometieron a una serie de procesos para alcanzar el equilibrio, mediante la incorporación de distintos ensambles; el primero correspondió a un ensamble NVT (100 ps) haciendo uso del termostato Nose-Hoover a una temperatura de 300 K, de igual forma se incorporó un NPT (200 ps) empleando un baróstato Nose-Hoover con una presión de 1 atm, a continuación se elevó la temperatura hasta los 1000 K (7 ps) siguiendo el ensamble NVT, finalmente se disminuyó la temperatura en escalas de 100 K usando NVT (28 ps). El equilibrio del sistema se logró mediante un ensamble NVT (1.5 ns) y NPT (3 ns).

### ***3.5.2 Cálculo de propiedades mecánicas***

Haciendo uso de un ensamble NPT y teniendo en cuenta las seis direcciones del tensor de presión, fueron aplicadas deformaciones positivas y negativas a lo largo de cada una de las componentes. A partir de estos resultados se calcularon cada uno de los factores del tensor de elasticidad y se construyó la matriz asociada a un sistema cristalino triclinico, la cual permitió calcular los módulos de Bulk, Shear, Young y la relación de Poisson.

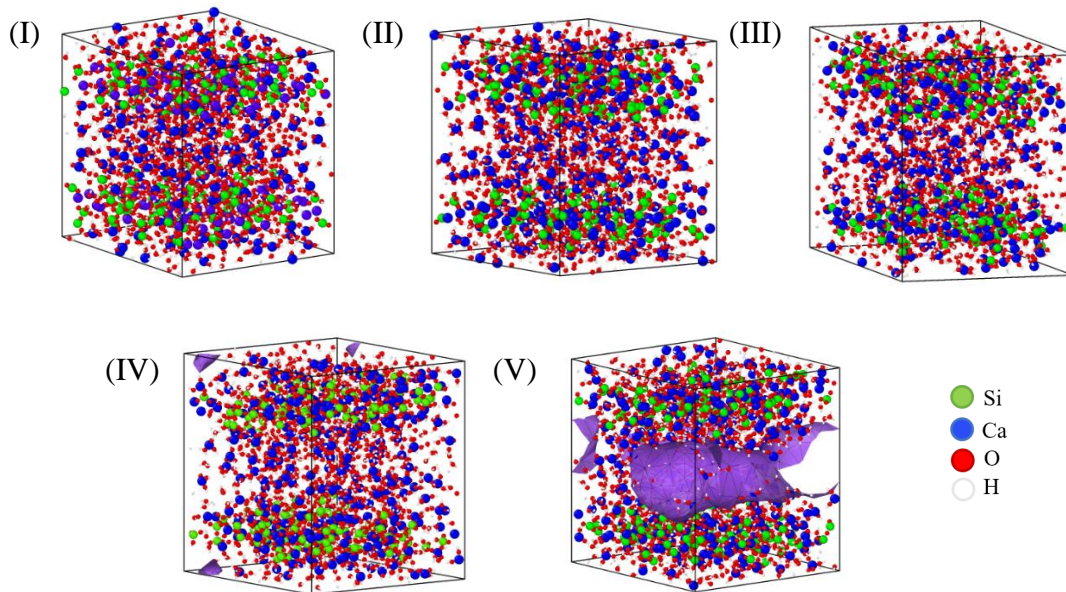
#### 4. Análisis de resultados

A continuación, serán presentados los resultados obtenidos a partir de los procesos de simulación desarrollados con cada uno de los modelos de C-S-H propuestos, cuya relación de Ca/Si fue de 1.8 y sus contenidos W/Si correspondieron a 1.2, 1.4, 1.6, 1.8 y 2.0. Dichos procesos emplearon dinámica molecular con el fin de evaluar y validar cada una de las estructuras construidas, de igual forma fue posible calcular las propiedades mecánicas propias de cada configuración. Una vez definidas estas características iniciales, se procedió a incluir las láminas de óxido de grafeno de relaciones C/O 2.0, 2.5 y 3.0 en la interlámina presente en el gel, lo cual condujo a un cambio en las constantes de elasticidad de cada sistema.

##### 4.1 Configuración del sistema

Es necesario contar con modelos de C-S-H acertados que funcionen en los procesos de simulación con dinámica molecular, para ello fue necesario modificar la estructura base de tobermorita  $14 \text{ \AA}$  en base a factores experimentales que asemejan la configuración del gel. Sumado esto, cada uno de los modelos debió ser sometido a un proceso de recocido simulado con el fin de obtener una optimización estructural de las cadenas de silicio tetraédrico y calcio octaédrico, sin perder el orden inicial de todo el sistema. Esta técnica comienza con el calentamiento paulatino de la estructura desde los 300K hasta los 1000K, cuyo valor se mantiene fijo por un determinado intervalo de tiempo, seguidamente inicia una disminución de la temperatura desde los 1000K hasta los 300K (Figura 16). Durante la etapa de calentamiento es posible observar cómo los espacios dentro de la interlámina aumentan en cantidad, pero disminuyen en tamaño; a lo largo de todo el proceso de enfriamiento los átomos que conforman el gel se reacomodan para tomar una nueva posición que proporciona estabilidad a la lámina compleja del modelo del C-S-H, mejorando el empaquetamiento y evitando la aparición de espacios vacíos en su interior.

**Figura 16.** *Proceso de recocido simulado del modelo de gel C-S-H con contenido W/Si de 1.8 durante las etapas de calentamiento (I) 300 K, (II) 700 K, (III) 1000 K, enfriamiento de (IV) 700 K y (V) 300 K. La superficie de color morado delimita el espacio poroso desarrollado dentro de la interlámina.*



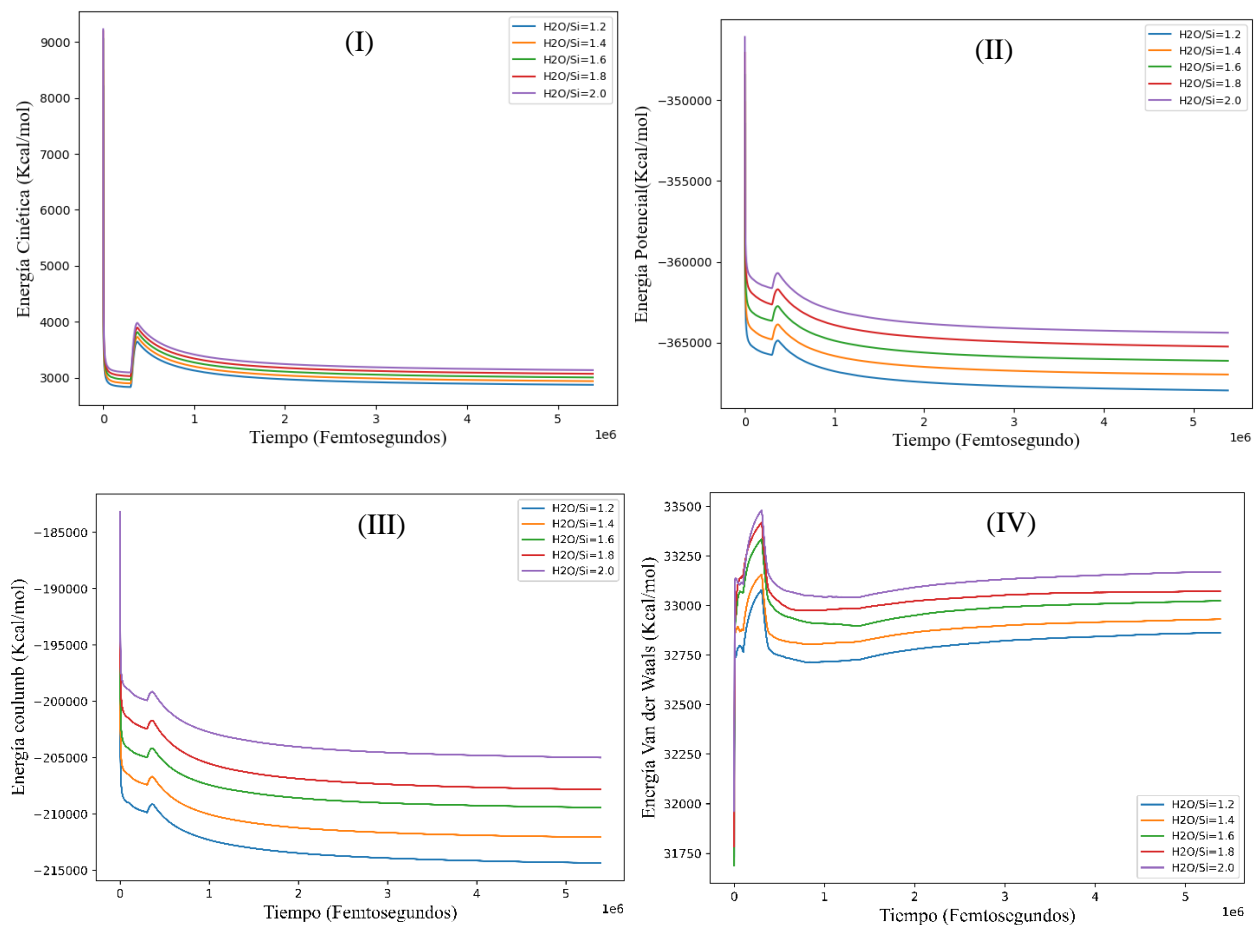
## 4.2 Validación del sistema

Con el fin de validar las características obtenidas, después de llevar a cabo el recocido simulado, fueron analizados perfiles de energía potencial, cinética, fuerzas de Van der Waals y coulomb; en adición a ello, se representó el cambio en variables como la densidad, volumen, presión y temperatura. De igual forma, fue detallada la disposición local de los átomos Ca y Si en cada uno de los modelos con el fin de reconocer si estos obedecían a leyes físicas y químicas elementales, para lo cual se emplearon perfiles de distribución radial (RDF) y perfiles de densidad de masa.

