

Estudio teórico del efecto de la incorporación de óxido de grafeno sobre el cemento

Andrés Camilo López Meza

Trabajo de Grado para Optar al Título de Magister en Química

Director

Enrique Mejía Ospino

Doctor en Ciencias

Codirector

Leonardo Muñoz Rugeles

Doctor en Ciencias

Nicolas Santos Santos

Magister en ingeniería de hidrocarburos

Universidad Industrial de Santander

Facultad de ciencias

Escuela de química

Maestría en química

Bucaramanga

2022

Dedicatoria

A mis padres María Inés y Rigoberto, que siempre han estado a mi lado, a mi tía Leticia y mi tío Pastor, que son mis otros padres, a ellos les agradezco y un millón de abrazos.

Agradecimientos

A mis tutores y mentores el Dr. Enrique Mejía Ospino y el Dr. Leonardo Muñoz Rugeles por todo el apoyo científico.

A mis compañeros y amigos del Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular (LEAM) por todo su conocimiento.

A las personas que están y estuvieron, Daniel, Brayan, Jose, Gilbert, Cesar, Sergio, Yeimy, Mario y Karoll, por todos los grandes momentos.

Al Dr. Gustavo Ramírez Caballero y Dr. Emiliano Ariza León por sus consejos y valiosa colaboración y apoyo científico.

Al Dr. Saúl Pérez por su valiosa colaboración en el desarrollo del proyecto, por sus consejos y críticas.

Al Dr. Fernando Fajardo por sus valiosas críticas y consejos que ayudaron a una mejor comprensión.

Al grupo de investigación LEAM y a sus directores el profesor Rafael Cabanzo y el profesor Enrique Mejía por acogerme y brindarme toda su ayuda y enseñanzas, muchas gracias

Finalmente, a la Dr. Perla Balbuena por permitirnos trabajar a su lado y de llenarme de motivación para cumplir cada una de las metas proyectadas.

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción	18
2. Objetivos	22
2.1 Objetivo General	22
2.2 Objetivos Específicos.....	22
3. Marco conceptual.....	23
3.1 Formación del gel C-S-H.....	23
3.2 Caracterización experimental de gel C-S-H	24
3.2.1 Morfología	24
3.2.2 Relación C/S	24
3.2.3 Estados del agua.....	26
3.2.4 Densidad y contenido del agua	26
3.2.5 Polimerización de silicatos	27
3.3 Minerales análogos	28
3.3.1 Tobermorita.....	29
3.3.2 Jenita	30
3.4 Modelos del gel C-S-H	30
3.5 Láminas de óxido de grafeno (OG)	32
3.6 Propiedades mecánicas	34
3.7 Métodos de simulación molecular	36
3.7.1 Mecánica molecular	37
3.7.1.1 Campos de fuerza.....	37

3.7.1.1.1 Campo de fuerza ClayFF	38
3.7.1.1.2 Campo de fuerza CSHFF	40
3.7.1.1.4 Campo de fuerza OPLS-AA	42
3.7.1.2 Minimización de energía.....	43
3.7.2 Dinámica molecular (DM).....	44
3.7.3 Sesgo configuracional Monte Carlo (CB-MC).....	45
4. Metodología	46
4.1 Construcción de modelos de gel C-S-H.....	46
4.2 Construcción de láminas de OG	50
4.3 Construcción de modelos C-S-H + OG	51
4.3 Detalles de simulación	52
4.3.1 Campos de fuerza.....	52
4.3.2 Preparación del sistema usando recocido simulado.....	53
4.3.3 Cálculo de propiedades mecánicas	54
4.3.4 Perfiles de deformación-esfuerzo	54
4.3.7 Implementación del método Alpha-Shape.....	54
5. Análisis de resultados	55
5.1 Recocido simulado.....	55
5.1.1 Evolución del sistema	57
5.1.2 Estructura molecular del gel C-S-H.....	61
5.1.2.1 Estructura local de átomos de Ca.....	61
5.1.2.2 Estructura local de átomos de Si.....	66
5.1.2.3 Estructura local de átomos en la interlamina	68

5.1.3.4 Estructura del gel C-S-H.....	71
5.3 Propiedades mecánicas	73
5.3.1 Módulo de Bulk	76
5.3.2 Módulo de Shear	78
5.3.3 Módulo de Young	81
5.3.4 Relación de Poisson	83
5.3.4 Relación Esfuerzo-Deformación.....	84
5.4 Análisis de porosidad.....	90
5.5 Inclusión de láminas de Óxido de grafeno.....	102
5.5.1 Propiedades mecánicas	105
5.5.2 Análisis de porosidad.....	110
6. Conclusiones.....	113
7. Recomendaciones	117
Referencias Bibliográficas	118
Apéndices.....	127

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. Parámetros no enlazantes del campo de fuerza ClayFF.	40
Tabla 2. Parámetros de enlace del campo de fuerza SPC.	40
Tabla 3. Parámetros de ángulo del campo de fuerza ClayFF.	40
Tabla 4. Cargas parciales para el campo de fuerza CSHFF.	41
Tabla 5. Parámetros de las interacciones no enlazantes del campo de fuerza CSHFF.	42
Tabla 6. Número de iones Calcio e iones hidroxilo incluidos para cada uno de los modelos del gel C-S-H.	49
Tabla 7. Número de moléculas de agua que se agregaron para cada relación W/S.	49
Tabla 8. Cantidad de átomos y grupos funcionales para cada lámina de OG.	51
Tabla 9. Abreviación para los modelos de gel C-S-H evaluados.	55
Tabla 10. Densidades obtenidas para cada uno de los modelos de gel C-S-H.	60
Tabla 11. Valores promedio de módulo de Bulk total en GPa.	78
Tabla 12. Valores promedio de módulo de Shear total en GPa.	80
Tabla 13. Valores promedio de módulo de Young total en GPa.	82
Tabla 14. Valores promedio de la relación de Poisson.	84
Tabla 15. Valores de fluencia en GPa en x , y y z	88
Tabla 16. Valores promedio de fluencia en GPa en x , y y z	89
Tabla 17. Valores promedio para los porcentajes de porosidad.	92
Tabla 18. Valores promedio de área superficial en nm^2	94
Tabla 19. Valores promedio de área superficial en m^2/g	96

Tabla 20. Comparación de los módulos de Bulk total para los modelos de gel C-S-H con y sin OG con relación C/S 1.7.....	106
Tabla 21. Comparación de los módulos de Shear total para los modelos de gel C-S-H con y sin OG con relación C/S 1.7.....	107
Tabla 22. Comparación de los módulos de Young para los modelos de gel C-S-H con y sin OG con relación C/S 1.7.....	108
Tabla 23. Comparación de las relaciones de Poisson para los modelos de gel C-S-H con y sin OG con relación C/S 1.7.....	109
Tabla 24. Comparación de los porcentajes de porosidad para los modelos de gel C-S-H con y sin OG con relación C/S 1.7.	110

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1. Histograma de frecuencia de la relación C/S para C-S-H en el cemento Portland de 1 día a 3 años y medio (Richardson, 1999).....	25
Figura 2. Relación de los diferentes tipos de silicio en el gel C-S-H. a) Espectro de ²⁹ Si ssNMR, b) Nomenclatura y estructura local de los silicios tetraédricos (Chiang & Chang, 2021)).	28
Figura 3. Estructuras cristalinas de las tobermoritas de a) 9Å, b) 11 Å y c) 14 Å. las esferas verdes, amarillas y rojas son átomos de calcio, silicio y oxígeno respectivamente.	29
Figura 4. Estructura cristalina de la jenita, las esferas verdes y amarillas son átomos de calcio y silicio respectivamente, y lo rojos son los átomos de oxígeno.	30
Figura 5. Estructura y modelo del gel C-S-H de una microscopía TEM y su modelo atomístico. Las esferas azules y blancas son los átomos de oxígeno e hidrógeno del agua, y las verdes y grises son los átomos de calcio inter e intra laminar (Cho et al., 2020).....	32
Figura 6. Estructura esquemática para una lámina de óxido de grafeno.	33
Figura 7. Proceso de construcción de los modelos de gel C-S-H a partir de la a) Tobermorita de 14 Å, b) gel C-S-H sin aguas ni hidróxido de calcio, c) gel C-S-H con moléculas de agua en la lámina compleja y d) gel C-S-H sin moléculas de agua en la lámina compleja.	47
Figura 8. Láminas de óxido de grafeno de 4x4nm ² con relaciones C/O a) 2.0, b) 2.5, c) 3.0 y d) 3.5.....	50
Figura 9. Modelos de C-S-H + OG a) antes y b) después de agregar las moléculas de agua e hidróxido de calcio.....	52
Figura 10. Proceso de recocido simulado.	53

Figura 11. Modelo I de gel C-S-H a lo largo del proceso de recocido simulado para cada temperatura del calentamiento a) 300 K, b) 400 K, c) 500 K, d) 600 K, e) 700 K, f) 800 K, g) 900 K, h) 1000 K y enfriamiento i) 900 K, j) 800 K, k) 700 K, l) 600 K, m) 500 K, n) 400 K y ñ) 300 K.....	57
Figura 12. Evolución temporal de los perfiles de energía a) potencial, b) cinética, c) Van de Waals y d) coulomb.	58
Figura 13. Evolución temporal de los perfiles de a) densidad, b) presión, c) volumen y d) temperatura.	59
Figura 14. Densidad promedio para cada una de las relaciones W/S de los modelos con los campos de fuerza ClayFF (Modelos I y II) y CSHFF (Modelos III y IV).	60
Figura 15. Perfiles de distribución radial para cada una de las temperaturas del recocido simulado para la relación C/S 1.1 y W/S 1.3, a) Ca-Ca, b) Ca-Obos y c) Ca-Si usando el modelo I.	63
Figura 16. Perfiles de distribución radial para todas las relaciones W/S y C/S 1.1 para el modelo I, a) Ca-Ca, b) Ca-Obos y c) Ca-Si.	64
Figura 17. Perfiles de distribución angular para cada una de las temperaturas del recocido simulado para la relación C/S 1.1 y W/S 1.3 del modelo I, a) Obos-Ca-Obos, b) Ob-Ca-Ob.	65
Figura 18. Perfiles de distribución angular para todas las relaciones W/S y C/S 1.1 del modelo I. a) Ca-Obos-Ca, b) Ca-Ob-Ca.....	66
Figura 19. Perfiles de distribución radial para cada una de las temperaturas del recocido simulado para la relación C/S 1.1 y W/S 1.3 del modelo I, a) Si-Si, b) Si-Ob y c) Si-Obos.	67
Figura 20. Perfiles de distribución radial para todas las relaciones W/S y C/S 1.1 del modelo I. a) Si-Si, b) Si-Ob, c) Si-Obos y d) Si-Oh.....	68

Figura 21. Perfiles de distribución radial para cada una de las temperaturas del recocido simulado para la relación C/S 1.1 y W/S 1.3 del modelo I, a) Caw-Ohw y b) Caw-Ow.	69
Figura 22. Perfiles de distribución radial para todas las relaciones W/S y C/S 1.1 para el modelo I, a) Caw-Ohw y b) Caw-Ow.	70
Figura 23. Perfiles de distribución radial para cada una de las temperaturas del recocido simulado para la relación C/S 1.1 y W/S 1.3 del modelo I, a) Ow-Si y b) Ow-Ca.	70
Figura 24. Perfiles de distribución radial para todas las relaciones W/S y C/S 1.1 1 del modelo I Clayff. a) Ow-Si y b) Ow-Ca.	71
Figura 25. Perfil de densidad de masa y estructura del gel C-S-H para el modelo I con C/S 1.1	72
Figura 26. Constantes de elasticidad del gel C-S-H con el modelo I.	73
Figura 27. Constantes de elasticidad del gel C-S-H con el modelo II.	74
Figura 28. Constantes de elasticidad del gel C-S-H con el modelo III.	75
Figura 29. Constantes de elasticidad del gel C-S-H con el modelo IV.	76
Figura 30. Mapa de calor y KDE de los módulos de Bulk para a) modelo I, b) modelo II, c) modelo III y d) modelo IV.	77
Figura 31. Mapa de calor y KDE de los módulos de Shear para a) modelo I, b) modelo II, c) modelo III y d) modelo IV.	79
Figura 32. Mapa de calor y KDE de los módulos de Young para a) modelo I, b) modelo II, c) modelo III y d) modelo IV.	81
Figura 33. Mapa de calor y KDE de las relaciones de Poisson para a) modelo I, b) modelo II, c) modelo III y d) modelo IV.	83
Figura 34. Perfil de esfuerzo vs deformación para la relación C/S 1.1 y W/S 1.3 del modelo I. .	85

Figura 35. Perfiles de esfuerzo deformación a lo largo de las direcciones x , y y z para las distintas relaciones W/S a) 1.3, b) 1.5, c) 1.7, d) 1.9 y e) 2.1 del modelo I.	86
Figura 36. Mapa de calor y KDE de los porcentajes de porosidad para a) modelo I, b) modelo II, c) modelo III y d) modelo IV.	91
Figura 37. Mapa de calor y KDE de las áreas superficiales para a) modelo I, b) modelo II, c) modelo III y d) modelo IV.	93
Figura 38. Mapa de calor y KDE de las áreas superficiales específicas para a) modelo I, b) modelo II, c) modelo III y d) modelo IV.	95
Figura 39. Correlaciones entre las relaciones W/S, porosidad y los módulos de a) Bulk, b) Shear, c) Young y d) relación de Poisson.	97
Figura 40. Correlaciones entre las relaciones W/S, área superficial y los módulos de a) Bulk, b) Shear, c) Young y d) relación de Poisson.	98
Figura 41. Correlaciones entre las relaciones W/S, área superficial específica y los módulos de a) Bulk, b) Shear, c) Young y d) relación de Poisson.	99
Figura 42. Mapas de densidad de masa en los planos 100 y 010 de los modelos con la relación C/S 1.1 y W/S a) 1.3, b) 1.5, c) 1.7, d) 1.9 y e)2.1 del modelo I.	100
Figura 43. Mapas de densidad de masa en los planos 100 y 010 de los modelos con la relación C/S 1.1 y W/S a) 1.3, b) 1.5, c) 1.7, d) 1.9 y e)2.1 del modelo III.	101
Figura 44. Mapas de densidad de masa en los planos 100 y 010 de los modelos gel C-S-H y OG para la relación C/O 2.0 y W/S a) 1.3, b) 1.5, c) 1.7, d) 1.9 y e)2.1.	103
Figura 45. Mapa de calor y KDE de los módulos de Bulk Total para el modelo C-S-H y OG. ...	106
Figura 46. Mapa de calor y KDE de los módulos de Shear Total para el modelo C-S-H y OG..	107
Figura 47. Mapa de calor y KDE de los módulos de Young para el modelo C-S-H y OG.	108

Figura 48. Mapa de calor y KDE de las relaciones de Poisson para el modelo C-S-H y OG.....	109
Figura 49. Mapa de calor y KDE para el porcentaje de porosidad de los modelos de gel C-S-H y OG.....	110
Figura 50. Mapa de calor y KDE para el área superficial específica de los modelos de gel C-S-H y OG.....	111
Figura 51. Mapa de calor y KDE para el área superficial de los modelos de gel C-S-H y OG..	112

Lista de Apéndices

	pág.
Apéndice A. Archivo de entrada para LAMMPS.....	127
Apéndice B. Perfiles de densidad de masa.	132
Apéndice C. Perfiles de densidad de masa en 2D en los planos 100 y 010.....	136

Glosario

C₂S	Silicato dicálcico
C₃S	Silicato tricálcico
C₃A	Aluminato tricálcico
C₄AF	Aluminoferrita tetracálcico
C-S-H	Gel de silicato de calcio hidratado
AFM	Microscopio de fuerza atómica
RMN	Resonancia magnética nuclear
SANS	Dispersión de neutrones en ángulo pequeño
DRX	Difracción de rayos X
TEM	Tomografía espiral multicorte
OG	Óxido de grafeno
DM	Dinámica molecular
ClayFF	Campo de fuerza ClayFF
CSHFF	Campo de Fuerza CSHFF
OPLS-AA	Campo de fuerza de potenciales optimizados para simulaciones de líquidos
CB-MC	Sesgo configuracional Monte Carlo

Resumen

Título: Estudio teórico del efecto de la incorporación de óxido de grafeno sobre el cemento *

Autor: Andrés López-Meza, Leonardo Muñoz Rugeles, Enrique Mejía Opino **

Palabras Clave: Gel C-S-H, propiedades mecánicas, dinámica molecular, óxido de grafeno

Descripción: El hidrato de silicato de calcio (C-S-H) es el producto de hidratación más importante en el material cementante. Debido a su complejidad, la investigación sobre sus propiedades mecánicas está todavía en curso. De igual manera, la construcción de los modelos de gel C-S-H ha sido un problema de gran interés ya que no se cuenta con una estructura definida. Por lo tanto, en esta investigación se presenta la validación de distintos modelos de gel C-S-H con relaciones calcio-silicio (C/S) de 1.1, 1.3, 1.5, 1.7 y 1.9, y relaciones agua-silicio (W/S) de 1.3, 1.5, 1.7, 1.9 y 2.1, usando metodologías de recocido simulado en combinación con dinámica molecular, utilizando los campos de fuerza ClayFF y CSHFF. Se presentan, los resultados del cálculo de las propiedades mecánicas, porosidad, área superficial y área superficial específica, encontrando que el aumento de cada una de estas relaciones ocasiona una disminución de los módulos de Bulk, Shear y Young, y un aumento en la relación de Poisson, mientras que el aumento de estas relaciones ocasiona el incremento en el porcentaje de porosidad. Finalmente, se evaluó el efecto de la inclusión de láminas de óxido de grafeno con distintas relaciones carbono-oxígeno, determinando que para el módulo de Bulk, Shear y Young el incremento del grado de oxidación ocasiona un aumento que varía entre 4.9%-27.1%, 13.7%-36.7% y 7.2%-34.2% respectivamente. En el caso de la relación de Poisson el aumento de la relación C/O del óxido de grafeno ocasiona una disminución de este, variando entre el 3.8% y el 17.5%.

* Trabajo de Grado

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

Abstract

Title: Theoretical study of the effect of graphene oxide incorporation on cement*.

Author(s): Andrés López-Meza, Leonardo Muñoz Rugeles, Enrique Mejía Opino**

Key Words: C-S-H gel, mechanical properties, molecular dynamics, graphene oxide

Description: The calcium silicate hydrate (C-S-H) is the most important hydration product in cementitious material. Due to its complexity, research on its mechanical properties is still ongoing. Similarly, the construction of C-S-H gel models has been a problem of great interest since there is not a defined structure. Therefore, this research presents the validation of different C-S-H gel models with calcium-silicon (C/S) ratios of 1.1, 1.3, 1.5, 1.7 and 1.9, and water-silicon (W/S) ratios of 1.3, 1.5, 1.7, 1.9 and 2.1, using simulated annealing methodologies in combination with molecular dynamics, using the ClayFF and CSHFF force fields. The results of the calculation of the mechanical properties, porosity, surface area and specific surface area are presented, finding that the increase of each of these ratios causes a decrease in Bulk, Shear and Young's modulus, and an increase in Poisson's ratio, while the increase of these ratios causes an increase in the porosity percentage. Finally, the effect of the inclusion of graphene oxide sheets with different carbon-oxygen ratios was evaluated, determining that for Bulk, Shear and Young's modulus the increase in the degree of oxidation causes an increase that varies between 4.9%-27.1%, 13.7%-36.7% and 7.2%-34.2% respectively. In the case of Poisson's ratio the increase of the C/O ratio of graphene oxide causes a decrease of it, varying between 3.8% and 17.5%.

* Degree Work

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

Introducción

Históricamente, los materiales cementosos se han utilizado como uno de los materiales de construcción más comunes y populares. El cemento hidratado está compuesto por múltiples fases nanoestructuradas como una fase amorfa, una fase cristalina y una fase de agua. El silicato de calcio hidratado (C-S-H) juega un papel fundamental en el control de las propiedades mecánicas, químicas y de transporte de los compuestos de cemento (Du et al., 2019) y se forma del proceso de hidratación entre el polvo de cemento y agua. Por lo tanto, para mejorar y personalizar las propiedades macroscópicas de los materiales cementosos, es necesario tener una comprensión de la estructura del gel C-S-H a nivel nanométrico (Selvam et al., 2009), debido a que los diferentes procesos químicos a nivel molecular afectan el desempeño de estos compuestos a gran escala (Bittnar et al., 2009; Garboczi, 2009; Jennings et al., 2008).

La nanoingeniería en materiales cementosos abarca la alteración y modificación de los hidratos de cemento para mejorar y modificar las propiedades y el rendimiento a escala macroscópica. Además, también se ocupa de técnicas de caracterización y predicción mediante modelos a nivel atómico o molecular para comprender mejor cómo las interacciones químicas se correlacionan con los comportamientos a nivel macro (Garboczi, 2009; Scrivener, 2009; Scrivener & Kirkpatrick, 2008). Mediante procesos de nanoingeniería como la adición de nanopartículas, nano-refuerzos y aditivos químicos, las propiedades mecánicas y de durabilidad y los procesos de degradación de los compuestos de cemento podrían controlarse y mejorarse eficazmente; por lo tanto, se pueden incorporar funciones novedosas e inteligentes a los compuestos de cemento (Sanchez & Sobolev, 2010). En la última década se ha avanzado en la comprensión fundamental en el campo de los compuestos cementosos con herramientas de caracterización de alta resolución; sin embargo, todavía existen muchos desafíos para comprender los comportamientos de los materiales a nivel

atómico (Papatzani et al., 2015). La simulación por dinámica molecular (MD) es un método computacional que modela los movimientos físicos de átomos y moléculas mediante una función energía potencial dependiente de las posiciones atómicas y luego calcula numéricamente las fuerzas moleculares basándose en la mecánica clásica de Newton (Hou, 2020). La simulación por dinámica molecular (DM) determina cuantitativamente las propiedades estadísticas de los sistemas de múltiples cuerpos porque permite modelar sistemas moleculares de gran tamaño y asociarlo a una temperatura, presión o volumen haciendo uso de diferentes ensambles. Por este motivo, la DM se ha aplicado a los compuestos de cemento para estudiar los comportamientos mecánicos y las propiedades del C-S-H así como los nanomateriales a base de carbono, nanocompuestos polímero-cemento y tratamientos químicos para la modificación de las propiedades de los materiales (Du et al., 2019; Sanchez & Sobolev, 2010).

A partir de esto, se sabe que los materiales a base de grafito, como láminas de grafeno y óxido de grafeno (OG) han sido altamente estudiados e incorporados a la matriz de varios materiales para una amplia gama de aplicaciones (Chuah et al., 2014; Devi & Khan, 2020). El OG se caracteriza por ser una hoja de un solo átomo de espesor construida con átomos de carbono con hibridación sp^2 modificados por una mezcla de funcionalidades carboxilo, hidroxilo y epóxido (Georgakilas et al., 2016). Los grupos funcionales de oxígeno, adheridos a los planos basales y bordes de las láminas de OG alteran significativamente las interacciones de Van der Waals entre las láminas y que resulta en una mejor dispersabilidad en el agua con respecto a las láminas de grafeno. Este material ha sido de bastante interés debido a sus propiedades únicas que incluyen excelente movilidad, excelente resistencia a la tracción, área de superficie específica extremadamente grande y alta conductividad térmica (Bunch et al., 2007). Una de las particularidades de mayor interés es su alto rendimiento mecánico, convirtiéndose en un candidato ideal como aditivo para compuestos

a base de cemento (Lee et al., 2008). El refuerzo de materiales cementosos tradicionales con óxido grafeno puede ofrecer nuevas formas de mejorar las propiedades mecánicas y la durabilidad de los materiales de construcción, y puede reducir significativamente el consumo de materiales tradicionales.

En los últimos años debido a su alto costo y dificultad asociada a estudios experimentales, el uso de herramientas computacionales ha crecido de manera exponencial con el fin de ayudar a comprender con nivel mayor de detalle los fenómenos que ocurren a escala nanométrica (Kovačević et al., 2015; Mishra et al., 2017; R. J. M. Pellenq et al., 2009). El propósito de las herramientas computacionales es predecir el comportamiento y las propiedades del material en diferentes condiciones de temperatura, presión, o diferentes esfuerzos mecánicos, entre otras, con el uso de teorías y principios de física y química. Los resultados de los métodos computacionales pueden ayudar a predecir el comportamiento y ayudar en el desarrollo de nuevos materiales. También es beneficioso porque reduce la cantidad de experimentos necesarios al desarrollar un nuevo material, y sus resultados se utilizan para compararlos con los resultados experimentales (Hou, 2020; Shahsavari et al., 2011).

En el presente trabajo de investigación se evaluó el efecto de la implementación de recocido simulado para la creación y optimización de las estructuras de gel de silicato de calcio hidratado a partir de la tobermorita de 14 Å modificada. Esto se realizó implementando simulación con dinámica molecular con los campos de fuerza ClayFF y CSHFF, donde se evaluaron los ambientes locales de cada uno de los átomos que forman este gel y se calcularon los perfiles de esfuerzo-deformación, porcentaje de porosidad, área superficial, área superficial específica y las propiedades mecánicas como lo son los módulos de Bulk, Shear, Young y relación de Poisson para cada modelo. Seguidamente, se estudió el efecto de la presencia inicial de moléculas de agua en

las láminas complejas del material. Finalmente, se determinó el efecto de la incorporación de láminas de óxido de grafeno con diferentes relaciones C/O sobre las mismas propiedades.

2. Objetivos

2.1 Objetivo General

Evaluar el efecto de la incorporación de láminas de óxido de grafeno sobre el mejoramiento de las propiedades elásticas del cemento Portland usando dinámica molecular.

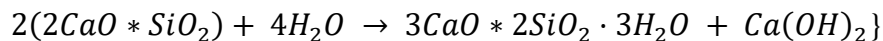
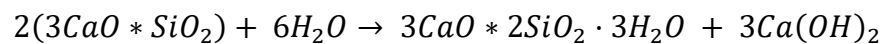
2.2 Objetivos Específicos

- Construir modelos de C-S-H y óxido de grafeno con diferentes relaciones Calcio-Silicio (C/S) agua-Silicio (W/S) y Carbono-Oxígeno (C/O).
- Analizar el efecto de las relaciones C/S y W/S sobre las propiedades mecánicas de gel C-S-H.
- Estudiar el efecto de la inclusión de láminas de óxido de grafeno sobre las propiedades mecánicas del gel C-S-H-usando el campo de fuerza ClayFF.

3. Marco conceptual

3.1 Formación del gel C-S-H

La hidratación del cemento es la reacción entre el polvo de cemento seco y agua. El cemento Portland tiene cuatro compuestos principales: silicato tricálcico (C_3S), silicato dicálcico (C_2S), aluminato tricálcico (C_3A) y aluminoferrita tetracálcico (C_4AF). El producto de hidratación para la fase de aluminato es la ettringita, material que cristaliza en forma de agujas. Los C_3S y C_2S , comprenden más del 80% en peso de la mayoría del cemento y son responsables de la composición principal de los productos de hidratación. De igual manera, el C_3S es la fase más importante en el cemento para el desarrollo de resistencia durante el primer mes del proceso de hidratación, el C_2S reacciona mucho más lentamente y contribuye a la resistencia a largo plazo del cemento. Ambas fases de silicato reaccionan con el agua para formar hidróxido de calcio y un gel rígido de hidrato de silicato de calcio denominado gel C-S-H como se muestra a continuación (Hou et al., 2020).



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

3.2 Caracterización experimental de gel C-S-H

3.2.1 Morfología

Desde el proceso de hidratación a escala micrométrica las morfologías del gel C-S-H se pueden clasificar en dos tipos: productos internos (PI) y productos externos (PE). Los PI crecen cerca de los granos de cemento y tiene una densidad relativamente alta. Están compuestos de partículas o agregados con tamaños entre 4–6 nm y con tamaño de poro inferior a 10 nm. Por el contrario, los PE tienen menor restricción de espacio permitiendo que las moléculas de agua de su entorno permitan la formación de fibrillas favoreciendo el aumento de la porosidad. A mesoescala, la microscopía de fuerza atómica (AFM) puede ayudar a caracterizar el C-S-H. Sin embargo, las formas, tamaños y distribución de empaque para las partículas C-S-H no se determinan cuantitativamente. El mecanismo de formación del coloide C-S-H está por resolver. A nivel nanométrico múltiples técnicas como AFM, resonancia magnética nuclear (RMN), dispersión de neutrones en ángulo pequeño (SANS), y difracción de rayos X (DRX) han intentado sondear la estructura molecular. Sin embargo, estos métodos no pueden resolver la estructura directamente y no se puede proponer un modelo consistente (Allen, Thomas, & Jennings, 2007; Brandt, 2005).

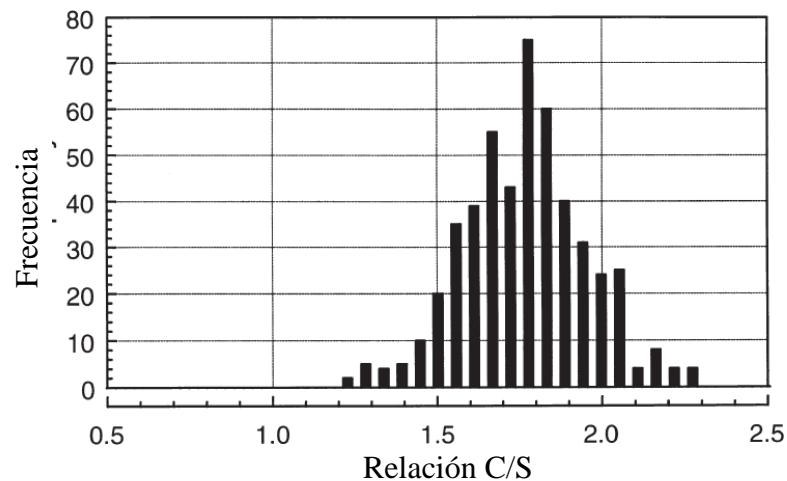
3.2.2 Relación C/S

Un parámetro estequiométrico importante que define al gel C-S-H es la relación molar de CaO a SiO₂ en su estructura (relación C/S). La mayor parte de la información experimental sobre la estructura C-S-H provino de resonancia magnética nuclear de estado sólido (ssNMR) (Ma & Li, 2013; Rakiewicz et al., 1998), difracción de rayos X en polvo (Constantinides & Ulm, 2007; Garbev et al., 2008) y microscopía electrónica de transmisión (Grangeon et al., 2013), determinando que el C-S-H es un compuesto de fórmula general C_xS_yH_z donde las letras C, S y H

se usan como símbolo para los óxidos CaO , SiO_2 y H_2O . La relación C/S en C-S-H puede variar en un amplio rango de aproximadamente 0.8 a 2.0 durante la hidratación del cemento, y el valor más bajo solo se alcanza mediante la adición de materiales cementosos suplementarios ricos en sílice como el humo de sílice. Es posible calcular la relación C/S producida en la hidratación de silicatos de calcio determinando el contenido de hidróxido de calcio y materiales sin reaccionar utilizando métodos analíticos como el análisis termogravimétrico, DRX y TEM (Alizadeh et al., 2009).