### 4.2.1 Análisis de variables

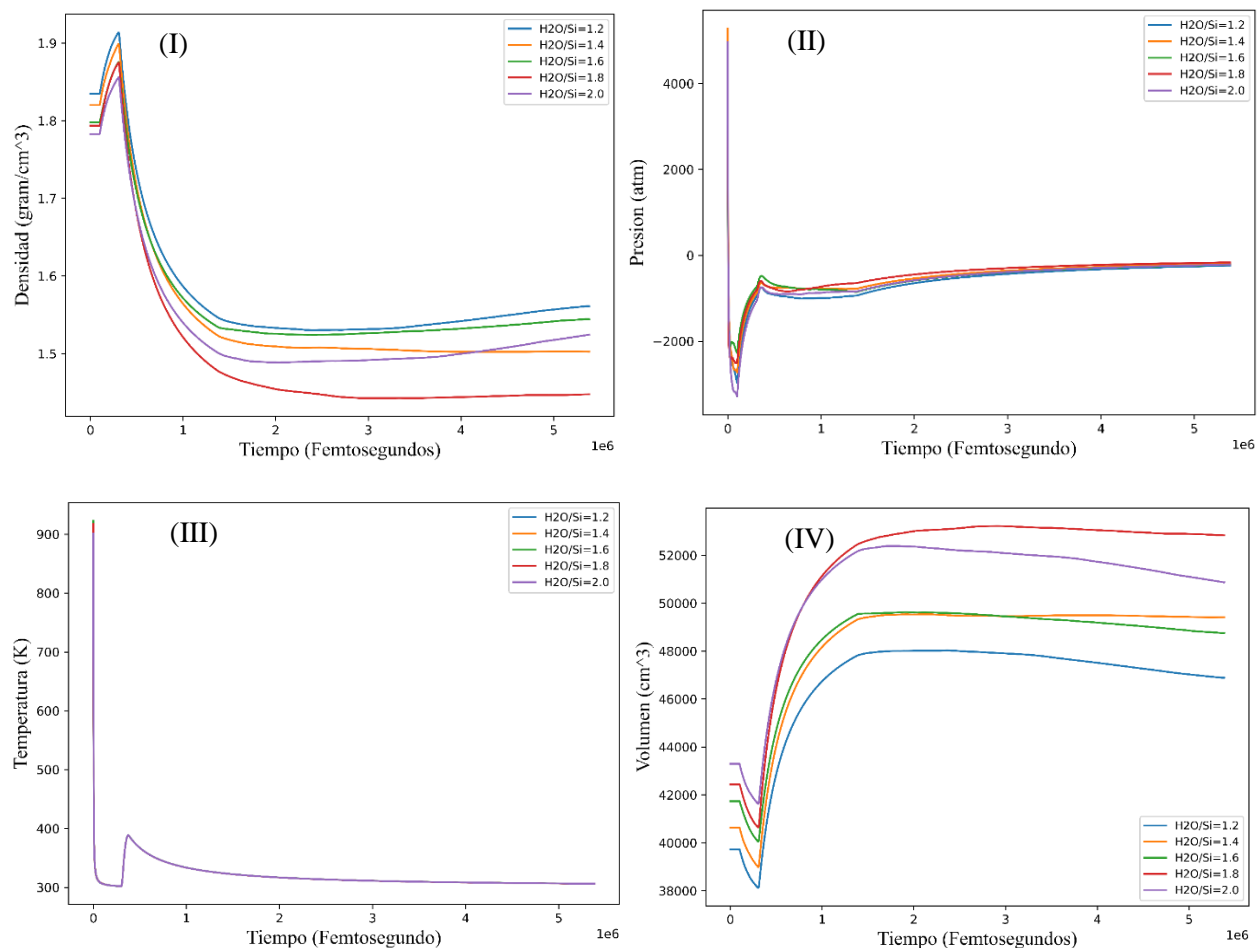
Para cada uno de los modelos fueron representadas las variables correspondientes a energía potencial, cinética, Van der Waals, coulomb, densidad, volumen, presión y temperatura, tal. En los primeros instantes de la simulación, es posible ver reflejado en los perfiles variaciones significativas producto del proceso de recocido simulado. Las curvas de energía potencial, cinética y no enlazante exhiben un aumento en sus valores a medida que la cantidad de moléculas de agua incrementa en el sistema, a excepción de la energía Van der Waals que no fluctúa en este orden.

**Figura 17.** Perfiles correspondientes a la energía (I) cinética, (II) potencial, (III) coulomb y (IV) Van der Waals, en función del tiempo.



Los valores de los parámetros correspondientes a densidad, presión y temperatura que se describen en los primeros instantes de la simulación, están dados por la variación en la temperatura y los ensambles NVT y NPT establecidos para las distintas etapas del proceso de recocido simulado.

**Figura 18.** Perfiles correspondientes a (I) densidad, (II) presión, (III) temperatura y (IV) volumen, en función del tiempo.



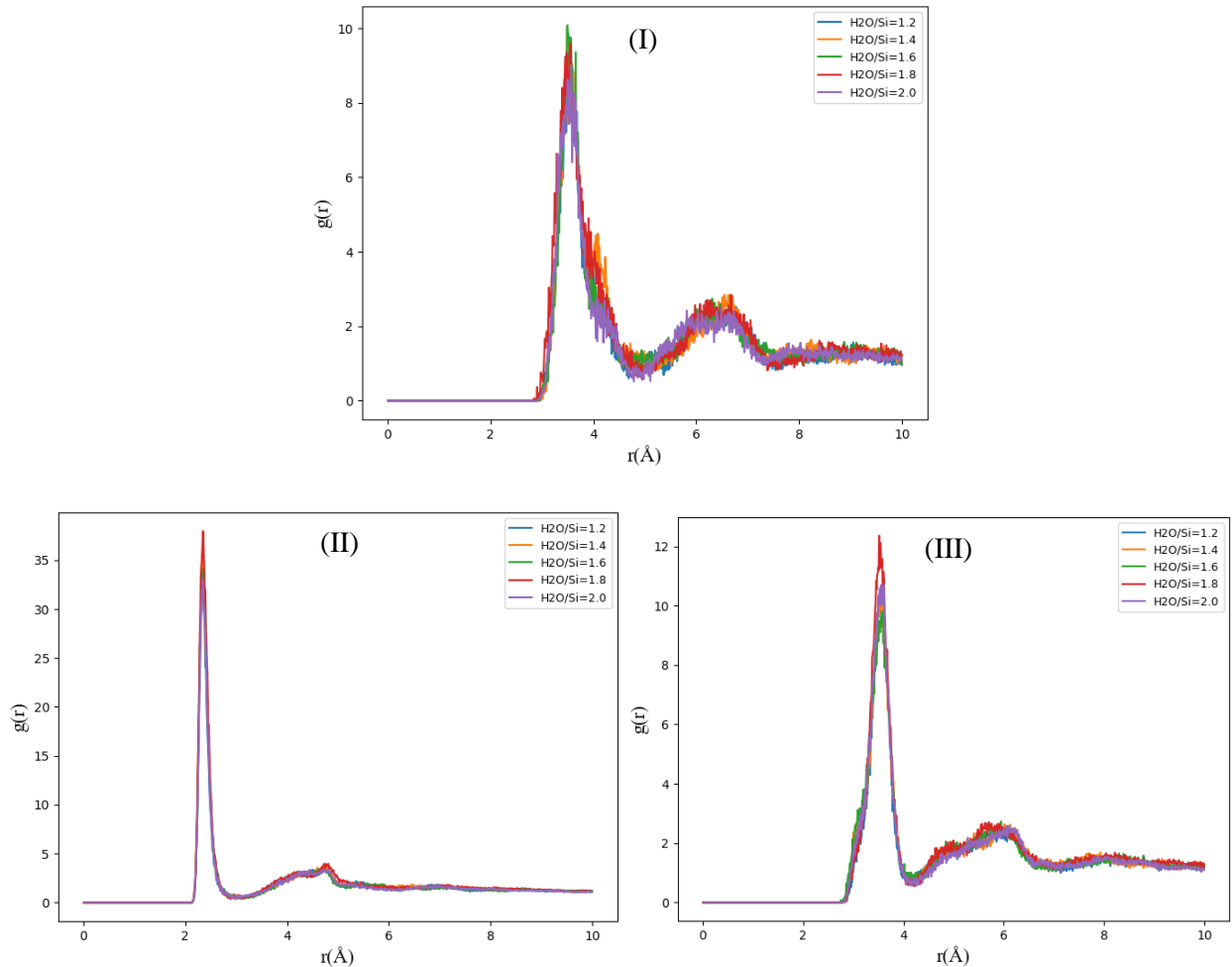
Una vez se logra el equilibrio, la densidad exhibe valores en torno a 1.4 g/cm<sup>3</sup> y 1.6 g/cm<sup>3</sup>, los cuales se ajustan a los valores reportados para la densidad “bulk” (Hou, 2020). La presión y la temperatura tienen una tendencia hacia la cifra fijada en el baróstato y termostato de Nose-Hoover

respectivamente, los cuales corresponden a 1 atm y 300 K. En lo que respecta al volumen, es posible evidenciar que las curvas se encuentran en un intervalo que va desde los 4600 cm<sup>3</sup> hasta 5400 cm<sup>3</sup>.

#### ***4.2.2 Estructura local de los átomos de Ca***

La técnica de RDF o perfil de distribución radial fue desarrollada con el fin de corroborar la distancia promedio existente entre los átomos de Ca-Obos, Ca-Ca y Ca-Si una vez realizado el proceso de recocido simulado. Para ello, Figura 19 presenta los resultados obtenidos para dichas distancias en cada uno de los modelos con distinta relación W/Si. Las distancias establecidas entre átomos Ca-Ca evidenciaron picos cercanos en 3.54 Å y 6.41 Å, diferencia dada por la eliminación previa de silicatos en la lámina compleja; por otra parte, las interacciones creadas entre Ca-Obos reflejaron valores máximos en 2.34 Å y 4.78 Å, las cuales corresponden a las generadas entre un calcio octaédrico y uno de sus oxígenos coordinados (interacción menor), y un calcio octaédrico con uno de los oxígenos de alrededor que coordinan a otro átomo de calcio (interacción mayor); finalmente, la relación dada entre Ca-Si demostró sus mayores resultados en 3.515 Å y 5.62 Å. Las interacciones obtenidas para Ca-Ca, Ca-Obos y Ca-Si concuerdan con los resultados experimentales obtenidos para la tobermorita 14 Å de 6.53 Å y 8.82 Å, 2.43 Å y 4.46 Å, y 3.67 Å y a 8.21 Å respectivamente (Bonaccorsi et al., 2005; Mastelaro et al., 2000). De igual forma, es posible evidenciar que la cantidad de moléculas de agua en la interlámina del gel C-S-H no afecta de manera significativa la forma en la que se disponen los átomos de Ca en su estructura local.