La Figura 1 muestra un histograma de frecuencias de la relación C/S para los microanálisis de TEM del gel C-S-H presentes en pastas de cemento Portland endurecidas con una antigüedad de 1 día a 3 años y medio.

Figura 1. Histograma de frecuencia de la relación C/S para C-S-H en el cemento Portland de 1 día a 3 años y medio (Richardson, 1999).



Se trata de un amplio conjunto de datos que ilustra el alcance de la variación de la posible composición para el gel C-S-H presente en las pastas de cemento portland puro (hidratado a 20°C ;

W/C 50,4): que va desde una relación C/S de aproximadamente 1.2 a 2.3 con una media de 1.75. (Richardson, 1999).

3.2.3 Estados del agua

El gel C-S-H tiene una estructura porosa que contiene poros capilares y poros de gel, que difieren en que el primero se forma en la región interlaminar del gel, y el otro se genera entre las aglomeraciones o canales. La difusión de agua e iones en el gel C-S-H determinan la resistencia, la fluencia, la contracción y la reactividad química y física del material. Por otro lado, los cambios ambientales, como la temperatura, la humedad y la carga, pueden hacer que cambie el contenido de agua en el gel. La interacción entre el agua y el gel puede afectar significativamente la adhesión (Hou et al., 2014). De igual manera, en ambientes agresivos como el agua de mar, los iones Cl^- pueden penetrar en la pasta de cemento y provocar la corrosión (Hou & Li, 2014; Ma & Li, 2013), ocasionando un efecto nocivo en la resistencia de la estructura.

Las propiedades del agua confinada en el poro del gel o en las proximidades de la superficie del C-S-H se han estudiado mediante diversas técnicas experimentales. Utilizando RMN (Greener et al., 2000; Rakiewicz et al., 1998; Wang et al., 1998), el agua en los geles C-S-H se clasificó en cuatro tipos: agua ligada químicamente que se incorpora a la estructura formando un fuerte enlace químico con la estructura del silicato de calcio, el agua ligada que se adsorbe profundamente cerca de la superficie, agua capilar sin ligar y el agua que difunde libremente en el poro capilar.

3.2.4 Densidad y contenido del agua

La densidad del gel C-S-H está estrechamente relacionada con el contenido de agua en los poros del material. La densidad del C-S-H seco se ha medido por picnometría de agua y es de 0.85 g/cm^3 (Brunauer et al., 1958). Recientemente, se han utilizado técnicas de dispersión de neutrones

y rayos X para determinar con gran precisión (Allen, Thomas, & Jennings, 2007) la densidad obteniendo un valor de 2.604 g/cm^3 . Estos resultados incluyen toda el agua evaporable y no evaporable dentro de las partículas saturadas de C-S-H, pero no incluyen el agua adsorbida en la superficie o cualquier otra agua fuera de las partículas. RMN puede caracterizar completamente la nanoporosidad del C-S-H en el material preparado sin necesidad de un secado perjudicial de la muestra. La densidad del C-S-H en pastas curadas y selladas cambia en función del grado de hidratación y de la relación agua-cemento, y la técnica RMN ha permitido determinar su densificación. La densidad del C-S-H, excluyendo el agua de los poros del gel, disminuye ligeramente de 2.73 g/cm^3 a 2.65 g/cm^3 debido a un aumento del número de capas en los agregados nanocristalinos (Allen, Thomas, Jennings, et al., 2007).

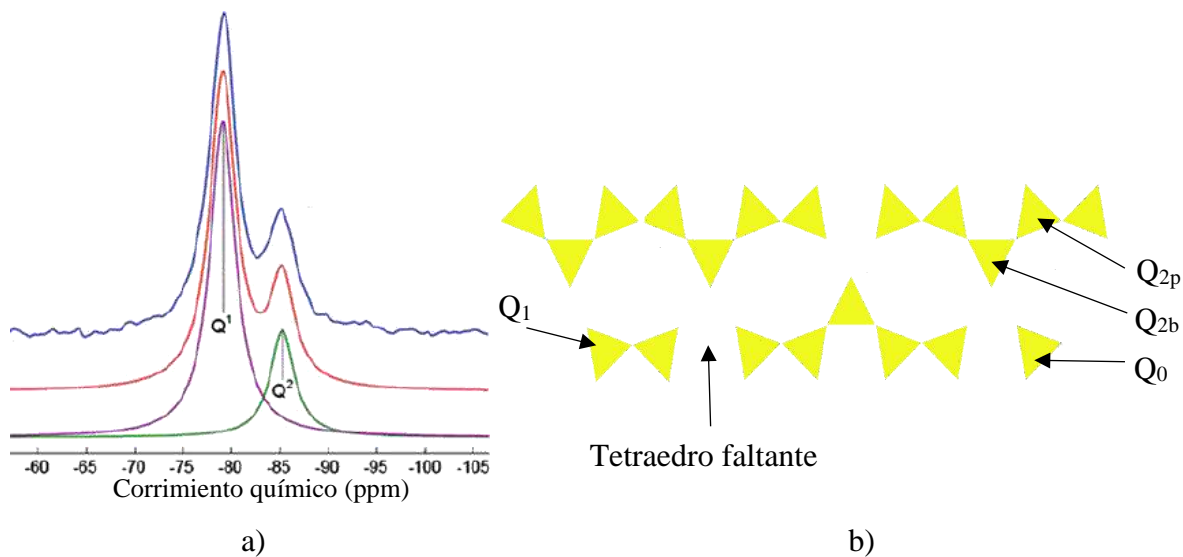
3.2.5 Polimerización de silicatos

Como ya se mencionó, es ampliamente aceptado que el gel C-S-H tiene una estructura en capas similar a la de los minerales tobermorita y jennita. La principal diferencia entre el gel C-S-H y sus análogos estructurales es la morfología de la cadena de silicatos. RMN es un método de caracterización capaz de proporcionar información sobre la estructura de los materiales. El método aprovecha la interacción del espín de los núcleos y un campo magnético externo para obtener información sobre el entorno atómico local de un núcleo específico. A partir de los espectros de RMN de Si^{26} de la Figura 2-a, se sabe que las cadenas de silicato en el C-S-H son lineales, es decir que sólo aparecen los picos Q_0 , Q_1 y Q_2 , donde Q_0 representa el clinker no hidratado y Q_n significa el átomo de Si coordinado tetraédricamente con $n = 1, 2, 3$ y 4 oxígenos puente, y siguen la disposición dreierketten que corresponde a un tetraedro de silicato conectado a otros dos tetraedros Q_{2b} . Las capas defectuosas de silicato de calcio son el resultado de las cadenas discontinuas de

silicato que son dreierketten con longitudes finitas de 2, 5, 8, ..., $3n - 1$, donde n es un número entero. La disposición de las cadenas de silicato al variar la relación C/S cambia significativamente debido a la interacción entre las cadenas de silicato y los iones de Ca^{2+} (Chiang & Chang, 2021).

En la Figura 2-b se evidencia la nomenclatura y entornos locales de los tetraedros de silicato en el modelo de tobermorita defectuosa de C-S-H. Las señales Q_{2b} y Q_{2p} se refieren a que tienen 2 coordinaciones tetraédricas con diferentes ambientes locales.

Figura 2. Relación de los diferentes tipos de silicio en el gel C-S-H. a) Espectro de ^{29}Si ssNMR, b) Nomenclatura y estructura local de los silicios tetraédricos (Chiang & Chang, 2021)).



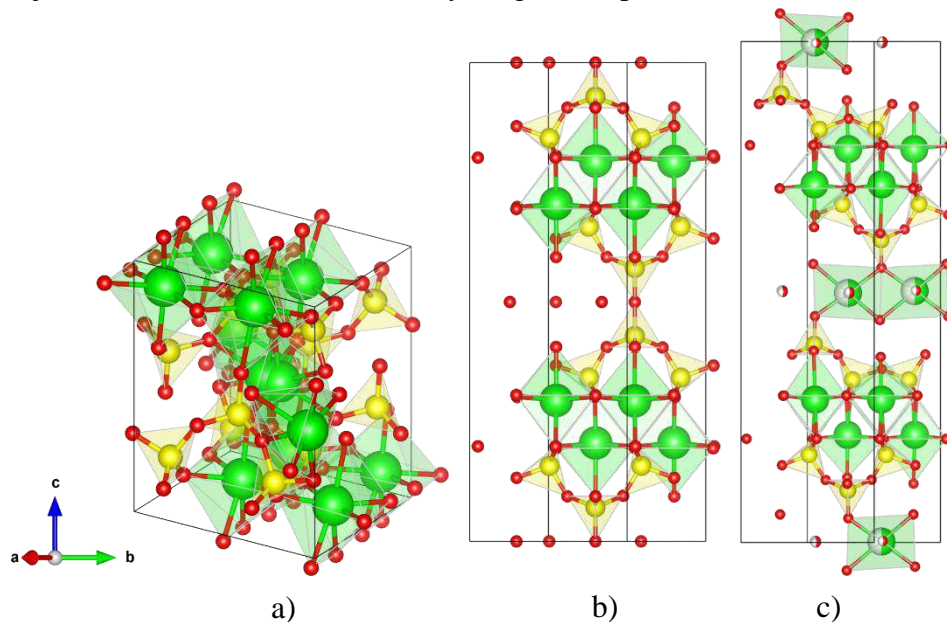
3.3 Minerales análogos

Hay al menos treinta minerales cristalinos que se asemejan a la composición del gel C-S-H (Richardson, 1999). Según las investigaciones en las que se han usado las técnicas de tomografía electrónica (TEM) (Groves, 1986) y DRX (Renaudin et al., 2009) el gel C-S-H exhibe características en capas de la estructura de tobermorita (Hamid, 1981) y jenita (Bonaccorsi et al., 2004).

3.3.1 Tobermorita

La tobermorita es un mineral de hidrato de silicato de calcio que existe en la naturaleza. Existen tres tipos diferentes, la tobermorita de 14Å, 11Å o 9Å (Figura 3). Se distinguen sobre la base de diferentes espacios basales correspondientes al grado de hidratación diferente. La tobermorita tiene una estructura de capas que consiste en una parte central de CaO_2 en la que todos los átomos de oxígeno se comparten con los tetraedros de SiO_4 . Solo dos tetraedros comparten su oxígeno con CaO_2 ; estos se llaman tetraedros emparejados. El tercero es un puente tetraédrico, que se coloca entre los dos tetraédricos emparejados. El espacio entre capas entre las capas individuales se llena con Ca^{+2} y moléculas de agua. De igual manera se sabe que la tobermorita de 14Å se transforma en tobermorita 11Å cuando se calienta a 80-100°C, y el calentamiento adicional a 300°C transforma de 11Å a 9Å (Shahsavari et al., 2009).

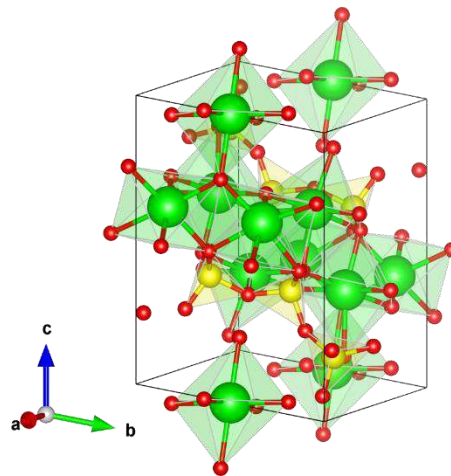
Figura 3. Estructuras cristalinas de las tobermoritas de a) 9Å, b) 11 Å y c) 14 Å. las esferas verdes, amarillas y rojas son átomos de calcio, silicio y oxígeno respectivamente.



3.3.2 Jenita

La Jenita $\text{Ca}_9(\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{H}_2)(\text{OH})\cdot 68\text{H}_2\text{O}$ es un mineral natural con una estructura de capa compuesta de tetraedros de SiO_4 (Figura 4). La relación C/S de jenita es 1.5 veces mayor que en el caso de la Tobermorita, con una capa de espesor de 1.05 nm. La estructura de jenita tiene muchas similitudes con la tobermorita, con una diferencia en la presencia del grupo hidroxilo en la subcapa CaO-OH y la ausencia de Si-OH. Cuando la jenita se calienta a 70-90°C, las moléculas de agua se pierden y la celda unitaria se contrae (Bonaccorsi et al., 2004).

Figura 4. Estructura cristalina de la jenita, las esferas verdes y amarillas son átomos de calcio y silicio respectivamente, y los rojos son los átomos de oxígeno.



3.4 Modelos del gel C-S-H

Un modelo razonable del gel C-S-H además de ser coherente con los parámetros experimentales, debe cumplir en sus estructuras locales y con los principios físicos y químicos básicos. De acuerdo con Hou et al., 2020, un modelo básico para la estructura molecular del gel C-S-H puede ser construido combinando los métodos propuestos por R. J.-M. Pellenq et al., 2009 y Ma & Li, 2013, para el cual se puede considerar como configuración inicial el mineral análogo

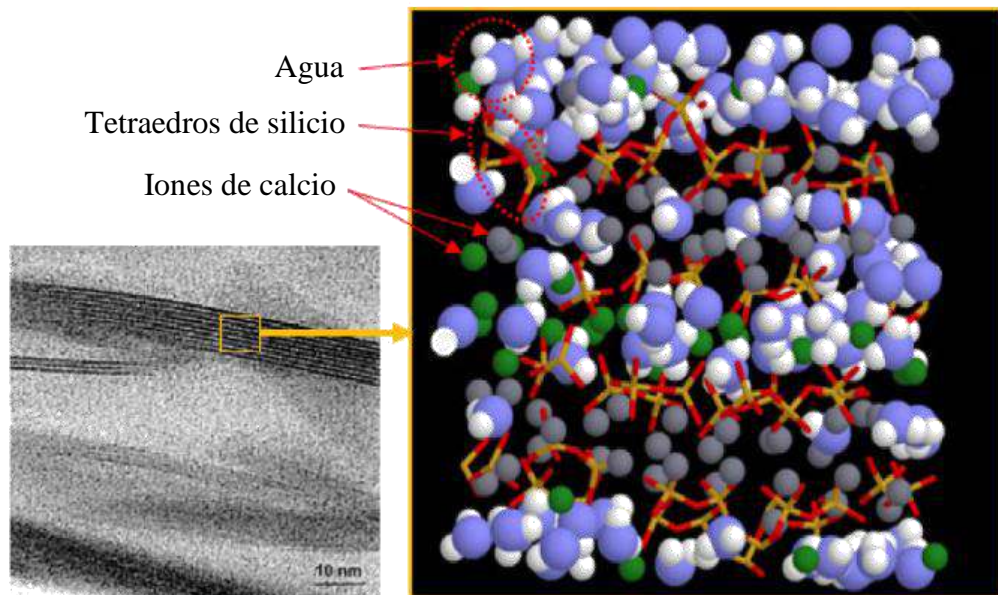
tobermorita de 11 Å sin agua. Adicionalmente, varios autores coinciden en sus publicaciones al utilizar de modelo inicial la tobermorita, sin embargo, es de resaltar que la estructura debe ser comparada con resultados experimentales como: DRX, densidad vibratoria medida mediante espectroscopia infrarroja y módulo elástico mediante pruebas de indentación.