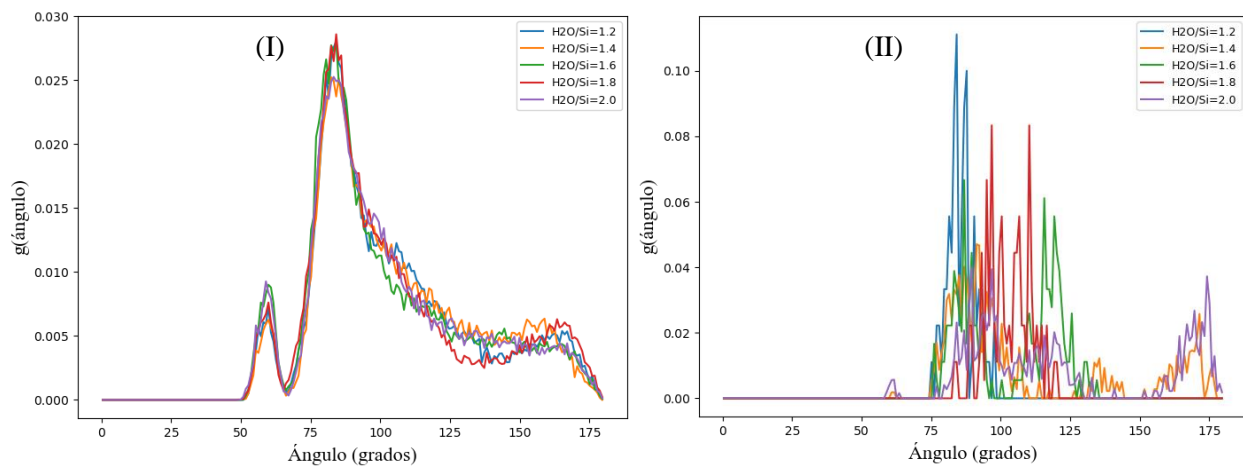
**Figura 19.** Función de distribución radial para cada una de las relaciones W/Si, describiendo las interacciones entre los átomos (I) Ca-Ca, (II) Ca-Obos y (III) Ca-St.



Los perfiles de distribución angular o ADF fueron calculados para constatar el ángulo formado por los átomos Obos-Ca-Obos y Ob-Ca-Ob una vez finalizada la etapa de recocido simulado. En la Figura 20 se ven reflejados los resultados obtenidos, los cuales exhiben picos en  $84.15^\circ$  para el ángulo de Ca-Obos-Ca y de  $78.9^\circ$  para el ángulo de Ca-Ob-Ca, los cuales están asociados a los átomos de oxígeno que coordinan directamente con el átomo principal de calcio. Estos se ven diferenciados de los valores propios para la tobermorita de  $14 \text{ \AA}$  correspondientes a  $78.48^\circ$  y  $32.23^\circ$  respectivamente, debido a la remoción inicial de átomos de silicio que deforma la estructura de

calcio octaédrico. De igual forma, es posible evidenciar que la cantidad de moléculas de agua en la interlámina del gel C-S-H no afecta de manera significativa la forma en la que se disponen los átomos de Ca en su estructura local.

**Figura 20.** Función de distribución angular para cada una de las relaciones W/Si, describiendo las interacciones entre los átomos (I) Obos-Ca-Obos (II) Ob-Ca-Ob

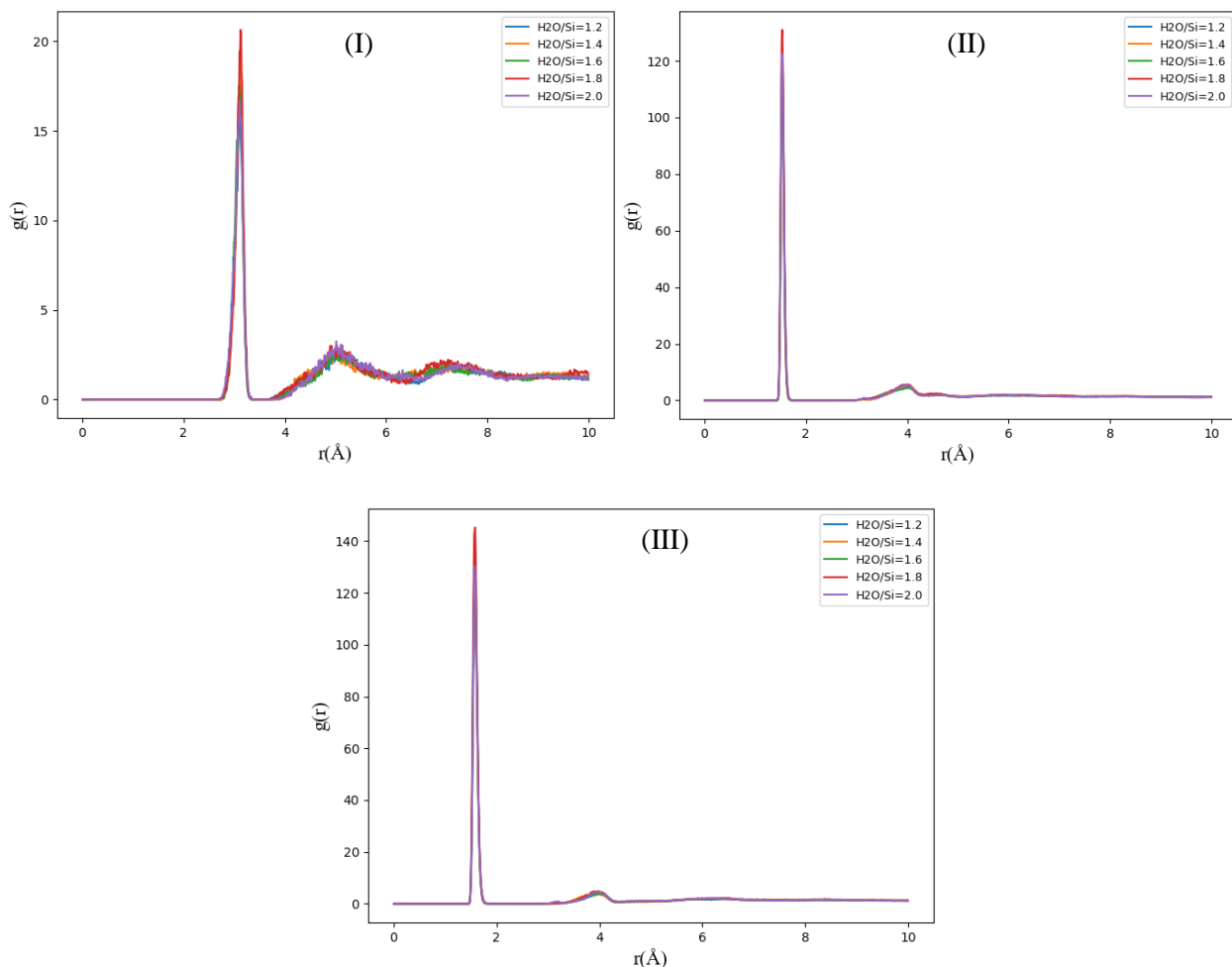


#### 4.2.3 Estructura local de los átomos de Si

Para validar la distancia promedio existente entre los átomos de Si-Si, Si-Obos y Si-Ob fue utilizada la función de distribución radial posterior al proceso de recocido simulado. La Figura 21 presenta los resultados obtenidos para dichas distancias en cada uno de los modelos con distinta relación  $W/Si$ . Las distancias establecidas entre átomos Si-Si evidenciaron picos en 3.12 Å y 5.06 Å, las interacciones entre Si-Obos mostraron picos en 1.53 Å y 3.94 Å, finalmente, las cifras obtenidas para Si-Ob demuestran sus puntos de mayor intensidad en 1.57 Å y 3.95 Å. Estos resultados se diferencian de los valores asociados a la tobermorita 14 Å para Si-Si, Si-Obos y Si-Ob debido a la previa eliminación de silicios presentes en la lámina compleja; dichos valores corresponden a 3.03 Å, 1.49 Å y 3.76 Å y 1.63 Å y 4.06 Å respectivamente (Bonaccorsi et al.,

2005; Mastelaro et al., 2000). Es válido resaltar que la cantidad de moléculas de agua en la interlámina del gel C-S-H no afecta de manera significativa la forma en la que se disponen los átomos de Si en su estructura local.