Aunque los modelos modificados de tobermorita y jenita discutidos anteriormente demuestran cierta similitud con el gel de C-S-H, estos análogos de C-S-H no poseen un estricto parecido estructural con los de C-S-H realistas. Estos modelos teóricos no han tenido en cuenta de forma exhaustiva las propiedades físicas básicas, como la densidad, la relación C/S, la distribución de las cadenas de silicato, el contenido de agua, etc. Por ejemplo, los valores de la relación C/S y la densidad muestran discrepancias entre los análogos minerales (tobermorita: C/S = 0.83, 2.18 g/cm³) y el gel C-S-H (C/S = 1.75, 2.6 g/cm³).

Teniendo en cuenta la composición química de C-S-H, se han construido modelos de gel C-S-H usando simulación molecular (Cho et al., 2020; Kovačević et al., 2015). El modelo molecular considera sistemáticamente las propiedades del gel obtenidos de múltiples experimentos teniendo en cuenta las interacciones entre CaO, SiO₂ y H₂O para formar una morfología tipo emparedado de calcio octaédricos, silicio tetraédricos y aguas interlaminares relacionadas con los valores reales de densidad y composición química.

En la Figura 5 se muestra la relación que existe entre una estructura real de gel C-S-H y un modelo atómico donde se observa que las cadenas tetraédricas de silicio y las cadenas de calcio octaédricas se coordinan para formar representaciones de capas con moléculas de agua e iones de calcio en la interlámina

Figura 5. Estructura y modelo del gel C-S-H de una microscopía TEM y su modelo atómico. Las esferas azules y blancas son los átomos de oxígeno e hidrógeno del agua, y las verdes y grises son los átomos de calcio inter e intra laminar (Cho et al., 2020).



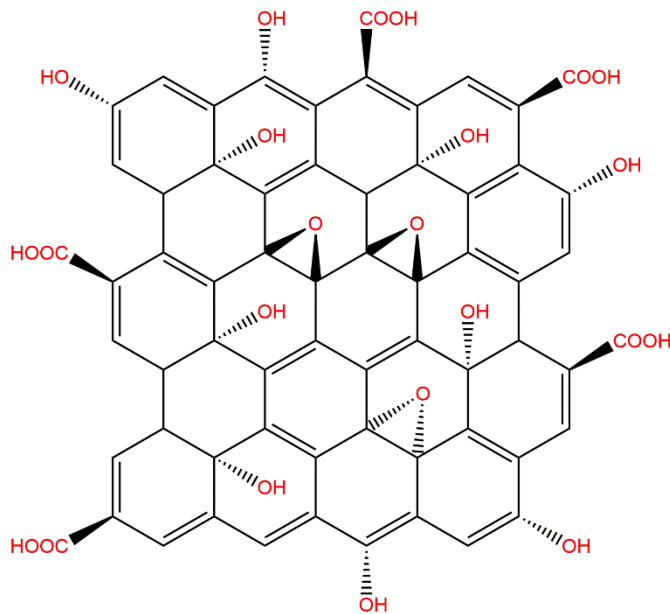
3.5 Láminas de óxido de grafeno (OG)

El grafeno es una lámina de un solo átomo de espesor de carbonos con enlaces sp^2 que en los últimos años ha atraído mucha atención debido a sus propiedades únicas, como el área de superficie extremadamente grande y la alta conductividad térmica (Lv et al., 2013). La diferencia entre el grafeno y OG se basa en sus diferentes estructuras, pero la composición química sigue siendo igual. El OG (Figura 6) es un material de una sola capa formado por grupos epóxido e hidroxilo en el plano basal y grupos carbonilo en los bordes. Sin embargo, durante la síntesis química de OG, no todos los carbonos de la red de grafeno se oxidarán, por lo que el material resultante contendrá regiones con hibridación sp^3 y regiones con hibridación sp^2 . Esta estructura

compleja convierte a OG en un material anfótero, capaz de adsorberse en la interfase de un sistema líquido-líquido para modificar sus propiedades superficiales.

La primera propiedad demostrada es la afinidad por el agua debido a la desprotonación de los ácidos carboxílicos. Otras propiedades que ofrecen son la alta reactividad química, de manera que hace posible su modificación estructural mediante la funcionalización covalente y/o no covalente con otras especies químicas, ocasionando que pueda ser incorporado en la matriz de diferentes materiales para una amplia gama de aplicaciones funcionales: nanomateriales poliméricos con una fuerza extraordinariamente alta con láminas de óxido de grafeno (Devi & Khan, 2020), biomateriales con memoria de forma y detección de enzimas incorporadas por grafeno y fibrillas de amiloide (Drewery, 2019) y aisladores de alto rendimiento desarrollados por nanocelulosa y OG (Wicklein et al., 2015) .

Figura 6. Estructura esquemática para una lámina de óxido de grafeno.



En particular, las propiedades mecánicas superiores de la lámina de óxido de grafeno que evidencian un módulo de Young de 1 TPa y una resistencia a la tracción igual a 130 GPa, la convierten en una candidata ideal para mejorar los compuestos a base de cemento (Lv et al., 2013).

3.6 Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas de los sólidos son propiedades clave para el diseño de componentes con carga mecánica (Pelleg, 2012); especialmente los módulos de Bulk, Shear, Young y la relación de Poisson, que son las propiedades que describen el comportamiento elástico de los materiales isotrópicos. Sin embargo, los valores presentados en la literatura y por los distintos fabricantes son muy variados debido a las ligeras diferencias en las propiedades de los materiales. Otra razón de las variaciones en los valores notificados es la precisión de los ensayos mecánicos, que depende de la calidad del montaje experimental. Por lo tanto, es necesario disponer de una técnica fiable y reproducible cuando se requiere una medición precisa, como ocurre, por ejemplo, en los ensayos de control de calidad de algunos elementos mecánicos y materiales estándar utilizados para la calibración de equipos de ensayo. El cálculo de las constantes elásticas es útil debido a que su determinación experimental es compleja. Las constantes elásticas (C_{ij}) se determinan calculando las segundas derivadas de la densidad de energía (energía/volumen) con respecto a los componentes de deformación.

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

Donde V es el volumen, U es la energía y ε son las componentes de deformación de la red. Las seis deformaciones posibles (xx , yy , zz , xy , xz y zy) están representadas por una matriz simétrica de

6×6 que representa la rigidez del material en relación con las deformaciones (Wert & Thomson, 1965).

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

La matriz de ajuste elástico, S , se obtiene encontrando la matriz inversa de C .

$$S = C^{-1}$$

Las constantes elásticas y de ajuste también se usan para calcular el módulo de Bulk (K), el módulo de Shear (S), el módulo de Young (ν) y la relación de Poisson (E) a partir de la expresión de Voigt–Reuss–Hill (Hill, 1952).

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

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

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

$$G_{Reuss} = \frac{15}{4} ((S_{11} + S_{22} + S_{33} - S_{12} - S_{13} - S_{23}) + 3(S_{44} + S_{55} + S_{66}))^{-1}$$

El módulo de Hill o el módulo de Bulk o Shear total se promedia entre el de Voigt 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.

$$\nu = \frac{3K - 2G}{6K + 2G}$$

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

3.7 Métodos de simulación molecular

La simulación molecular incluye métodos teóricos y técnicas computacionales para modelar las diversas propiedades de las moléculas. Las técnicas se han aplicado ampliamente en los campos de la química computacional, el diseño de medicamentos, la biología computacional y la ciencia de los materiales. Con el desarrollo de la ciencia y la tecnología, la computadora moderna proporcionó un fuerte apoyo en la simulación molecular. El propósito del modelamiento molecular es simular el comportamiento de las moléculas con el uso de aproximaciones de la mecánica cuántica y clásica para predecir su comportamiento y propiedades a nivel molecular. La simulación atómica es el resultado de resolver un modelo matemático que calcula la energía teniendo en cuenta la posición de los núcleos y los electrones. Estos métodos se basan en dos grandes enfoques: mecánica cuántica y mecánica clásica. El enfoque cuántico se basa en la solución de la ecuación de Schrödinger, donde el comportamiento de los electrones, átomos y moléculas se describen por medio de una función de onda. La ecuación de Schrödinger se puede resolver de dos maneras: el método *ab-initio*, donde las propiedades de la estructura están determinadas solo por la solución de la ecuación de Schrödinger con el uso de la mecánica cuántica, y por un método semi-empírico utilizado para simplificar la solución de la ecuación de Schrödinger con los parámetros empíricos. El método *ab-initio* considera el estado electrónico y como resultado, el cálculo se vuelve costoso y riguroso. El método semi-empírico utiliza resultados experimentales como una entrada al modelo matemático, con menos tiempo de cálculo requerido que en el método *ab-initio* para un sistema de 100 átomos de tamaño mediano (Lewars, 2003). El enfoque clásico se basa en la física newtoniana y consiste en aplicar un campo de fuerza en el que están establecidos todos los parámetros necesarios para calcular la energía del sistema. Es un método rápido y útil para sistemas a gran escala y no se ocupa de las propiedades electrónicas (Jensen, 2017).

3.7.1 Mecánica molecular

Este método utiliza la mecánica clásica tradicional para modelar sistemas moleculares. La mecánica clásica permite describir el movimiento de los cuerpos macroscópicos según la segunda ley de Newton. Existen dos supuestos básicos para las simulaciones de mecánica molecular. (i) El átomo se trata como una partícula y se le asigna masa y carga. (ii) Las interacciones enlazantes se modelan como "resortes" con una distancia de equilibrio igual a la longitud de enlace experimental o calculada. La interacción entre los átomos puede calcularse en función de la posición atómica a través de funciones analíticas simples llamadas funciones de potencial o campos de fuerza. La energía del sistema en la mecánica molecular es la suma de todas las interacciones entre los átomos. Las formas funcionales explícitas entre dos átomos o grupos de átomos a menudo se eligen con base al conocimiento físico de la naturaleza de los enlaces covalentes o no covalentes entre átomos. Los parámetros exactos de las funciones se ajustan a los resultados *ab initio* o experimentales (Jensen, 2017).

3.7.1.1 Campos de fuerza

Un campo de fuerza (FF) es una expresión matemática que describe la dependencia de la energía de un sistema en las coordenadas de sus partículas. Consiste en una forma analítica de la energía potencial interatómica, y un conjunto de parámetros. Los parámetros se obtienen típicamente de cálculos mecánicos cuánticos, semi-empírico o mediante el ajuste a datos experimentales de DRX, RMN, espectros vibracionales, etc. Las moléculas se definen como un conjunto de átomos que se mantienen unidos mediante fuerzas elásticas simples y el FF reemplaza el potencial verdadero con un modelo simplificado válido en la región que se está simulando. De hecho, debe ser lo suficientemente simple como para ser evaluado rápidamente, pero lo

suficientemente detallado para reproducir las propiedades de interés del sistema estudiado. Hay muchos campos de fuerza disponibles en la literatura. La energía potencial de una molécula se puede escribir de la siguiente forma:

$$E = \sum_{\text{Enlaces}} E_{\text{Enlace}} + \sum_{\text{Ángulos}} E_{\text{Ángulo}} + \sum_{\text{Dihedral}} E_{\text{Torsión}} + \sum_{\text{Pares}} E_{\text{no-enlazantes}}$$

Donde E_{Enlace} , $E_{\text{Ángulo}}$ y $E_{\text{Torsión}}$ son contribuciones de energía del estiramiento de enlaces, flexión angular, movimiento torsional (rotación) alrededor de enlaces simples y $E_{\text{no-enlazantes}}$ son las interacciones entre átomos o grupos que no están unidos (no unidos directamente) (Rapaport & Rapaport, 2004).

3.7.1.1.1 Campo de fuerza ClayFF

ClayFF es un campo de fuerza adecuado para la simulación molecular de minerales cristalinos hidratados y sus interfases con fases líquidas. Se basa en una descripción iónico-covalente de las interacciones metal-oxígeno asociadas con las fases hidratadas. El campo de fuerza ClayFF se ha utilizado para modelar con éxito las 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; Kirkpatrick et al., 2005). Para representar el agua, ClayFF considera el modelo de carga puntual simple flexible (SPC) (Berendsen et al., 1987). Los enlaces covalentes entre O-H se pueden representar mediante una forma funcional conocida como potencial armónico:

$$U_{ij}^{HA} = \frac{1}{2} K_a (r - r_0)^2$$

Donde r_0 es la longitud de enlace óptimo entre los tres átomos y K_a es la constante de fuerza de estiramiento. Las interacciones metal-oxígeno se basan en un potencial simple de Lennard-Jones 12-6 combinado con interacciones coulómbicas. La energía potencial de interacción total intermolecular del sistema simulado se calcula como la suma de un término electrostático para todas 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 de corto alcance.

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

Donde r_{ij} es la distancia entre los átomos i, j , q_i y q_j son cargas parciales centradas en estos átomos, D y R son parámetros del potencial de interacción de Lennard-Jones, y ϵ_0 es la permitividad dieléctrica del vacío. Los parámetros de interacción entre los distintos tipos de átomos se calculan según la regla de la media aritmética para el parámetro de distancia R_o , y de energía D_o :

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

$$D_{o,ij} = \sqrt{D_{o,i} D_{o,j}}$$

En la Tabla 1 se muestran las especies de átomos del ClayFF con sus respectivas cargas y parámetros no enlazantes.

Tabla 1. Parámetros no enlazantes del campo de fuerza ClayFF.

Especie	Carga (e ⁻)	D ₀ (Kcal/mol)	R ₀ (Å)
Hidrógeno de agua (Hw)	0.4100	0.0	0.0
Hidrógeno de hidroxilo (Ho)	0.4250	0.0	0.0
Oxígeno de agua (Ow)	-0.8200	0.1554	3.5532
Oxígeno de hidroxilo (Oh)	-0.9500	0.1554	3.5532
Oxígeno puente (OB)	-1.0500	0.1554	3.5532
Oxígeno puente con sustitución octaédrica (OBOS)	-1.1808	0.1554	3.5532
Silicio (Si)	2.1000	1.8405×10^{-6}	3.7064
Calcio Octaédrico (CaO)	1.3600	5.0298×10^{-6}	6.2484
Ion de calcio (CaW)	2.0	0.0470	3.2237

En la Tabla 2 se muestran los parámetros de enlace que corresponden a las moléculas de agua, ya que como se mencionó anteriormente este campo de fuerza es no enlazante y las moléculas de agua están descritas por el campo de fuerza SPC.

Tabla 2. Parámetros de enlace del campo de fuerza SPC.

Especie <i>i</i>	Especie <i>j</i>	k ₁ (kcal/mol Å ²)	r ₀ (Å)
Ow	Hw	554.1349	1.0000
Oh	Ho	554.1349	1.0000

Para el caso de los parámetros de flexión de la molécula de agua se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3. Parámetros de ángulo del campo de fuerza ClayFF.

Especie <i>i</i>	Especie <i>j</i>	Especie <i>k</i>	k ₂ (kcal/mol rad ²)	θ ₀ (deg)
Hw	Ow	Hw	45.7696	109.47

3.7.1.1.2 Campo de fuerza CSHFF

Aunque la estructura molecular del análogo C-S-H puede predecirse con precisión usando el campo de fuerza ClayFF, las propiedades elásticas del mineral calculadas son subestimadas en comparación con el cálculo *ab-initio*. Para superar estas deficiencias del potencial de carga puntual simple, se reparametrizó un nuevo potencial de campo de fuerza para calibrar tanto los datos estructurales como los datos de elasticidad (Shahsavari et al., 2011). El proceso de ajuste de parámetros se desarrolló considerando los parámetros del ClayFF, adicional a esto algunos parámetros se recalcularon y se calcularon los valores de las cargas mediante el uso del procedimiento de ajuste potencial dentro del código GULP. Al ajustar los datos de los parámetros de la celda usando la teoría de los funcionales de la densidad, los módulos de volumen y de corte y todo el tensor elástico se obtienen parámetros que incluyen la carga parcial de los átomos y las interacciones de Lennard-Jones. Aunque las funciones de energía potencial de los campos de fuerza CSHFF y ClayFF son similares, la interacción coulombica de largo alcance y la interacción de Lennard Jones de corto alcance han cambiado significativamente (Shahsavari et al., 2011). En la Tabla 4 se presentan las cargas parciales para este campo de fuerza.

Tabla 4. Cargas parciales para el campo de fuerza CSHFF.

Especie	Carga (e⁻)
Hw	0.41
Ow	-0.82
Oh	-1.00
O	-1.14
Si	1.72
Ca	1.43
Cw	1.70
H	0.29

En la Tabla 5 se presentan los parámetros para las interacciones no enlazantes.

Tabla 5. Parámetros de las interacciones no enlazantes del campo de fuerza CSHFF.

Especie <i>i</i>	Especie <i>j</i>	D_{ij} (Kcal/mol)	R_{ij} (Å)
CaO	Ob	9.810E-04	4.898
CaO	Oh	7.943E-04	6.125
CaW	Ob	1.646E-03	4.898
CaW	Oh	1.173E-03	4.9866
Si	Ob	6.326E-04	3.6716
Si	Oh	6.705E-04	3.6627
Ob	Ob	1.402	3.0687
Oh	Oh	6.978E-02	3.8652
Ob	Oh	5.135E-02	4.0654
Si	Ow	5.977E-04	3.6298
CaO	Ow	9.885E-04	4.898
CaW	Ow	6.804E-04	5.0168
Ob	Ow	5.923E-03	4.7557
Oh	Ow	9.815E-01	3.2513

3.7.1.1.4 Campo de fuerza OPLS-AA

El campo de fuerza de potenciales optimizados para simulaciones de líquidos (OPLS) es uno de los campos de fuerza más comunes aplicados en estudios de dinámica molecular de polímeros, disolventes orgánicos, líquidos iónicos y sistemas de electrolitos poliméricos sólidos y materiales grafénicos. El campo de fuerza OPLS-AA es una versión mejorada que considera todos los átomos de un sistema de forma explícita, lo que permite una mayor distribución de carga y estimación de la energía torsional. La expresión matemática que describe los potenciales de interacción de los enlaces, ángulos y torsiones impropias es el potencial armónico de segundo orden, y para las energías de las torsiones propias es la expresión OPLS (Doherty et al., 2017) como se muestra a continuación:

$$E_{Entace} = K_r (r - r_0)^2$$

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

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

$$E_{\text{impropio}} = K_{\chi} (\chi - \chi_0)^2$$

Los parámetros y los valores de equilibrio de las funciones están asociados con K que es una constante de fuerza, r es la longitud de enlace y r_0 la distancia de enlace de equilibrio, θ es el ángulo y θ_0 es el valor de equilibrio del ángulo, χ es el ángulo impropio y χ_0 es su valor de equilibrio. De igual manera, las constantes que acompañan a cada término en la energía del diedro son las respectivas constantes de fuerza y ϕ es el ángulo diedro. Por último, para las interacciones no enlazantes se usan los potenciales de Coulomb y Lennard-Jones que se describieron anteriormente (Siu et al., 2012).

3.7.1.2 Minimización de energía

La minimización de energía permite encontrar la configuración más estable de las moléculas. Los algoritmos de minimización como el Gradiente Conjugado (Knyazev & Lashuk, 2008) se basan en derivadas, lo que significa que estas técnicas utilizan las derivadas de la energía potencial. La primera derivada negativa de la energía potencial con respecto a la distancia interatómica (r) es la fuerza (F) que actúa sobre el átomo. La energía potencial de un sistema se puede expresar mediante el desarrollo de la serie de Taylor de la siguiente manera:

$$F = - \frac{\partial U}{\partial r}$$

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

La expansión en series de Taylor para la energía potencial suele truncarse en la primera derivada, (aproximación de primer orden) o en su segunda derivada (aproximación de segundo orden o armónica).

3.7.2 Dinámica molecular (DM)

La dinámica molecular es una técnica computacional numérica que describe los movimientos físicos de los átomos en el sistema dado a través de un período de tiempo (Frenkel & Smit, 2001). El movimiento de las partículas basado en la segunda ley de Newton a temperaturas finitas y la interacción entre los átomos y la energía potencial está definida por la mecánica molecular. Donde se usa la integración numérica de las ecuaciones de movimiento de Newton para cada tipo de átomo, considerando las interacciones intermoleculares e intramoleculares del modelo. De igual manera, la evolución temporal del sistema viene descrita por la segunda ley de Newton, y se resuelve usando el método de integración numérica de Verlet para obtener la trayectoria de cada uno de los átomos en función del tiempo. La simulación puede usarse para determinar las propiedades termodinámicas macroscópicas del sistema como un promedio en el tiempo de un sistema que corresponden a los promedios de conjuntos micro canónicos. De acuerdo con la mecánica estadística, al promediar las trayectorias, posiciones y velocidades de todos los átomos generados a microescala se puede obtener las propiedades a macroescala (Leach & Leach, 2001).

3.7.3 Sesgo configuracional Monte Carlo (CB-MC)

Es una técnica de Monte Carlo utilizada en la simulación de moléculas flexibles, es decir, moléculas que pueden adoptar varias configuraciones. Por esta razón, el método de Monte Carlo de sesgo configuracional se ha aplicado ampliamente a las simulaciones de alcanos, polímeros y moléculas pequeñas. Para este método es habitual que configuraciones accesibles tengan una probabilidad pequeña y sólo unas pocas sean probables. En estos casos, la simulación es más eficiente si se consideran previamente las probabilidades de las diferentes configuraciones. Con este fin, la nueva posición de la molécula se elige al azar entre un número discreto de posibilidades teniendo en cuenta sus probabilidades mediante la distribución de Boltzmann. Esto introduce un sesgo que debe compensarse considerando un factor de peso para cada nueva posición elegida (o un producto de estos factores para una nueva cadena). Las relaciones de probabilidad se corrigen introduciendo la relación entre los factores de peso de la configuración nueva y la antigua (Frenkel & Smit, 2002).

4. Metodología

El gel C-S-H al ser considerado una estructura laminar presentan cierta similitud con silicatos de calcio hidratados naturales como la Tobermorita o Jennita. Sin embargo, la falta de homogeneidad en el gel C-S-H hace que se obtengan múltiples relaciones C/S que pueden ir desde 1.0 hasta 2.5. En el presente trabajo se han construido los modelos para ser evaluados por medio de dinámica molecular usando el software LAMMPS, con relaciones C/S de 1.1, 1.3, 1.5, 1.7 y 1.9 y relaciones W/S de 1.3, 1.5, 1.7, 1.9 y 2.1. Estos modelos fueron construidos teniendo en cuenta la inclusión y no inclusión de moléculas de agua en la lámina compleja conformada por silicios tetraédricos y calcio octaédricos. De igual manera, cada modelo se construyó teniendo en cuenta los parámetros de los campos de fuerza ClayFF y CSHFF, lo que permitió obtener un total de 100 modelos de gel C-S-H. Finalmente, para evaluar el efecto de inclusión de láminas de óxido de grafeno, se construyeron modelos de gel C-S-H con relación C/S de 1.7 y relaciones W/S iguales a las mencionadas, a los que se incluyeron láminas individuales para cada modelo con relaciones C/O de 2.0, 2.5, 3.0 y 3.5, para un total de 20 modelos de C-S-H/OG.

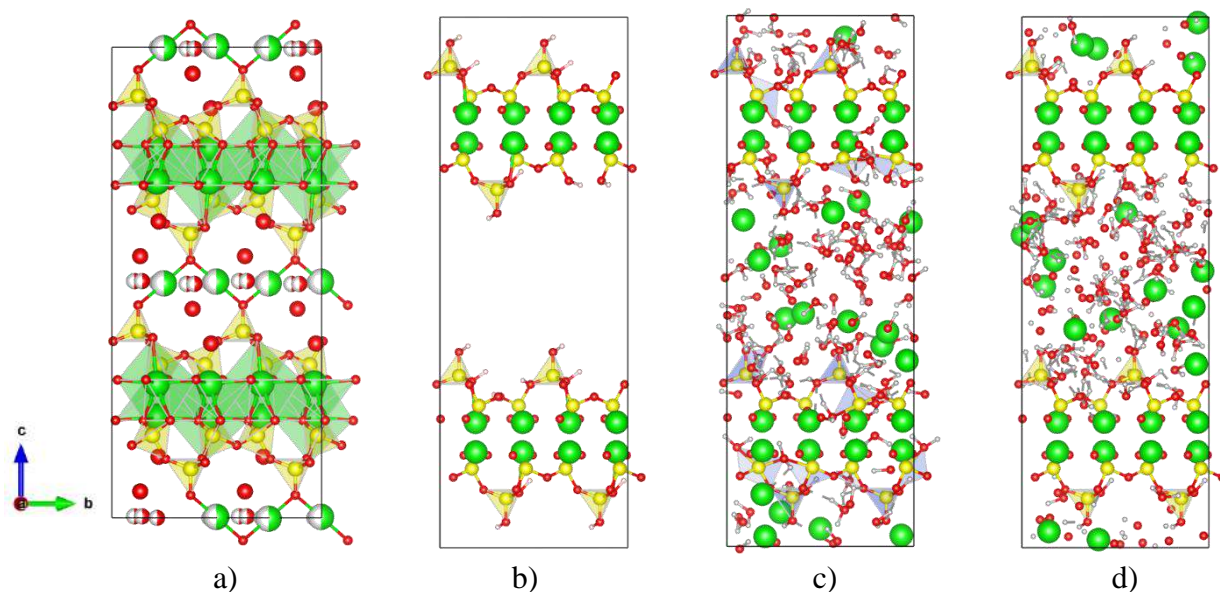
4.1 Construcción de modelos de gel C-S-H

Para realizar la construcción de los modelos del gel C-S-H se tomó la estructura cristalina de Tobermorita de 14 Å de Bonaccorsi (Bonaccorsi et al., 2005) (Figura 7-a), conformada por dos láminas complejas conformadas por cadenas tetraédricas de óxido de silicio y calcio octaédrico y una interlámina de iones de hidróxido de calcio y moléculas de agua. Debido a que el gel de C-S-H presenta una estructura amorfa y con una variabilidad química distinta al mineral cristalino, se consideraron factores estructurales como los defectos en las cadenas de silicio, reportados por estudios de RMN de ^{29}Si y DRX. Por esta razón se realizaron modificaciones estructurales a la

tobermorita teniendo en cuenta el grado de polimerización de las cadenas de silicio. Adicional a esto se consideraron las metodologías propuestas por Kovačević et al., 2016 y Richardson, 2008 en las que se tiene en cuenta la interstificación de iones hidróxido de calcio en la interlámina y con moléculas de agua.

Primero, a partir de la tobermorita de 14 Å se eliminaron todas las moléculas de agua de la interlámina posterior y se procedió a crear una supercelda 221. Seguidamente, se eliminaron cuatro átomos de silicio que coordinan directamente con la interlámina de la estructura que fueron identificados aleatoriamente. A su vez se equilibró el sistema agregando átomos de hidrógeno a los oxígenos que quedaron desapareados para convertirlos en grupos en hidroxilos. La estructura fue reorientada en el plano (001) con el fin de alinear las cadenas de óxido de silicio perpendicular

Figura 7. Proceso de construcción de los modelos de gel C-S-H a partir de la a) Tobermorita de 14 Å, b) gel C-S-H sin aguas ni hidróxido de calcio, c) gel C-S-H con moléculas de agua en la lámina compleja y d) gel C-S-H sin moléculas de agua en la lámina compleja.



al plano z , luego de ello se desplazó 10 \AA una de las láminas complejas en dirección z (Figura 7-b), y con ello se creó un espacio vacío interlaminar.

Una vez construidos los modelos, se identificaron los tipos de átomos que constituyen la estructura del gel de C-S-H, tales como: 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 asignar correctamente la identidad de los átomos se desarrolló un script en Python que renombra los tipos de átomos del archivo de topología con extensión *xyz* para los campos de fuerza ClayFF y CSHFF. Seguidamente, se usó el método de sesgo configuracional Monte Carlo para introducir los iones hidróxido de calcio y moléculas de agua y así establecer las distintas variedades de relaciones C/S y W/S para los modelos con y sin moléculas de agua en la interlámina (Figura 7-c y Figura 7-d), teniendo en cuenta la carga total del sistema.

Posterior al empaquetado de los iones y moléculas se usó la herramienta de TopoTools del software de visualización de dinámica molecular VMD (Humphrey et al., 1996), el cual permite generar un archivo de salida *.dat* (archivo de entrada a LAMMPS – Anexo A) al que se le anexan los parámetros de los campos de fuerza ClayFF y CSHFF.

De igual manera, cabe recalcar que el uso de estos campos de fuerza afecta en la cantidad de iones de calcio e hidroxilo que se incluyen en cada modelo, ya que como se mencionó anteriormente cada campo de fuerza CSHFF tiene cargas diferentes en comparación al campo de fuerza ClayFF. En la Tabla 6 se presenta la cantidad de iones que se incluyeron en cada sistema con distintas relaciones C/S.

Tabla 6. Número de iones Calcio e iones hidroxilo incluidos para cada uno de los modelos del gel C-S-H.

Relación C/S	Número de iones			
	ClayFF		CSHFF	
	Ca (Caw)	OH (Ohw)	Ca (Caw)	OH (Ohw)
1.1	18	73	18	15
1.3	26	104	26	34
1.5	36	142	36	58
1.7	45	176	44	77
1.9	54	210	54	101

Las moléculas de agua se agregaron con el fin de alcanzar las relaciones W/S que se presentan en la Tabla 7.