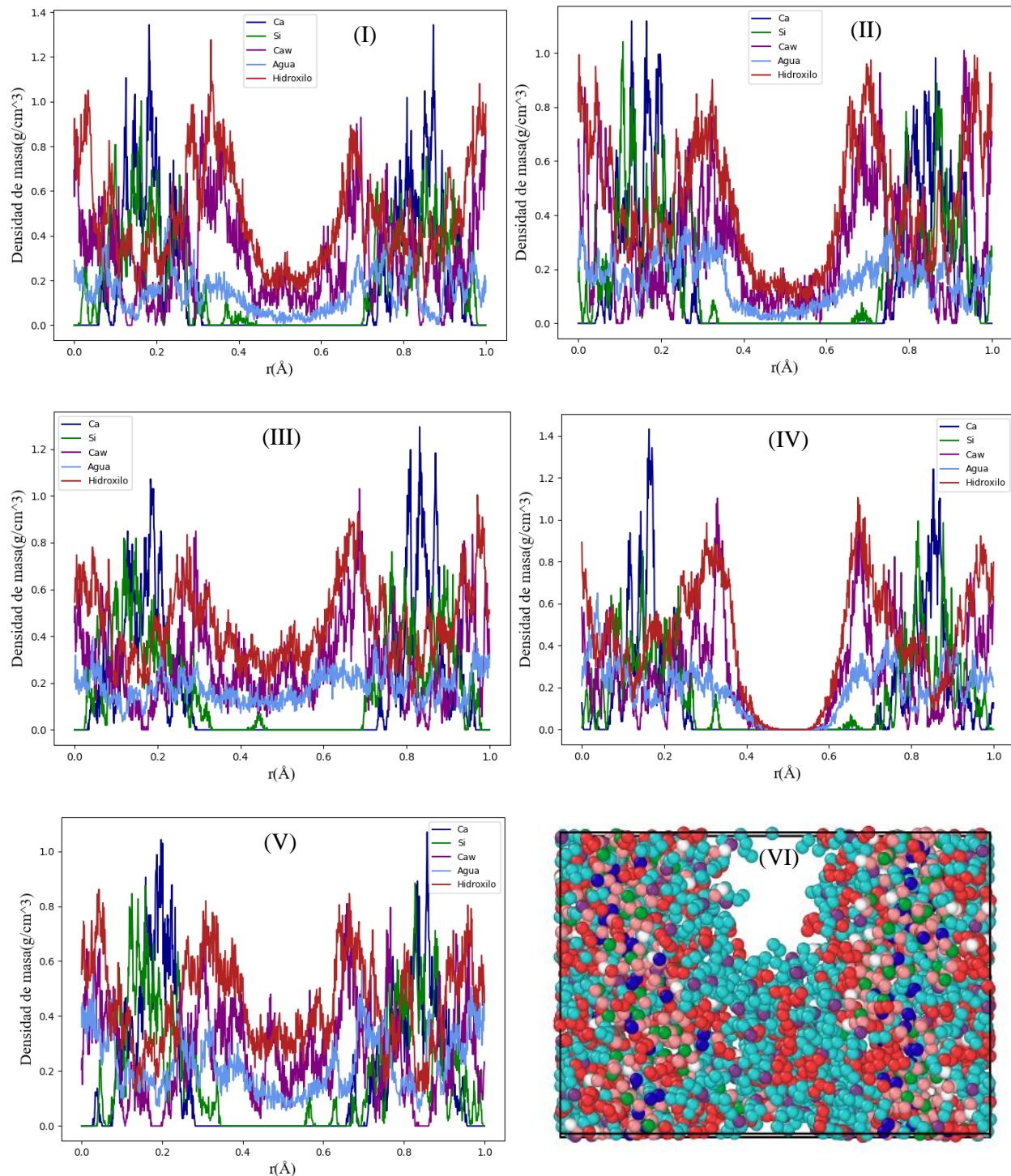
**Figura 21.** Función de distribución radial para cada una de las relaciones W/Si, describiendo las interacciones entre los átomos (I) Si-Si, (II) Si-Obos y (III) Si-Ob.



#### 4.2.4 Distribución de las partículas en la estructura de C-S-H

Finalmente, con el fin de estudiar la distribución de los diferentes átomos y iones que hacen parte de cada uno de los modelos construidos, fueron evaluados a lo largo del eje z los átomos de calcio, silicio tetraédrico, calcio presente en la interlámina, ion hidroxilo y moléculas de agua.

**Figura 22.** Función de distribución de densidad de masa para las relaciones W/Si de (I) 1.2, (II) 1.4, (III) 1.6, (IV) 1.8 y (V) 2.0; describiendo las probabilidades para los átomos de Ca, Si, Caw, grupos funcionales hidroxilo y moléculas de agua. Figura VI representa el gel C-S-H de W/Si 2.0.



Para ellos fueron realizados perfiles de densidad de masa en cada uno de los modelos de distinta relación W/Si. La Figura 22 corrobora la disposición de cada uno de los átomos y iones presentes tanto en las láminas complejas de C-S-H como en la interlámina formada entre ellas, lo cual se determina mediante la presencia de picos en cada una de las curvas asociadas a una alta intensidad de la partícula en concreto. Sin embargo, las zonas de baja intensidad también describen el arreglo del sistema, como es el caso área correspondiente a la interlámina donde se encuentran los grupos hidroxilo, calcio y moléculas de agua.

### 4.3 Propiedades mecánicas

El cálculo de las propiedades mecánicas de cada una de las estructuras se hizo en base a la determinación en primera instancia de las componentes que hacen parte de la matriz de elasticidad. Dentro de estos valores, es de gran importancia resaltar los resultados obtenidos para las componentes  $C_{11}$ ,  $C_{22}$  y  $C_{33}$  las cuales permiten evidenciar aspectos asociados a la compresión, de igual forma los factores  $C_{44}$ ,  $C_{55}$  y  $C_{66}$  relacionados a la tracción de la matriz (J. M. Brown et al., 2006).

**Tabla 7.** Constantes elásticas en GPa asociadas a los modelos con relación W/Si 1.2, 1.4, 1.6, 1.8 y 2.0.

| Constantes<br>Elásticas | Relación W/Si |      |      |      |      |
|-------------------------|---------------|------|------|------|------|
|                         | 1.2           | 1.4  | 1.6  | 1.8  | 2.0  |
| $C_{11}$                | 76.4          | 73.6 | 68.2 | 69.6 | 65.3 |
| $C_{22}$                | 82.8          | 81.2 | 76.1 | 76.8 | 77.3 |
| $C_{33}$                | 78.2          | 76.7 | 69.1 | 69.7 | 71.6 |
| $C_{44}$                | 30.8          | 30.2 | 26.8 | 27.3 | 27.7 |
| $C_{55}$                | 29.4          | 28.8 | 27.1 | 26.7 | 26.6 |
| $C_{66}$                | 30.5          | 29.2 | 26.8 | 27.3 | 26.7 |

La Tabla 7 presenta las cantidades obtenidas para cada una de ellas según el modelo de C-S-H analizado, en las que se ve reflejado como las componentes  $C_{11}$ ,  $C_{22}$  y  $C_{33}$  son un 60% superiores en gran parte de los casos, señalando preponderancia en el gel de la resistencia a la compresión sobre la tracción.

#### **4.3.1 Módulo de Bulk o compresibilidad**

El módulo de Bulk ( $K$ ) refleja la capacidad de soportar una compresión uniforme, por tanto, a medida que el módulo de Bulk se hace mayor, incrementa la presión requerida para comprimir el material. Con el fin de calcular este valor en cada uno de estos modelos, fue necesario determinar el promedio entre los módulos de Bulk Voigh ( $K_v$ ) y Bulk Reuss ( $K_R$ ).

**Tabla 8.** *Módulo de Bulk promedio en GPa calculado para los modelos con relación W/Si 1.2, 1.4, 1.6, 1.8 y 2.0.*

| <b>Relación W/Si</b> |            |            |            |            |
|----------------------|------------|------------|------------|------------|
| <b>1.2</b>           | <b>1.4</b> | <b>1.6</b> | <b>1.8</b> | <b>2.0</b> |
| 34.2                 | 33.8       | 32.1       | 38.6       | 30.1       |

En la Tabla 8 se muestran los resultados obtenidos para el módulo de Bulk en cada una de las estructuras de C-S-H propuestas, los cuales concuerdan con el intervalo de 26.0 GPa a 39.4 GPa reportado por Fu et al. (2018). Dichos valores evidencian una tendencia de disminución a medida que el número de moléculas de agua aumenta en la interlámina.

#### **4.3.2 Módulo de Shear o cizallamiento**

El módulo de Shear ( $G$ ) es un indicador del comportamiento elástico de un material que hace referencia a la deformación que experimenta un sólido cuando es aplicada una fuerza paralela

a una de sus superficies, mientras la cara opuesta recibe una fuerza en sentido opuesto (fricción). Con el fin de calcular este valor en cada uno de estos modelos, fue necesario determinar el promedio entre los módulos de Shear Voigh ( $G_V$ ) y Shear Reuss ( $G_R$ ). En la Tabla 9 se muestran los resultados obtenidos para el módulo de Shear en cada una de las estructuras de C-S-H propuestas, los cuales concuerdan con el intervalo de 13.9 GPa a 26.8 GPa reportado por Fu et al. (2018). Dichos valores evidencian una tendencia de disminución a medida que el número de moléculas de agua aumenta en la interlámina.

**Tabla 9.** *Módulo de Shear promedio en GPa calculado para los modelos con relación W/Si 1.2, 1.4, 1.6, 1.8 y 2.0.*

| Relación W/Si |      |      |      |      |
|---------------|------|------|------|------|
| 1.2           | 1.4  | 1.6  | 1.8  | 2.0  |
| 26.8          | 26.1 | 23.3 | 25.8 | 21.2 |

#### 4.3.3 Módulo de Young

El módulo de Young (E) es un parámetro caracteriza el comportamiento elástico de un material, teniendo en cuenta la dirección en la que se aplica una fuerza; se puede definir como la capacidad de un material para no deformarse cuando es sometido a esfuerzos de tensión o compresión longitudinales. Para el C-S-H se han reportado valores experimentales del módulo de Young que van desde 49.0 GPa a 80.0 GPa (Fu et al., (2018). En la Tabla 10 se muestran los resultados obtenidos para el módulo de Young en cada una de las estructuras de C-S-H propuestas, los cuales evidencian una tendencia de disminución a medida que el número de moléculas de agua aumenta en la interlámina.

**Tabla 10.** *Módulo de Young en GPa calculado para los modelos con relación W/Si 1.2, 1.4, 1.6, 1.8 y 2.0.*

| Relación W/Si |      |      |      |      |
|---------------|------|------|------|------|
| 1.2           | 1.4  | 1.6  | 1.8  | 2.0  |
| 72.4          | 70.1 | 66.9 | 62.2 | 58.4 |

#### 4.3.4 La relación de Poisson

La relación de Poisson ( $\nu$ ) es una medida que se tiene de la compresibilidad de un material con dirección perpendicular al esfuerzo aplicado, sin embargo, es posible definirla como la relación existente entre deformación lateral y deformación longitudinal. Para el C-S-H se han reportado valores experimentales de la relación de Poisson que van desde 0.17 a 0.3 (Fu et al., (2018)). En la Tabla 11 se muestran los resultados obtenidos para esta relación en cada una de las estructuras de C-S-H propuestas, los cuales evidencian una tendencia de incremento a medida de aumenta el número de moléculas en la interlámina.