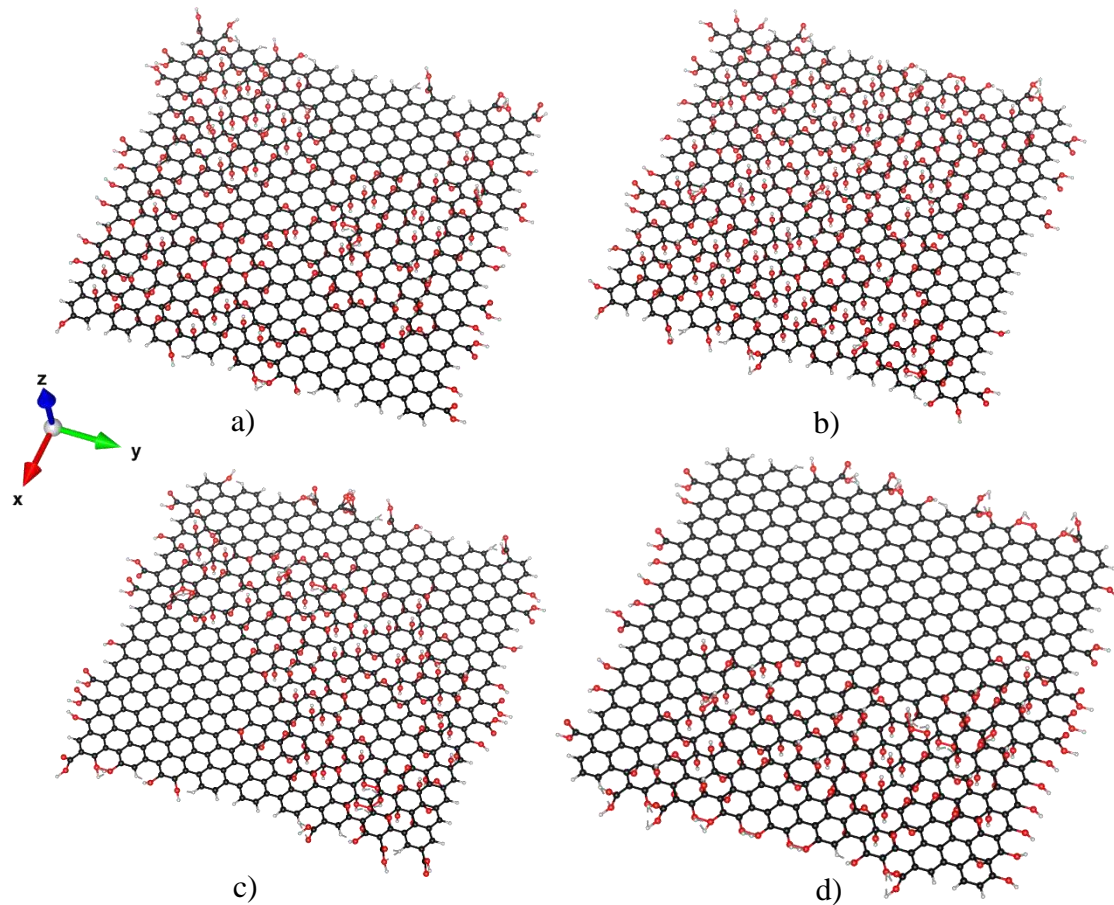
Tabla 7. Número de moléculas de agua que se agregaron para cada relación W/S.

Relación W/S	Número de moléculas de agua
1.3	59
1.5	68
1.7	77
1.9	86
2.1	95

4.2 Construcción de láminas de OG

Los modelos de óxido de grafeno (OG) fueron construidos a partir del algoritmo de Make-Graphitics (Sinclair & Coveney, 2019), el cual permite la construcción de láminas de grafeno y óxido de grafeno de diferentes tamaños y grados de oxidación haciendo uso de enfoques de aprendizaje automático (*Machine Learning*) para generar estructuras de óxido de grafeno basadas

Figura 8. Láminas de óxido de grafeno de $4 \times 4 \text{nm}^2$ con relaciones C/O a) 2.0, b) 2.5, c) 3.0 y d) 3.5.



en observaciones empíricas y teóricas en lugar de una generación aleatoria, lo que permite agregar grupos de ácidos carboxílicos e hidroxilo en los bordes y grupos epoxi e hidroxilo en la superficie de la lámina de grafeno (Siklitskaya et al., 2021).

Se construyeron láminas de óxido de grafeno con relaciones C/O iguales a 2.0, 2.5, 3.0 y 3.5, y tamaños de hoja de $4 \times 4 \text{ nm}^2$, como se observa en la Figura 8. De igual manera, en la Tabla 8 se presentan la información detallada de la cantidad de átomos de carbono, oxígeno, y grupos funcionales como hidroxilos, epóxidos y ácidos carboxílicos presentes en cada lámina de OG.

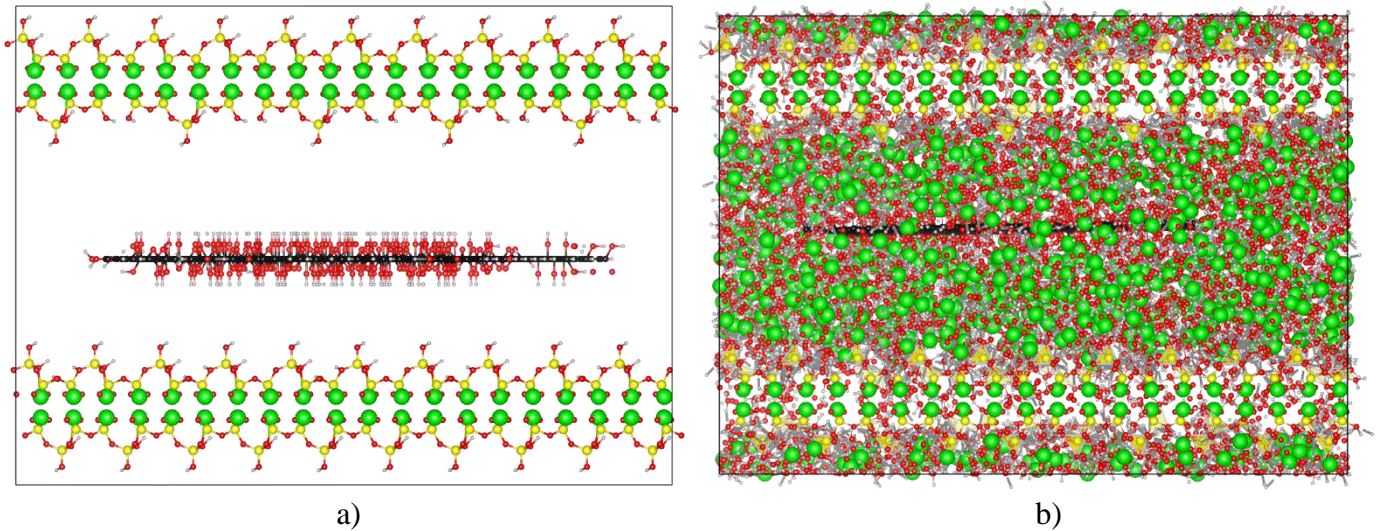
Tabla 8. Cantidad de átomos y grupos funcionales para cada lámina de OG.

C/O	Número de átomos y grupos funcionales				
	Carbonos	Oxígenos	Hidroxilos	Epóxidos	Ácidos carboxílicos
2.0	569	285	145	118	11
2.5	570	228	93	111	12
3.0	575	192	84	74	17
3.5	573	164	87	47	15

4.3 Construcción de modelos C-S-H + OG

La incorporación de las láminas de óxido de grafeno se hizo siguiendo las metodologías antes mencionadas para la construcción de modelos de gel C-S-H y OG. En este caso para la estructura del gel se hizo inicialmente una supercelda $4 \times 4 \times 1$ y un espacio interlaminar de 30 \AA en donde se situó la lámina de óxido de grafeno como se ilustra en la Figura 9-a, seguidamente se realizó la inclusión de las moléculas de agua y de los iones de hidróxido de calcio (Figura 9-b)

Figura 9. Modelos de C-S-H + OG a) antes y b) después de agregar las moléculas de agua e hidróxido de calcio.



4.3 Detalles de simulación

Para la preparación de los modelos, es decir, volver amorfo el sistema sin perder parte de la estructura inicial característica de las cadenas tipo dreikkertten modificadas, se implementó un recocido simulado (Simulated annealing) mediante técnicas de simulación por dinámica molecular empleando el software LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulato) (Thompson et al., 2022).

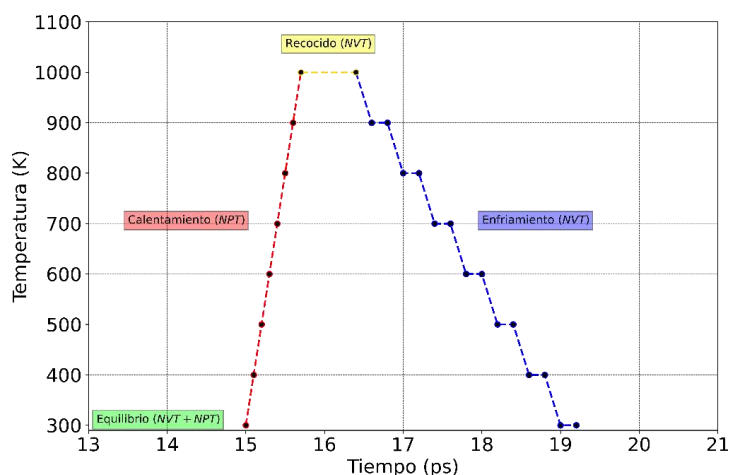
4.3.1 Campos de fuerza

El campo de fuerza ClayFF y CSHFF se emplearon para evaluar el comportamiento de los modelos de gel C-S-H a lo largo del recocido simulado y las interacciones de las especies acuosas con las superficies de óxido e hidróxido, y el comportamiento de las moléculas de agua con las especies iónicas en las capas intermedias de los modelos. De igual manera, con el fin de describir el comportamiento de las láminas de óxido de grafeno se implementó el campo de fuerza OPLS-AA.

4.3.2 Preparación del sistema usando recocido simulado

Las estructuras estudiadas fueron simuladas por medio de dinámica molecular usando pasos de tiempo de 0.5 fs, un cutoff de 10 Å y el método Particle-Particle-Particle-Mesh (PPPM) para la corrección de la energía de coulomb a largo alcance con una precisión de 1×10^{-4} . Primero, se realizó una etapa de minimización usando el método del gradiente conjugado con la cual se llevó la estructura a un mínimo local de la curva de energía potencial. Segundo, estas estructuras se sometieron a un corto proceso de equilibrio de 100 ps NVT usando el termostato Nose-Hoover a una temperatura de 300 K y 200 ps de NPT usando el baróstato Nose-Hoover para una presión de 1 atm. Tercero, se elevó la temperatura hasta alcanzar los 1000 K durante 7 ps usando un ensamble NPT. Cuarto, se mantuvo el sistema a esta temperatura por otros 7 ps bajo un ensamble NVT. Quinto, se enfrió gradualmente la temperatura en escalas de 100 K empleando un ensamble NVT durante 28 ps, y así finalizar la etapa de recocido simulado (Figura 10).

Figura 10. Proceso de recocido simulado.



Finalmente, el sistema se llevó a una etapa de equilibrio de 1.5 ns usando un ensamble NVT y 3.0 ns con NPT.

4.3.3 Cálculo de propiedades mecánicas

Con el fin de calcular los módulos de Bulk, Shear, Young y la relación de Poisson se realizaron deformaciones positivas y negativas a lo largo de las seis componentes del tensor de presión xx , yy , zz , xy , xz y yz usando ensambles NPT. A partir de estos valores se calcularon cada una de las componentes de tensor de elasticidad y se construyó la matriz de elasticidad asociada a un sistema cristalino triclínico, para posteriormente calcular cada una de las propiedades mecánicas mencionadas anteriormente.

4.3.4 Perfiles de deformación-esfuerzo

Los perfiles fueron calculados aplicando deformaciones constantes a lo largo de las direcciones x , y y z a cada uno de los modelos de gel C-S-H. Para cada deformación se realizó una simulación individual donde se deformaba la dirección deseada mientras que las otras dos direcciones se mantenían constantes en cero usando un ensamble NPT. Así mismo, se calcularon los cambios de la longitud de la caja de simulación durante la deformación y a su vez fueron calculadas las componentes del tensor de presión para relacionarlas con el esfuerzo al que es sometido cada modelo.

4.3.7 Implementación del método Alpha-Shape

El método aplicado se usó con el programa OVITO (Stukowski, 2009), permitiendo calcular una malla de la superficie y asociarla a los poros de cada modelo de gel C-S-H. A partir de esto se calcularon las regiones vacías del sistema teniendo en cuenta el tamaño de la esfera de prueba y nivel de suavizado de la superficie. Luego, se computaron los datos del volumen, área superficial y área superficial específica para los poros de cada uno de los modelos de gel C-S-H.

5. Análisis de resultados

El gel C-S-H es un material altamente complejo debido a su poca homogeneidad y alto rango de relaciones C/S que se forman a lo largo del proceso de hidratación. Asimismo, su complejidad se ve incrementada debido a su alta porosidad que depende directamente de su contenido de agua.

A continuación, se presentan los resultados obtenidos para la validación y evaluación de modelos de gel C-S-H por medio de dinámica molecular usando los campos de fuerza ClayFF y CSHFF con relaciones C/S 1.1, 1.3, 1.5, 1.7 y 1.9, y W/S 1.3, 1.5, 1.7, 1.9 y 2.1. Estos se harán teniendo en cuenta consideraciones estructurales como lo es la existencia y no existencia de moléculas de agua en las capas complejas del material, y el efecto de la inclusión de óxido de grafeno en la interlámina de gel. Para abreviar las consideraciones anteriores se le llamarán como se muestra en la siguiente Tabla 9.

Tabla 9. Abreviación para los modelos de gel C-S-H evaluados.

Modelo	Abreviación
ClayFF con moléculas de agua en la interlámina	Modelo I
ClayFF sin moléculas de agua en la interlámina	Modelo II
CSHFF con moléculas de agua en la interlámina	Modelo III
CSHFF sin moléculas de agua en la interlámina	Modelo IV
ClayFF con moléculas de agua en la interlámina y OG	Modelo V

5.1 Recocido simulado

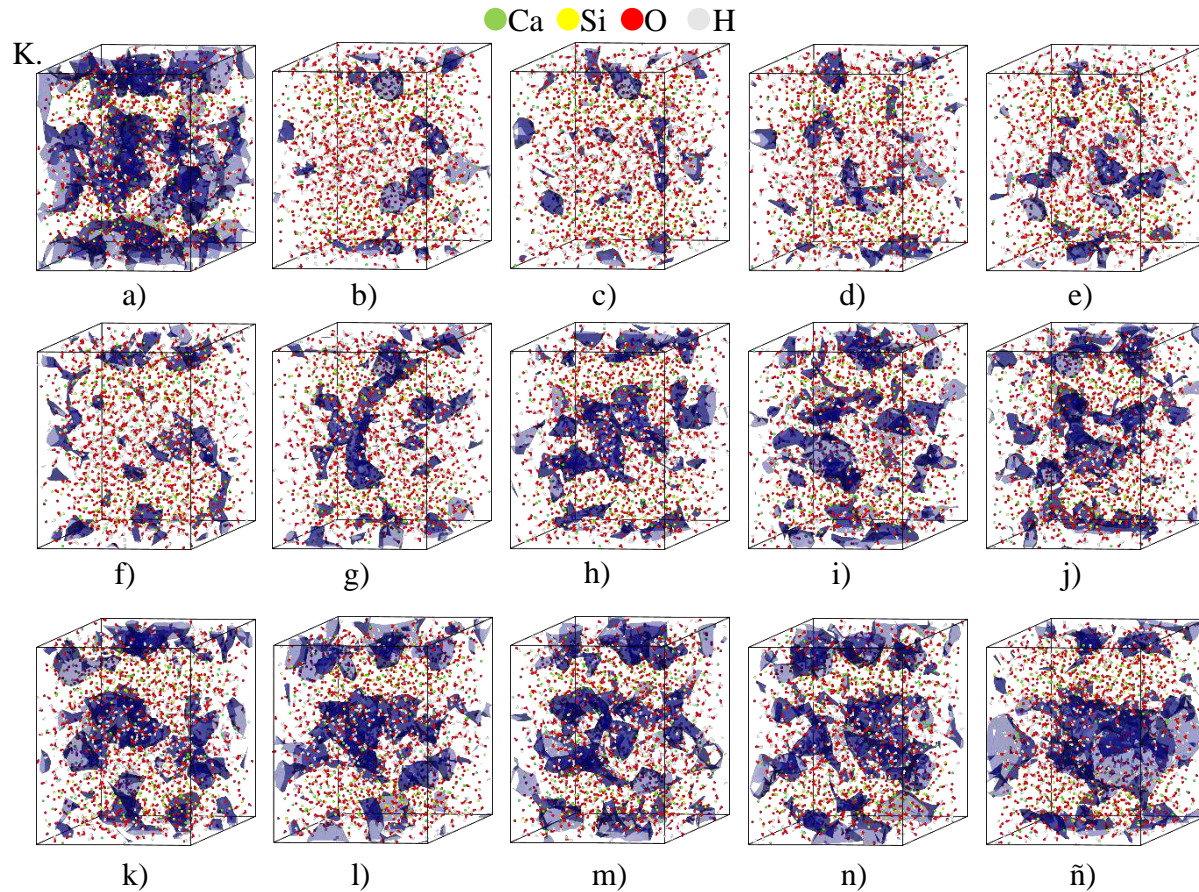
Dado que el gel C-S-H carece de resolución estructural, es necesario utilizar estructuras similares de silicato de calcio hidratado, como lo es la tobermorita de 14 Å, y modificarla según los parámetros experimentales para así crear modelos que se puedan usar en simulación por

dinámica molecular. Sin embargo, para estos casos la estructura resultante está alejada de la estructura deseada y por lo cual se necesita realizar un proceso de recocido simulado con el fin de reorganizar la estructura sin perder completamente su estructura original. Este proceso conllevó a la optimización estructural de las láminas complejas de silicios tetraédrico y calcios octaédricos, al igual que la formación de poros interlaminares de agua e hidróxido de calcio.