**Tabla 11.** *Relación de Poisson calculada para los modelos con relación W/Si 1.2, 1.4, 1.6, 1.8 y 2.0.*

| Relación W/Si |      |      |      |     |
|---------------|------|------|------|-----|
| 1.2           | 1.4  | 1.6  | 1.8  | 2.0 |
| 0.17          | 0.18 | 0.18 | 0.19 | 0.2 |

#### 4.4 Inclusión de los modelos de óxido de grafeno en las estructuras de C-S-H

Para esta sección, a cada uno de los modelos de C-S-H planteados se les fue incluido las distintas láminas de OG con relaciones C/O 2.0, 2.5 y 3.0, implementando en sus estructuras los campos de fuerza OPLS-AA y ClayFF. El proceso de recocido simulado corresponde al utilizado para la evaluación de los modelos de C-S-H individualmente, sin embargo, en este procedimiento

fue limitado el movimiento de las partículas que componen al OG, es decir, fue establecido como cuerpo rígido; esto con el fin de evitar posibles variaciones fuertes que pudieran estropear el ordenamiento normal del sistema. Para cada uno de los modelos, es posible evidenciar un mayor plegamiento de la lámina de óxido de grafeno a medida que la relación C/O aumenta, lo cual se debe a la disminución en la oxidación de las estructuras, lo que permite un mejoramiento de la propiedad hidrofóbica.

#### 4.4.1 Propiedades Mecánicas

El cálculo de las propiedades mecánicas de cada uno de los modelos con las distintas láminas de óxido de grafeno incluidas fue realizado con base en la determinación de los módulos de Bulk, Shear, Young y Poisson. Los distintos resultados corresponden a las estructuras de C-S-H con relación W/Si de 1.2, 1.4, 1.6, 1.8 y 2.0, y a las láminas de ratio C/O de 2.0, 2.5 y 3.0. Los valores obtenidos para el módulo de Bulk se ven reflejados en la Tabla 12, estos exhiben la tendencia a disminuir a medida que la relación W/Si aumenta, de igual forma, muestra un incremento leve a medida que se hace mayor la relación C/O. Finalmente, es posible destacar una mejora en esta propiedad en comparación a los modelos sin la presencia del OG.

**Tabla 12.** *Módulo de Bulk promedio en GPa calculado para los distintos modelos de gel C-S-H con inclusión de láminas de OG de relación C/O 2.0, 2.5 y 3.0.*

| Relación<br>C/O | Relación W/Si |      |      |      |      |
|-----------------|---------------|------|------|------|------|
|                 | 1.2           | 1.4  | 1.6  | 1.8  | 2.0  |
| 2.0             | 37.3          | 37.1 | 36.3 | 39.2 | 36.3 |
| 2.5             | 37.5          | 36.8 | 36.5 | 39.4 | 36.4 |
| 3.0             | 38.3          | 35.7 | 36.5 | 39.5 | 37.1 |

Por otra parte, el módulo de Shear exhibe una disminución a medida que la relación W/Si se incrementa, alcanzando valores que oscilan entre 25.8 GPa y 35.3 GPa tal como se muestra en la Tabla 13. Así mismo, es posible destacar un aumento leve de este módulo a medida que se hace mayor la relación C/O. Finalmente, se logra evidenciar una mejora en esta propiedad en comparación a los modelos sin la presencia del OG.

**Tabla 13.** *Módulo de Shear promedio en GPa calculado para los distintos modelos de C-S-H con inclusión de láminas de OG de relación C/O 2.0, 2.5 y 3.0.*

| Relación<br>C/O | Relación W/Si |      |      |      |      |
|-----------------|---------------|------|------|------|------|
|                 | 1.2           | 1.4  | 1.6  | 1.8  | 2.0  |
| <b>2.0</b>      | 33.2          | 32.3 | 31.5 | 29.2 | 30.5 |
| <b>2.5</b>      | 33.1          | 32.2 | 31.1 | 30.5 | 30.7 |
| <b>3.0</b>      | 35.3          | 31.2 | 31.0 | 30.5 | 31.4 |

En lo que respecta al módulo de Young, se obtuvieron valores que oscilan entre 60.4 GPa y 79.7 GPa, los cuales se encuentran reflejados en la Tabla 14. De estos datos, es posible observar una disminución a medida que la relación W/Si se hace mayor. De igual forma, se evidencia un incremento leve de este módulo a medida que aumenta la relación C/O. Finalmente, se destaca una mejora en esta propiedad en comparación a los modelos sin la presencia del OG.

**Tabla 14.** *Módulo de Young promedio en GPa calculado para los distintos modelos de gel C-S-H con inclusión de láminas de OG de relación C/O 2.0, 2.5 y 3.0.*

| Relación<br>C/O | Relación W/Si |      |      |      |      |
|-----------------|---------------|------|------|------|------|
|                 | 1.2           | 1.4  | 1.6  | 1.8  | 2.0  |
| <b>2.0</b>      | 77.6          | 76.3 | 76.2 | 71.4 | 72.6 |
| <b>2.5</b>      | 77.6          | 76.4 | 75.6 | 72.6 | 73.3 |
| <b>3.0</b>      | 79.7          | 76.8 | 75.5 | 72.6 | 75.1 |

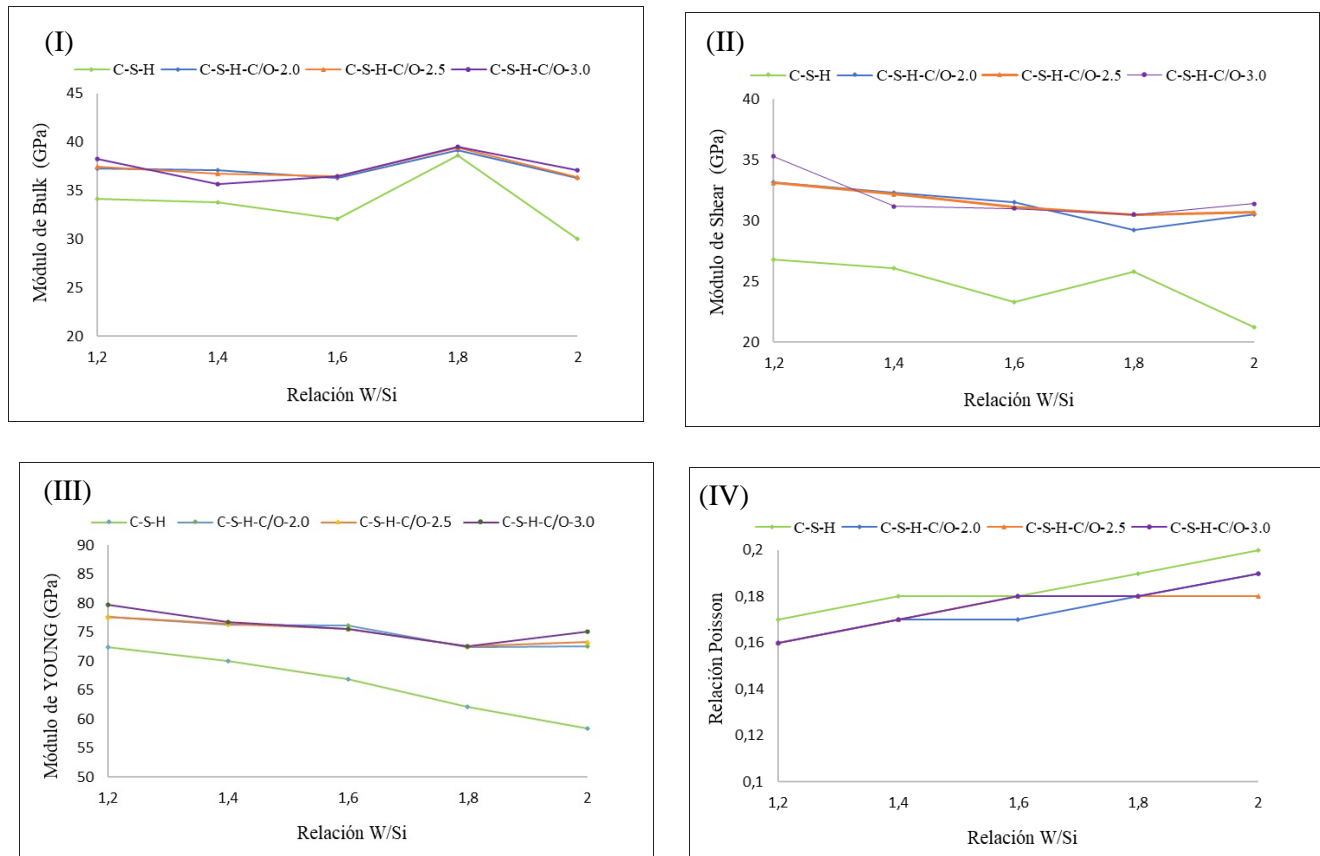
Finalmente, la Tabla 15 exhibe los resultados obtenidos para la relación de Poisson, con valores que van desde 0.14 hasta 0.19. Estos datos permiten observar un aumento en esta propiedad a medida que la cantidad de moléculas de agua se hace mayor en la interlámina, de igual forma, se observa un incremento muy leve en algunos casos cuando se amplifica el grado de oxidación de la lámina de óxido de grafeno. Finalmente, se destaca una disminución en esta propiedad en comparación a los modelos sin la presencia del OG.