En la Figura 11 se muestra la evolución estructural del modelo de gel C-S-H al ser sometido a un proceso de recocido simulado que involucra una etapa de calentamiento de 300 K a 1000 K, una etapa de recocido a 1000 K y una etapa de enfriamiento de 1000 K a 300K. Observando el cambio estructural en la interlámina y la disminución del tamaño del poro para la primera etapa de 300 K a 400 K, posterior a esto se observa el aumento en la formación de huecos interlaminares hasta llegar a 1000 K. Durante el proceso de enfriamiento escalonado los átomos se acomodan volviendo a una posición más estable y originando la formación de una lámina compleja más estable de calcios octaédricos y silicios tetraédricos, al igual que un poro interlaminar más compacto.

Asimismo, cabe señalar que la formación de poros está asociada a las regiones de la estructura donde las moléculas de agua e hidróxido de calcio son más abundantes. Como es el caso de la interlaminar. En el caso de láminas complejas, el proceso de recocido proporciona un mejor empaquetamiento y evita la formación de huecos estructurales.

Figura 11. Modelo I de gel C-S-H a lo largo del proceso de recocido simulado para cada temperatura del calentamiento a) 300 K, b) 400 K, c) 500 K, d) 600 K, e) 700 K, f) 800 K, g) 900 K, h) 1000 K y enfriamiento i) 900 K, j) 800 K, k) 700 K, l) 600 K, m) 500 K, n) 400 K y ñ) 300 K.

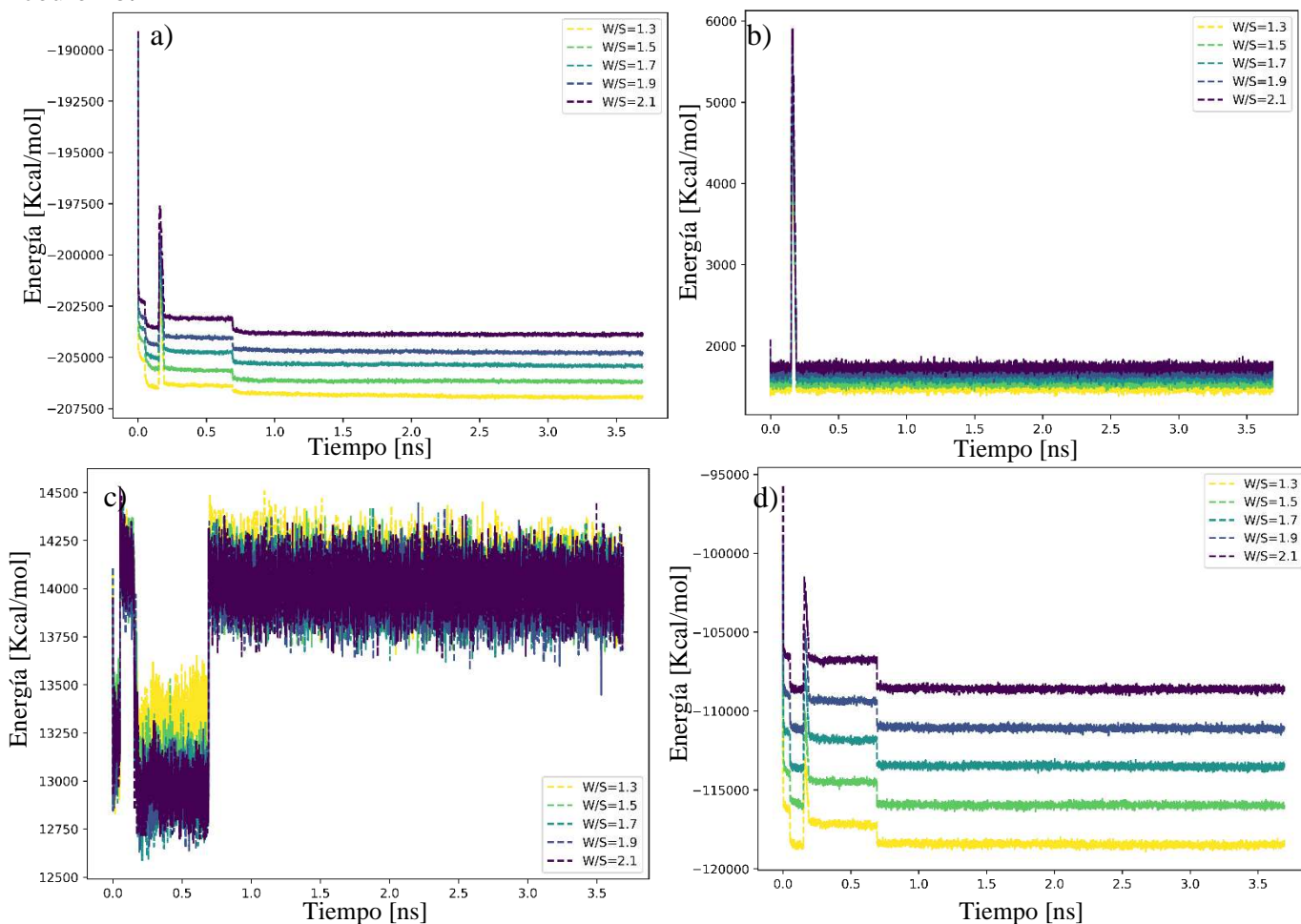


5.1.1 Evolución del sistema

Con el fin de validar la estabilidad de los modelos simulados en la Figura 12 se muestran los cambios de la energía potencial, cinética, van der Waals y coulomb durante el tiempo de simulación para todas las estructuras del modelo I con relación C/S de 1.1. Observando que los cambios abruptos en el primer nanosegundo para cada uno de los perfiles están asociados al proceso de recocido simulado. Para el caso de la energía potencial, cinética y coulomb se observa que cada una de las curvas que las conforman aumentan a medida que el sistema es más grande o

tiene mayor cantidad de moléculas de agua, mientras que para la energía de van der Waals fluctúa de manera muy similar para cada curva.

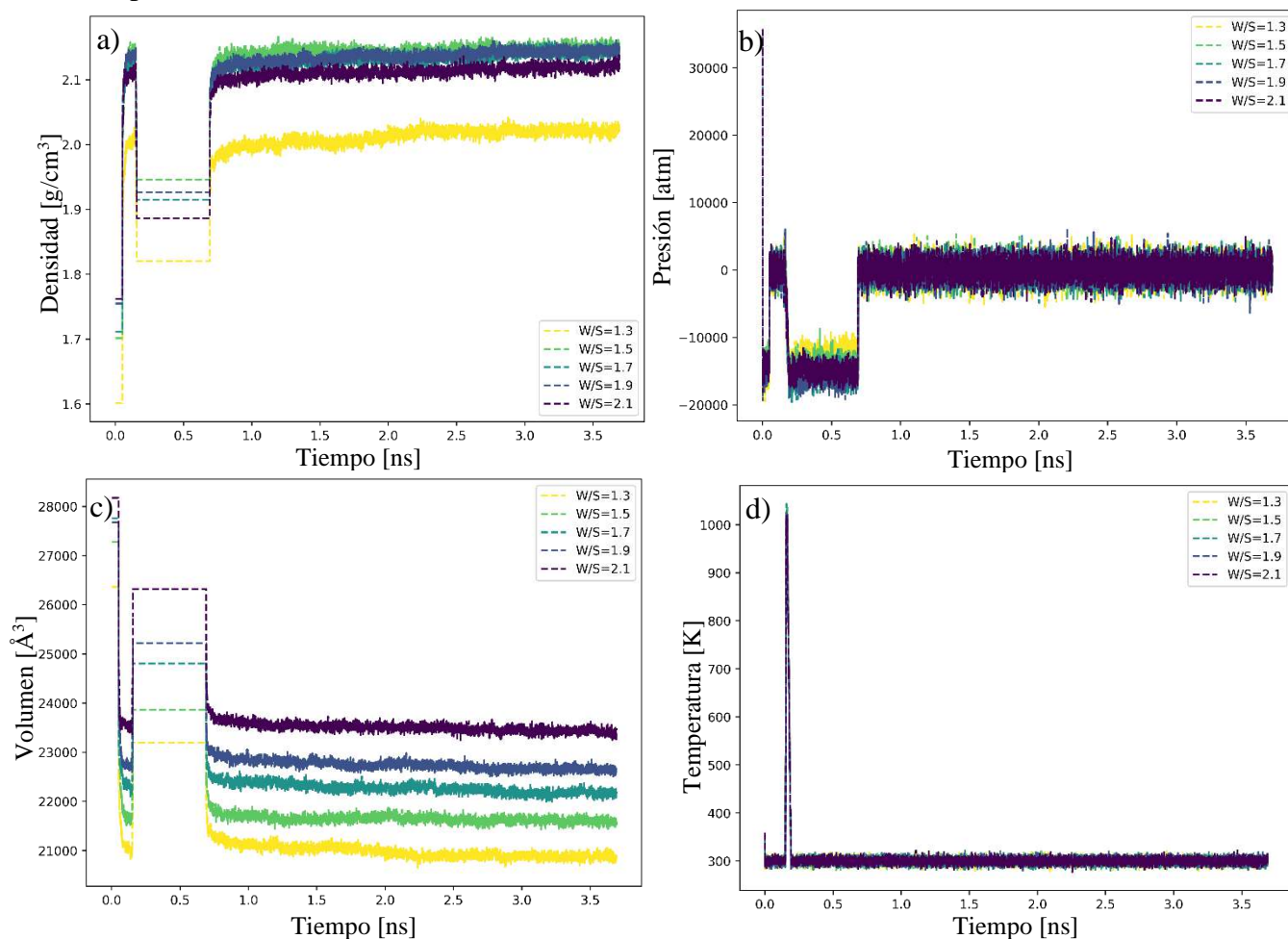
Figura 12. Evolución temporal de los perfiles de energía a) potencial, b) cinética, c) Van de Waals y d) coulomb.



Los cambios de densidad, presión, volumen y temperatura (Figura 13) durante la primera etapa de simulación también están asociados al tipo de ensamble y al cambio de temperatura, con respecto a la densidad esta se estabiliza en los últimos nanosegundos y su valor varía desde 2.0 g/cm^3 a 2.2 g/cm^3 , para la presión se estabiliza alrededor del valor fijado (1 atm) en el baróstato Nose-Hoover, el volumen del mismo modo se estabiliza y varía proporcional al tamaño del sistema, al igual sus

valores rondan alrededor de 20000 \AA^3 a 24000 \AA^3 , y con respecto a la temperatura se estabiliza alrededor del valor fijado por el termostato Nose-Hoover de 300 K .

Figura 13. Evolución temporal de los perfiles de a) densidad, b) presión, c) volumen y d) temperatura.



En la Tabla 10 se muestran los valores de densidad obtenidos para cada uno de los cuatro modelos, estos valores rondan entre $1.9\text{-}1.92 \text{ g/cm}^3$, $1.50\text{-}1.85 \text{ g/cm}^3$, $2.01\text{-}2.18 \text{ g/cm}^3$ y $2.02\text{-}2.19 \text{ g/cm}^3$ respectivamente.

Tabla 10. Densidades obtenidas para cada uno de los modelos de gel C-S-H.

		Relación W/S									
		Modelo I					Modelo II				
		1.3	1.5	1.7	1.9	2.1	1.3	1.5	1.7	1.9	2.1
Relación C/S	1.1	1.88	1.80	1.83	1.64	1.81	1.80	1.80	1.70	1.73	1.63
	1.3	1.72	1.64	1.66	1.50	1.51	1.80	1.73	1.64	1.71	1.75
	1.5	1.63	1.63	1.54	1.75	1.49	1.74	1.73	1.71	1.81	1.60
	1.7	1.82	1.61	1.62	1.74	1.57	1.84	1.64	1.69	1.52	1.50
	1.9	1.92	1.65	1.53	1.66	1.52	1.60	1.56	1.69	1.73	1.85
Relación C/S	Modelo III					Modelo IV					
	1.1	2.16	2.15	2.14	2.15	2.11	2.14	2.15	2.14	2.15	2.15
	1.3	2.16	2.14	2.14	2.08	2.08	2.19	2.15	2.14	2.12	2.08
	1.5	2.18	2.15	2.09	2.08	2.02	2.15	2.14	2.12	2.05	2.06
	1.7	2.07	2.10	2.05	2.02	2.01	2.13	2.07	2.05	2.07	2.02
1.9	2.07	2.02	2.04	2.03	2.02	2.07	2.02	2.02	2.03	2.02	

Con el fin de obtener un valor promedio para cada relación W/S, se realizó un ajuste empírico para cada uno de los valores de las relaciones C/S con los valores de peso obtenidos del histograma de la **Figura 1**. Esto permite asociar cada uno de los modelos C/S con un valor real, ya que como se menciono anteriormente, el cemento hidratado está compuesto por multiples relaciones C/S. En la

Figura 14. Densidad promedio para cada una de las relaciones W/S de los modelos con los campos de fuerza ClayFF (Modelos I y II) y CSHFF (Modelos III y IV).

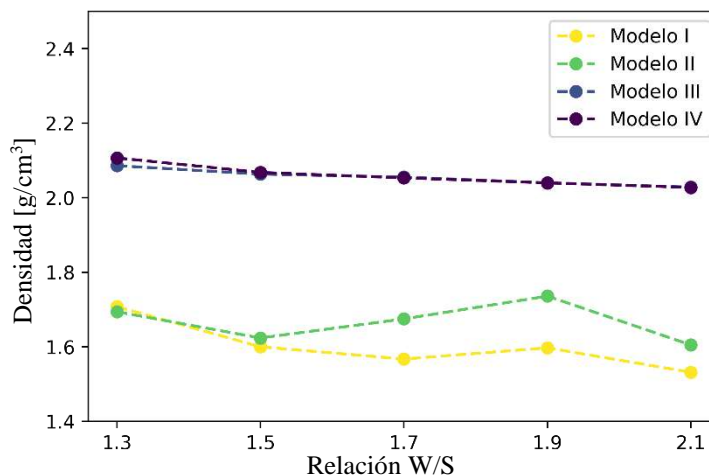


Figura 14 se observan los resultados promedio, permitiendo evidenciar que al aumentar la cantidad de moléculas de agua en el modelo, la densidad disminuye. Al igual, se evidencia que para los modelos simulados con el campo de fuerza ClayFF la densidad es menor en comparación con los simulados con el CSHFF. Se observa que los modelos II y IV que no presentan moléculas de agua en la interlámina compleja presentan pequeñas variaciones con respecto a los modelos I y III. Experimentalmente se sabe que el valor de la densidad del cemento seco es cercana a 2.85 g/cm^3 , mientras que para el cemento hidratado ronda alrededor de 2.604 g/cm^3 , donde este último incluye todos los tipos de agua. Sin embargo, la densidad “bulk” del gel C-S-H varía entre $1.6\text{-}2.1 \text{ g/cm}^3$ (Hou, 2020).