**Tabla 15.** *Relación de Poisson calculada para los distintos modelos de gel C-S-H con inclusión de láminas de OG de relación C/O 2.0, 2.5 y 3.0.*

| Relación<br>C/O | Relación W/Si |      |      |      |      |
|-----------------|---------------|------|------|------|------|
|                 | 1.2           | 1.4  | 1.6  | 1.8  | 2.0  |
| <b>2.0</b>      | 0.16          | 0.17 | 0.17 | 0.18 | 0.19 |
| <b>2.5</b>      | 0.16          | 0.17 | 0.18 | 0.18 | 0.18 |
| <b>3.0</b>      | 0.16          | 0.17 | 0.18 | 0.18 | 0.19 |

Para analizar mejor el comportamiento de los resultados obtenidos para las propiedades mecánicas reflejadas en los módulos de Bulk, Shear, Young y relación de Poisson, fue construida la Figura 23. cuyas graficas contenidas se encuentran en función a la relación W/Si para las estructuras sin presencia OG y con presencia de oxido fe grafeno con distintos niveles de oxidación.

**Figura 23.** Comparación las propiedades mecánicas en función relaciones W/ Si de las estructuras con presencia y sin OG de dependiendo la relación C/O. (I) Módulo de Bulk, (II) Módulo de Shear, (III) Módulo de Young y (IV) relación de Poisson.



Para cuantificar la variación obtenida en las propiedades mecánicas calculadas para los modelos de Gel C-S-H, en comparación a las estructuras con presencia de láminas de OG, las Tabla 16, Tabla 17, Tabla 18 Tabla 19 describen la variación porcentual en los módulos de Bulk, Shear, Young y relación de Poisson determinados, evidenciando que la diferencia se incrementa en la mayoría de los casos al aumentar la relación C/O; de igual manera esta fluctuación se hace mayor al elevar la cantidad de moléculas de agua en el sistema.

**Tabla 16.** Comparación módulo de Bulk para los distintos modelos de gel C-S-H en variación porcentual con respecto al modelo sin inclusión de láminas de OG de relación C/O 2.0, 2.5 y 3.0.

| Relación<br>C/O | Relación W/Si |     |      |      |      |
|-----------------|---------------|-----|------|------|------|
|                 | 1.2           | 1.4 | 1.6  | 1.8  | 2.0  |
| 2.0             | 9.1           | 9.8 | 13.1 | 31.1 | 20.6 |
| 2.5             | 9.6           | 8.9 | 13.7 | 8.8  | 20.9 |
| 3.0             | 12.0          | 5.6 | 13.7 | 8.8  | 23.3 |

**Tabla 17.** Comparación módulo de Shear para los distintos modelos de gel C-S-H en variación porcentual con respecto al modelo sin inclusión de láminas de OG de relación C/O 2.0, 2.5 y 3.0.

| Relación<br>C/O | Relación W/Si |      |      |      |      |
|-----------------|---------------|------|------|------|------|
|                 | 1.2           | 1.4  | 1.6  | 1.8  | 2.0  |
| 2.0             | 23.9          | 23.8 | 35.2 | 0.0  | 43.9 |
| 2.5             | 23.5          | 23.4 | 33.5 | 18.2 | 44.8 |
| 3.0             | 31.7          | 19.5 | 33.0 | 18.2 | 48.1 |

**Tabla 18.** Comparación módulo de Young para los distintos modelos de gel C-S-H en variación porcentual con respecto al modelo sin inclusión de láminas de OG de relación C/O 2.0, 2.5 y 3.0.

| Relación<br>C/O | Relación W/Si |     |      |      |      |
|-----------------|---------------|-----|------|------|------|
|                 | 1.2           | 1.4 | 1.6  | 1.8  | 2.0  |
| 2.0             | 7.2           | 8.8 | 13.9 | 2.9  | 24.3 |
| 2.5             | 7.2           | 9.0 | 13.0 | 16.7 | 25.5 |
| 3.0             | 10.1          | 9.6 | 12.9 | 16.7 | 28.6 |

**Tabla 19.** Comparación de la relación de Poisson calculada para los distintos modelos de gel C-S-H en variación porcentual con respecto al modelo sin inclusión de láminas de OG de relación C/O 2.0, 2.5 y 3.0

| Relación<br>C/O | Relación W/Si |     |     |      |      |
|-----------------|---------------|-----|-----|------|------|
|                 | 1.2           | 1.4 | 1.6 | 1.8  | 2.0  |
| 2.0             | 5.9           | 5.6 | 5.6 | 26.3 | 5.0  |
| 2.5             | 5.9           | 5.6 | 0.0 | 5.3  | 10.0 |
| 3.0             | 5.9           | 5.6 | 0.0 | 5.3  | 5.0  |

## 5. Conclusiones

A través de la utilización de técnicas de dinámica molecular se logró modificar la estructura de la tobermorita  $14 \text{ \AA}$  con base en factores experimentales que reflejan la configuración real que presenta el gel C-S-H. A partir de los perfiles de distribución radial, distribución angular y distribución de densidad de masa realizados para los distintos átomos que hacen parte de los modelos, fue posible corroborar que la conformación original de este sistema se mantiene una vez se realiza el proceso de recocido simulado, y se presenta un reordenamiento en cada uno de los conjuntos de átomos que conforman la lámina e interlámina, como lo son los silicios tetraédricos, calcio octaédricos, iones de calcio y grupos funcionales, además de ello, se logra evidenciar que parte de las moléculas de agua agregadas se desplazan al interior de la lámina compleja.

La validación de los modelos realizada después del proceso de recocido simulado permitió garantizar que las estructuras construidas representan con gran precisión el gel C-S-H. Esto se refleja a partir de los valores entre  $1.4 \text{ g/cm}^3$  y  $1.6 \text{ g/cm}^3$  obtenidos para la densidad, los cuales se ajustan los valores reportados experimentalmente; finalmente, los cambios en la energía potencial, cinética y coulomb se ven afectados por el proceso de recocido simulado al aumentar la temperatura, las cuales exhibieron un incremento a medida que la cantidad de moléculas de agua se hacía mayor, diferente del comportamiento de la energía de Van der Waals la cual fluctúa según la relación W/Si.

Se determinó que el cambio en la cantidad de moléculas de agua presentes en el sistema varía las propiedades mecánicas del gel C-S-H, lo cual se evidenció en el cálculo de los módulos de Bulk, Shear, Young y relación de Poisson, destacando que los módulos de Bulk, Shear y Young

muestran una disminución en sus valores a medida que la relación W/Si aumenta, exhibiendo rangos que van desde 30.1 GPa a 38.6 GPa, 21.2 GPa a 26.8 GPa y 58.4 GPa a 72.4 GPa respectivamente, por su parte, la relación de Poisson se encuentra entre 0.17 y 0.2, con resultados que aumentan cuando el número de moléculas de agua se hace mayor.

Fue posible establecer la influencia de las láminas de óxido de grafeno con distinta relación C/O en las propiedades mecánicas del gel C-S-H. Este efecto se ve representado en módulos de Bulk, Shear y Young, los cuales exhiben un aumento en sus valores de 5.6% a 32.3%, 18.2% a 48.1% y 7.2% a 28.6% respectivamente, a medida que la relación C/O se hace más baja, destacando así una mejora en estas propiedades en comparación a los modelos sin la presencia del OG; por su parte, la relación de Poisson disminuye con la introducción de las nanopartículas a la interlámina del gel. Lo anterior permite esclarecer el beneficio que acarrea para la estructura del gel C-S-H la inclusión de láminas de grafeno, lo cual se refleja un aumento en las propiedades mecánicas del cemento utilizado en pozos petroleros debido a la clara mejora en las propiedades mecánicas propias de este material.

## **6. Recomendaciones**

Evaluar el efecto que tiene sobre las propiedades mecánicas del gel C-S-H con óxido de grafeno el cambio en las condiciones de presión, temperatura y tamaño de lámina.

Realizar un modelo experimental que replique y valide las condiciones establecidas en esta investigación para corroborar los resultados obtenidos.

Realizar un estudio de viabilidad económica que refleje la posibilidad de implementar esta tecnología de incluir OG en el cemento usado para pozos petroleros.

### Referencias Bibliográficas

- Abascal, F., Aguirre, J., Andrés-León, E., Bajic, D., Baú, D., Bueren-Calabuig, J. A., Cortés-Cabrera, Á., Dotu, I., Fernández, J. M., Santos, H. G. D., García-Jiménez, B., Guantes, R., Irisarri, I., Jiménez-Lozano, N., Klett, J., Méndez, R., Morreale, A., Pascual-García, A., Perona, A., ... Yruela, I. (2014). *Bioinformática con Ñ* (A. Sebastián & A. Pascual-García, Eds.). CreateSpace.
- Ali, J. A., Kalhury, A. M., Sabir, A. N., Ahmed, R. N., Ali, N. H., & Abdullah, A. D. (2020). A state-of-the-art review of the application of nanotechnology in the oil and gas industry with a focus on drilling engineering. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, *191*, 107118. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107118>
- Ali, J. A., Kolo, K., Khaksar Manshad, A., & Stephen, K. D. (2019). Low-Salinity Polymeric Nanofluid-Enhanced Oil Recovery Using Green Polymer-Coated ZnO/SiO<sub>2</sub> Nanocomposites in the Upper Qamchuqa Formation in Kurdistan Region, Iraq [Research-article]. *Energy and Fuels*, 927–937. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b03847>
- Alias, N., Nawang, M. M. M., Ghazali, N. A., Mohd, T. A. T., Manaf, S. F. A., Sauki, A., Shahrudin, M. Z., & Ramlee, N. A. (2014). Green nanoparticle oil well cement from agro waste rice husk ash. *Advanced Materials Research*, *974*, 26–32. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.974.26>
- 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. <https://doi.org/10.1038/nmat1871>

- Barret, P. et al. (1980). Thermodynamic and Kinetic Aspects of C3S Passage in Solution and C-S-H formation. *Proceedings of the 7th International Congress on the Chemistry of Cement*, 2, 261–283.
- Beccari, M., & Romano, U. (2005). Well Completion. In *Encyclopaedia of Hydrocarbons* (pp. 385–402).
- Bensted, P., & Barnes, J. (2002). *Structure and Performance of Cements* (2nd ed.). Spon Press.  
<https://doi.org/10.1038/207713a0>
- Berendsen, H. J. C., Grigera, J. R., & Straatsma, T. P. (1987). The Missing Term in Effective Pair Potentialst. *The Journal of Physical Chemistry*, 91(24), 6269–6271.  
<https://doi.org/10.1021/j100308a038>
- Bishop, M., Bott, S. G., & Barron, A. R. (2003). A new mechanism for cement hydration inhibition: Solid-state chemistry of calcium nitrilotris (methylene) triphosphonate. *Chemistry of Materials*, 15(16), 3074–3088. <https://doi.org/10.1021/cm0302431>
- 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.  
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00116.x>
- Braun, E., Gilmer, J., Mayes, H. B., Mobley, D. L., Monroe, J. I., Prasad, S., & Zuckerman, D. M. (2019). Best Practices for Foundations in Molecular Simulations. *Living Journal of Computational Molecular Science*, 1(1). <https://doi.org/10.33011/livecoms.1.1.5957>
- Brown, J. M., Abramson, E. H., & Angel, R. J. (2006). Triclinic elastic constants for low albite. *Physics and Chemistry of Minerals*, 33(4), 256–265. <https://doi.org/10.1007/s00269-006-0074-1>

- Brown, P. W. (1993). Kinetics of Tricalcium ALuminate Hydration in the Presence of Boric Acid and Calcium Hydroxide. *Journal of the American Ceramic Society*, 76(12), 2971–2976. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb02012.x>
- Brunauer, S., Kantro, D. L., & Copeland, L. E. (1958). The Stoichiometry of the Hydration of  $\beta$ -Dicalcium Silicate and Tricalcium Silicate at Room Temperature. *Journal of the American Chemical Society*, 80(4), 761–767. <https://doi.org/10.1021/ja01537a001>
- Bullard, J. W., Jennings, H. M., Livingston, R. A., Nonat, A., Scherer, G. W., Schweitzer, J. S., Scrivener, K. L., & Thomas, J. J. (2011). Mechanisms of cement hydration. *Cement and Concrete Research*. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.09.011>
- Chapman, D., & Trybula, W. (2012). Meeting the Challenges of Oilfield Exploration Using Intelligent Micro and Nano-Scale Sensors. *IEEE International Conference on Nanotechnology*, 12.
- Chatterji, S. (1980). CaO/SiO<sub>2</sub> mole ratio of calcium silicate hydrate in fully hydrated tricalcium silicate paste. *Cement and Concrete Research*, 10(6), 783–787.
- Colleparidi, M., Baldini, G., Pauri, M., & Corradi, M. (1978). Tricalcium aluminate hydration in the presence of lime, gypsum or sodium sulfate. *Cement and Concrete Research*, 8(5), 571–580. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(78\)90040-6](https://doi.org/10.1016/0008-8846(78)90040-6)
- Colleparidi, M., Monosi, S., Moriconi, G., & Corradi, M. (1979). Tetracalcium Aluminoferrite Hydration in the Presence of Lime and Gypsum. *Cement and Concrete Research*, 9(4), 431–437.
- Colom, X., Cañavate, J., Lis, M. J., Sanjuan, G., & Gil, I. (2020). Análisis estructural de Óxidos de Grafeno (GO) y Óxidos de Grafeno reducidos (rGO). *Afinidad*, 77(591).
- Cruz, J. francisco. (2013). *Nanotecnología Aplicada a la Industria Petrolera*.

- Cygan, R. T., Greathouse, J. A., & Kalinichev, A. G. (2009). Molecular models and simulations of layered materials. *Journal of Materials Chemistry*, *19*(17), 2470. <https://doi.org/10.1039/b819076c>
- Doherty, B., Zhong, X., Gathiaka, S., Li, B., & Acevedo, O. (2017). Revisiting OPLS Force Field Parameters for Ionic Liquid Simulations. *Journal of Chemical Theory and Computation*, *13*(12), 6131–6135. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.7b00520>
- Ershadi, V., Ebadi, T., Rabani, A. R., Ershadi, L., & Soltanian, H. (2011). The Effect of Nanosilica on Cement Matrix Permeability in Oil Well to Decrease the Pollution of Receptive Environment. *International Journal of Environmental Science and Development*, *2*. <https://doi.org/10.7763/ijesd.2011.v2.109>
- Feynman, R. P. (1960). There's plenty of room at the bottom. *Engineering and Science Magazine*, *13*(5).
- Fu, J., Kamali-Bernard, S., Bernard, F., & Cornen, M. (2018). Comparison of mechanical properties of C-S-H and portlandite between nano-indentation experiments and a modeling approach using various simulation techniques. *Composites Part B: Engineering*, *151*, 127–138. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.05.043>
- Greener, J., Peemoeller, H., Choi, C., Holly, R., Reardon, E. J., Hansson, C. M., & Pintar, M. M. (2000). 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>
- Hamid, S. A. (1981). The crystal structure of the 11Å natural tobermorite. *Zeitschrift Für Kristallographie - Crystalline Materials*, *154*, 189–198.

- Hill, R. (1952). Related content The Elastic Behaviour of a Crystalline Aggregate. *Proc. Phys. Soc.*, 65(5), 349–354.
- Hossain, M. E., & Islam, M. R. (2018). Cementing Problems. In *Drilling Engineering Problems and Solutions* (Scrivener, Issue 1, pp. 353–362). John Wiley & Sons, Inc. <https://doi.org/10.1002/9781118998632.ch8>
- Hou, D. (2020). Molecular Simulation on Cement-Based Materials. In *Molecular Simulation on Cement-Based Materials*. <https://doi.org/10.1007/978-981-13-8711-1>
- Ju, B., Fan, T., & Ma, M. (2006). Enhanced oil recovery by flooding with hydrophilic nanoparticles. *China Particuology*, 4(1), 41–46. [https://doi.org/10.1016/s1672-2515\(07\)60232-2](https://doi.org/10.1016/s1672-2515(07)60232-2)
- Khan, I., Saeed, K., & Khan, I. (2019). Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arabian Journal of Chemistry*, 12(7), 908–931. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.011>
- Kong, X., & Ohadi, M. M. (2010). Applications of micro and nano technologies in the oil and gas industry-an overview of the recent progress. *Society of Petroleum Engineers - 14th Abu Dhabi International Petroleum Exhibition and Conference*. <https://doi.org/10.2118/138241-ms>
- Kovačević, G., Nicoleau, L., Nonat, A., & Veryazov, V. (2016). Revised atomistic models of the crystal structure of C-S-H with high C/S ratio. *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie*, 230(9), 1411–1424. <https://doi.org/10.1515/zpch-2015-0718>
- Kovačević, G., Persson, B., Nicoleau, L., Nonat, A., & Veryazov, V. (2015). Atomistic modeling of crystal structure of Ca<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>

- Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W., & Hone, J. (2008). Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, *321*(5887), 385–388. <https://doi.org/10.1126/science.1157996>
- Liu, L., Wang, L., Gao, J., Zhao, J., Gao, X., & Chen, Z. (2012). Amorphous structural models for graphene oxides. *Carbon*, *50*(4), 1690–1698. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.12.014>
- Lu, L. Y. Y., Lin, B. J. Y., Liu, J. S., & Yu, C. Y. (2012). Ethics in Nanotechnology: What's Being Done? What's Missing? *Journal of Business Ethics*, 583–598. <https://doi.org/10.1007/s10551-012-1432-1>
- Lullo, G. di, & Rae, P. (2000). Cements for Long-Term Isolation—Design Optimization by Computer Modeling and Prediction. *IADC/SPE Asia Pacific Drilling Technology*, *53*(8), 70–71. <https://doi.org/10.2118/0801-0070-jpt>
- Mastelaro, V. R., Zanutto, E. D., Lequeux, N., & Cortès, R. (2000). Relationship between short-range order and ease of nucleation in Na<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>, CaSiO<sub>3</sub> and PbSiO<sub>3</sub> glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, *262*(1), 191–199. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(99\)00685-7](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00685-7)
- Merlino, S. T., Bonaccorsi, E. L., & Armbruster, T. H. (2001). The real structure of tobermorite 11Å : normal and anomalous forms , OD character and polytypic modifications. *European Journal of Mineralogy*, *13*, 577–590. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2001/0013-0577>
- Mohammed, A. S. (2018). Vipulanandan models to predict the electrical resistivity, rheological properties and compressive stress-strain behavior of oil well cement modified with silica nanoparticles. *Egyptian Journal of Petroleum*, *27*(4). <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2018.07.001>
- Nelson, E., & Guillot, D. (2006). *Well Cementing* (Second).

- Newman, P. E., & Wojtanowicz, A. (2001). Improving Gas Well Cementing Through Cement Pulsation. *GRI Contract 6011, Gas Research Institute, Chicago IL., 6011.*
- Odler, I., & Skalny, J. (1973). Hydration of Tricalcium Silicate at Elevated Temperatures. *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology*, 23(9), 661–667. <https://doi.org/10.1002/jctb.5020230904>
- Perrozzi, F., Prezioso, S., & Ottaviano, L. (2015). Graphene Oxide: From Fundamentals to Applications. *Journal of Physics Condensed Matter*, 27(1). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/27/1/013002>
- Polat, R., Demirboğa, R., & Karagöl, F. (2017). The effect of nano-MgO on the setting time, autogenous shrinkage, microstructure and mechanical properties of high performance cement paste and mortar. *Construction and Building Materials*, 156, 208–218. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.08.168>
- Ramachandran, V. S., & Beaudoin, J. J. (1980). Hydration of C4AF + gypsum: Study of Various Factors. *7th International Congress on the Chemistry of Cement*, 2, 25–30.
- Raquez, J. M., Habibi, Y., Murariu, M., & Dubois, P. (2013). Polylactide (PLA)-based nanocomposites. *Progress in Polymer Science*, 38(10–11), 1504–1542. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.05.014>
- Ravi, K., Bosma, M., & Gastebled, O. (2002). Improve the Economics of Oil and Gas Wells by Reducing the Risk of Cement Failure. *Proceedings of the IADC/SPE Drilling Conference*. <https://doi.org/10.2118/74497-ms>
- Richardson, I. G. (1999). 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. (2008). The calcium silicate hydrates. *Cement and Concrete Research*, 38(2), 137–158. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.11.005>
- Sánchez, M. E. (2014). *Estudio para el Mejoramiento de la Adherencia del Cemento en los Liners de 7'' en Pozos Direccionales Tipo J Y S Proyecto*.
- Shahsavari, R., Buehler, M. J., Pellenq, R. J. M., & Ulm, F. J. (2009). First-principles study of elastic constants and interlayer interactions of complex hydrated oxides: Case study of tobermorite and jennite. *Journal of the American Ceramic Society*, 92(10), 2323–2330. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03199.x>
- Sharma, S. (Ed.). (2019). *Molecular Dynamics Simulation of Nanocomposites Using BIOVIA Materials Studio, Lammps and Gromacs* (Elsevier). <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-816954-4.09990-3>
- Smith, A. T., LaChance, A. M., Zeng, S., Liu, B., & Sun, L. (2019). Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites. *Nano Materials Science*, 1(1), 31–47. <https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2019.02.004>
- Smith, R. C. (1984). Successful Primary Cementing Can Be a Reality. *JPT, Journal of Petroleum Technology*, 1851–1858. <https://doi.org/10.2118/13498-pa>
- Suleimanov, B. A., Ismailov, F. S., & Veliyev, E. F. (2011). Nanofluid for enhanced oil recovery. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 78(2), 431–437. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2011.06.014>
- Suman, G. O., & Ellis, R. C. (1977). *World Oil's Cementing Handbook*.
- Taylor, H. F. W. (1997). *Cement Chemistry* (2nd ed.). [https://doi.org/10.1142/9781860949982\\_0010](https://doi.org/10.1142/9781860949982_0010)

- Vipulanandan, C., Krishnamoorti, R., Mohammed, A., Boncan, V., Narvaez, G., Hughes, B., Head, B., & Pappas, J. M. (2015). Iron nanoparticle modified smart cement for real time monitoring of ultra deepwater oil well cementing applications. *Proceedings of the Annual Offshore Technology Conference*. <https://doi.org/10.4043/25842-ms>
- Vipulanandan, C., Mohammed, A., & Ganpatye, A. S. (2018). Smart cement performance enhancement with NanoAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for real time monitoring applications using vipulanandan models. *Proceedings of the Annual Offshore Technology Conference*. <https://doi.org/10.4043/28880-ms>
- Wert, C. A., Thomson, R. M., & Armstrong, H. L. (1964). Physics of Solids. *American Journal of Physics*, 33(5), 417. <https://doi.org/10.1119/1.1971608>
- Zhang, L. (2014). *Characterization Study on Calcium Silicate Hydrate*.

## Apéndice

### Apéndice A. Código de entrada para realizar las simulaciones en LAMMPS

```

LAMMPS Input file
# Title
clear

# -----other settings -----
variable fs index 0.5 # 0.1 fs
variable ps index 100000 # 100 ps
variable nfrequ index 100 # = Nevery * Nrepeat
variable nstep equal ${ps}/${fs}
variable nstep2 equal ${ps}/(2*${fs})
variable heatnpt equal 2000
variable heatnvt equal ${heatnpt}*7
variable tdamp equal ${fs}*100
variable pdamp equal ${fs}*1000
# ----- Structure settings -----
units real
atom_style full
dimension 3
boundary p p p
timestep ${fs}

# ----- Potential settings -----
pair_style lj/cut/coul/long 10.0 10.0
special_bonds lj/coul 0.000000 1.000000 1.000000 angle yes dihedral no
pair_modify mix arithmetic
bond_style harmonic
angle_style harmonic
box tilt large
#-----Read structure-----
read_data 49Ca_191Oh_90W_R.dat # read initial data
replicate 2 2 1
set type 1 charge 1.3600 #CAO
set type 2 charge 2.0 #Caw
set type 3 charge 0.4250 #Ho
set type 4 charge -1.050 #Ob
set type 5 charge -1.1808 #Obos
set type 6 charge -0.9500 #Oh
set type 7 charge 2.100 #st
set type 8 charge 0.4250 #How
set type 9 charge 0.410 #Hw
set type 10 charge -0.9500 #Ohw
set type 11 charge -0.8200 #Ow
group water type 9 11
group ohw type 8 10

```

```
group caw type 2
group oh type 3 6
kspace_style ppm 1e-4
neighbor 3.0 bin
neigh_modify every 1 delay 5 check yes
# ----- Output setting -----
thermo_style custom step etotal temp lx vol press density
thermo      ${nfrequ}

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

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

# ----- Output setting -----
dump        d1 all cfg 10000 cfg/run.*.cfg mass type xs ys zs id type mass
dump_modify d1 element cao caw ho ob obos oh st how hw ohw ow
dump        md all custom 100 md.lammpstrj id mol type x y z ix iy iz
compute     msd water msd com yes average yes
compute     msd1 ohw msd com yes average yes
compute     msd2 caw msd com yes average yes

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

```
# ----- Check equilibration setting -----
fix fout2 all ave/time 1 1000 1000 v_pe v_ke v_evdwl v_ecoul v_epair v_elong v_etail v_temp v_press
v_vol v_lx v_ly v_lz v_density ave running file min.profile
fix fout1 all ave/time 1 ${nfrequ} ${nfrequ} v_Energy v_temp v_press file out_energy.txt
fix      msd water ave/time 1 ${nfrequ} ${nfrequ} v_temp v_Energy v_density c_msd[4] file
msddumpfile_water
fix      msd1 ohw ave/time 1 ${nfrequ} ${nfrequ} v_temp v_Energy v_density c_msd[4] file
msddumpfile_ohw
fix      msd2 caw ave/time 1 ${nfrequ} ${nfrequ} v_temp v_Energy v_density c_msd[4] file
msddumpfile_caw
velocity all create 300.0 123456789
fix ab all shake 0.0001 20 0 b 2 a 1
# ----- Equilibration (NVT) -----
print "----- Equilibration (NVT) start -----"
fix      f1 all nvt temp 300.0 300.0 ${tdamp}
run      ${nstep2}
unfix    f1
write_data 300up.dat
write_restart 300up.restart
# ----- Equilibration (NPT) -----

print "----- Equilibration (NPT) start-----"
fix      f1 all npt temp 300.0 300.0 ${tdamp} iso 1.0 1.0 ${pdamp}
run      ${nstep}
unfix    f1
#-----INICIO DE ANNEALING-----
print "-----UPS RAMPS-----"
print "-----Up 300-400 NPT-----"
fix      f2 all npt temp 300.0 400.0 ${tdamp} iso 1.0 1.0 ${pdamp}
run      ${heatnpt}
unfix    f2
write_data 400up.dat
write_restart 400up.restart
print "-----Up 400-500 NPT-----"
fix      f2 all npt temp 400.0 500.0 ${tdamp} iso 1.0 1.0 ${pdamp}
run      ${heatnpt}
unfix    f2
write_data 500up.dat
write_restart 500up.restart
print "-----Up 500-600 NPT-----"
fix      f2 all npt temp 500.0 600.0 ${tdamp} iso 1.0 1.0 ${pdamp}
run      ${heatnpt}
```

```
unfix    f2
write_data 600up.dat
write_restart 600up.restart
print "-----Up 600-700 NPT-----"
fix      f2 all npt temp 600.0 700.0 ${tdamp} iso 1.0 1.0 ${pdamp}
run      ${heatnpt}
unfix    f2
write_data 700up.dat
write_restart 700up.restart
print "-----Up 700-800 NPT-----"
fix      f2 all npt temp 700.0 800.0 ${tdamp} iso 1.0 1.0 ${pdamp}
run      ${heatnpt}
unfix    f2
write_data 800up.dat
write_restart 800up.restart
print "-----Up 800-900 NPT-----"
fix      f2 all npt temp 800.0 900.0 ${tdamp} iso 1.0 1.0 ${pdamp}
run      ${heatnpt}
unfix    f2
write_data 900up.dat
write_restart 900up.restart
print "-----Up 900-1000 NPT-----"
fix      f2 all npt temp 900.0 1000.0 ${tdamp} iso 1.0 1.0 ${pdamp}
run      ${heatnpt}
unfix    f2

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

print "-----Down 1000K-900K NVT-----"
fix      f2 all nvt temp 1000 900 ${tdamp}
run      4000
unfix    f2
fix      f2 all nvt temp 900.0 900.0 ${tdamp}
```

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

print "-----Down 800K-700K NVT-----"
fix f2 all nvt temp 800 700 ${tdamp}
run 4000
unfix f2
fix f2 all nvt temp 700.0 700.0 ${tdamp}
run 4000
unfix f2
write_data 700down.dat
write_restart 700down.restart
print "-----Down 700K-600K NVT-----"
fix f2 all nvt temp 700 600 ${tdamp}
run 4000
unfix f2
fix f2 all nvt temp 600.0 600.0 ${tdamp}
run 4000
unfix f2
write_data 600down.dat
write_restart 600down.restart
print "-----Down 600K-500K NVT-----"
fix f2 all nvt temp 600 500 ${tdamp}
run 4000
unfix f2
fix f2 all nvt temp 500.0 500.0 ${tdamp}
run 4000
unfix f2
write_data 500down.dat
write_restart 500down.restart
print "-----Down 500K-400K NVT-----"
```

```
fix      f2 all nvt temp 500 400 ${tdamp}
run      4000
unfix    f2
fix      f2 all nvt temp 400.0 400.0 ${tdamp}
run      4000
unfix    f2
write_data 400down.dat
write_restart 400down.restart
print "-----Down 400K-300K NVT-----"
fix      f2 all nvt temp 400 300 ${tdamp}
run      4000
unfix    f2
fix      f2 all nvt temp 300.0 300.0 ${tdamp}
run      4000
unfix    f2

# ----- Equilibration (NVT) -----
print "----- Equilibration (NVT) end -----"
fix      f1 all nvt temp 300.0 300.0 ${tdamp}
run      1000000
unfix    f1
# ----- Equilibration (NPT) -----
print "----- Equilibration (NPT) end -----"
fix      f1 all npt temp 300.0 300.0 ${tdamp} iso 1.0 1.0 ${pdamp}
run      4000000
unfix    f1
write_data 300down.dat
write_restart 300down.restart
# ----- Output restart data -----
write_data 49Ca_191Oh_90W_R_min.dat

include mech.mod
```