5.1.2 Estructura molecular del gel C-S-H

Un modelo de gel C-S-H razonable no solo debe ser consistente con los resultados experimentales, sino que también debe suponer que la estructura local de los átomos en el modelo molecular obedece a principios físicos y químicos fundamentales. A continuación, se mostrará un análisis más detallado de la conectividad de cada uno de los modelos involucrando perfiles de distribución radial (RDF), angular (ADF) y perfiles de densidad de masas a lo largo del eje z .

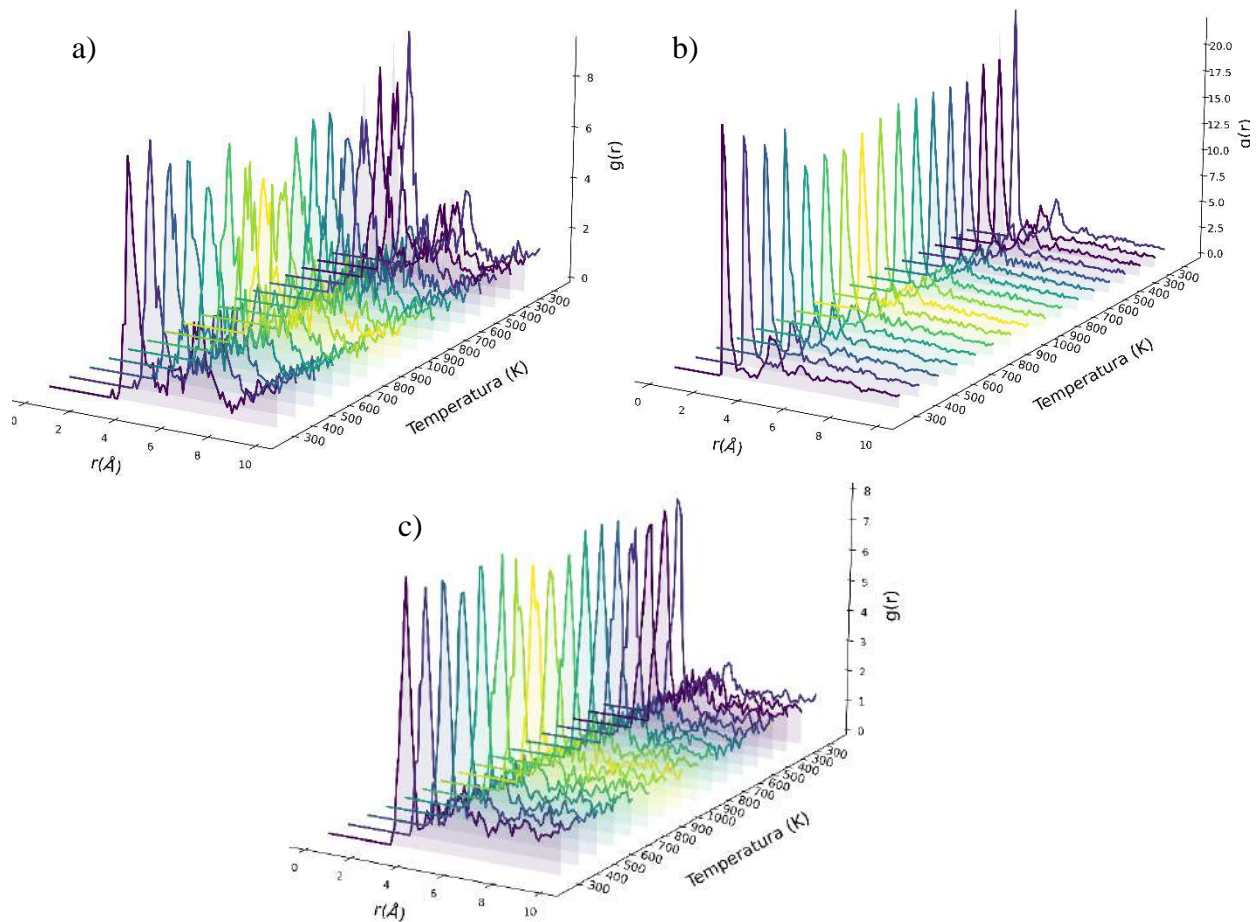
5.1.2.1 Estructura local de átomos de Ca

Con el fin de evaluar la distancia promedio de los átomos de Ca-Ca, Ca-Obos y Ca-Si durante el proceso de recocido simulado se presentan los RDF de la Figura 15 para cada una de las temperaturas del recocido simulado. Estos perfiles corresponden al modelo I con relación C/S 1.1 y W/S 1.3. En la Figura 15-a se observan dos picos que están asociados a los valores de mayor probabilidad de las interacciones Ca-Ca obteniendo valores de $3.68 \pm 0.09 \text{ \AA}$ y $5.71 \pm 1.08 \text{ \AA}$. La discrepancia en la distancia de estos valores se debe principalmente a los diferentes entornos

locales de los átomos de calcio ocasionados por la eliminación de silicatos tetraédricos y a la distancia a la cuales se encuentra, experimentalmente se observa que para la tobermorita de 14 Å la longitud de enlace es de 6.53 ± 0.01 Å para los calcios más cercanos y de 8.82 ± 0.08 Å para los calcios más lejanos (Bonaccorsi et al., 2005). De igual manera, se evidencia que la intensidad de estos picos disminuye al aumentar la temperatura en el proceso de recocido simulado, pero se mantienen a lo largo del proceso, lo que permite determinar que las iteraciones Ca-Ca no se ven fuertemente afectadas y se conserva parte de la memoria estructural inicial. Para el caso de las interacciones Ca-Obo (Figura 15-b) los perfiles muestran dos picos de máxima probabilidad a 2.28 ± 0.01 Å y 4.47 ± 0.10 Å, en el caso de la tobermorita se obtienen valores de 2.43 ± 0.09 Å y 4.46 ± 0.11 Å que corresponden a las interacciones entre un calcio octaédrico y uno de los oxígenos que lo coordinan, y un calcio octaédrico y un oxígeno de otra esfera de coordinación consecutiva. Para las interacciones Ca-Si (Figura 15-c) se observan picos en 3.47 ± 0.07 Å y un pequeño aumento de la distribución de probabilidad después de esta distancia, pero este aumento está ligado directamente a la eliminación aleatoria de los átomos de silicio, para el caso de la tobermorita se obtienen dos interacciones en 3.67 ± 0.03 Å y a 8.21 ± 0.86 Å.

Considerando lo anterior, se verifica que el recocido simulado no destruye el entorno local de los átomos de calcio octaédricos, por el contrario, solo se ve acompañado de una reorganización y una disminución de la intensidad de los picos de densidad de probabilidad a alta temperatura, lo que puede explicarse como la pérdida de cristalinidad durante un proceso de calentamiento, pero a su vez esto es compensado con el proceso de enfriamiento, donde los átomos vuelven a una posición de equilibrio.

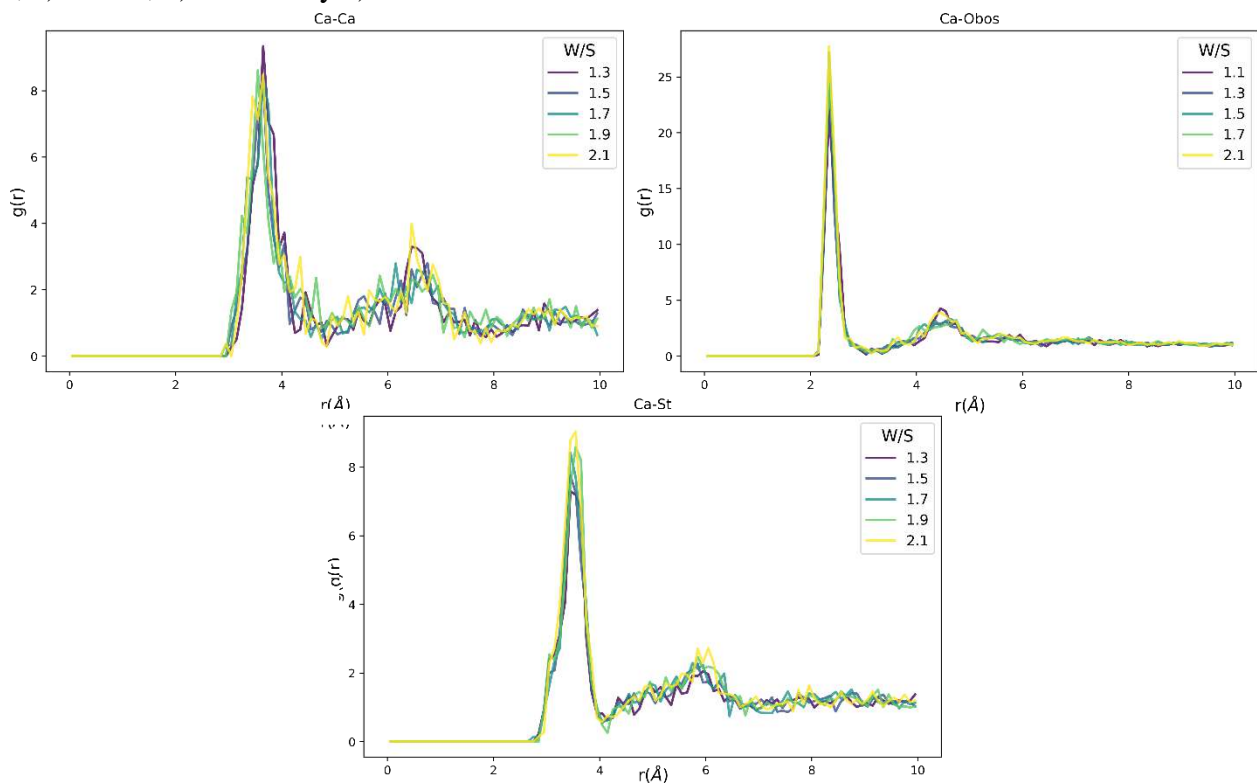
Figura 15. Perfiles de distribución radial para cada una de las temperaturas del recocido simulado para la relación C/S 1.1 y W/S 1.3, a) Ca-Ca, b) Ca-Obos y c) Ca-Si usando el modelo I.



Ahora bien, con el fin de determinar el efecto de la cantidad de moléculas de agua sobre la estructura local de los átomos de calcio se calcularon los RDF para las mismas interacciones anteriormente mencionados. En la Figura 16-a se muestran los perfiles para las distintas relaciones W/S de las interacciones Ca-Ca, observando dos picos en común, uno en $3.56 \pm 0.03 \text{ \AA}$ y en $5.71 \pm 0.83 \text{ \AA}$, para el caso de la Figura 16-b se muestran las interacciones Ca-Obos mostrando de igual manera dos picos en $2.28 \pm 0.00 \text{ \AA}$ y en $4.49 \pm 0.11 \text{ \AA}$, y en la Figura 16-c se muestra interacciones Ca-Si mostrando un pico en $3.42 \pm 0.05 \text{ \AA}$. Los resultados muestran que las curvas que componen

cada uno de los perfiles son muy similares entre sí, por lo que se demuestra que la cantidad de moléculas de agua no afecta significativamente el ordenamiento de los átomos de la lámina compleja. De manera similar para el resto de los modelos se observan los mismos comportamientos y picos para cada uno de los perfiles. Corroborando que el efecto de la concentración de las moléculas de agua no es importante sobre el ambiente local de los átomos de Ca.

Figura 16. Perfiles de distribución radial para todas las relaciones W/S y C/S 1.1 para el modelo I, a) Ca-Ca, b) Ca-Obos y c) Ca-Si.

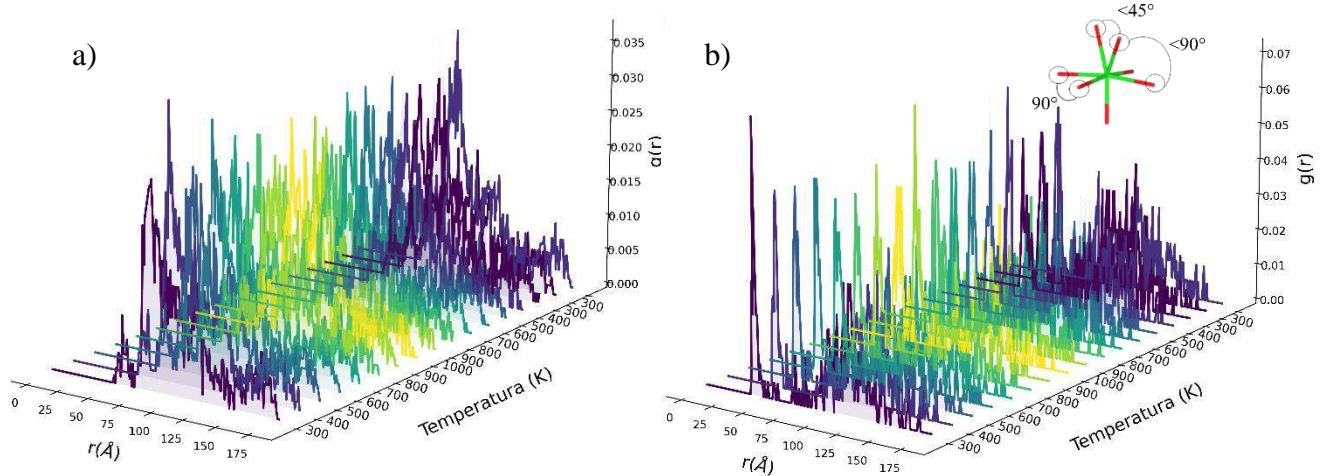


Por otro lado, en la Figura 17 se muestran los perfiles de distribución angular (ADF) para cada una de las temperaturas de recocido simulado. Estas se calcularon con el fin de corroborar el ángulo más probable para las interacciones Obos-Ca-Obos y Ob-Ca-Ob, y verificar el ambiente de coordinación octaédrico de estos átomos. Para la Figura 17-a se observa un pico a $81.51 \pm 2.31^\circ$ y

para la Figura 17-b en $41.23 \pm 0.73^\circ$, que corresponden a los ángulos que forma el calcio con los átomos de oxígeno que coordinan directamente con él, para el caso de la tobermorita se obtienen valores de $78.48 \pm 2.66^\circ$ y $32.23 \pm 5.66^\circ$, cabe resaltar que estos valores son asociados a un octaedro capado, al igual que son asociados al ambiente local de los átomos de calcio acompañado por la remoción inicial de los átomos de silicio, lo que provoca huecos estructurales que permiten la deformación del octaedro.

Asimismo, el recocido simulado no afecta significativamente los perfiles de distribución angular,

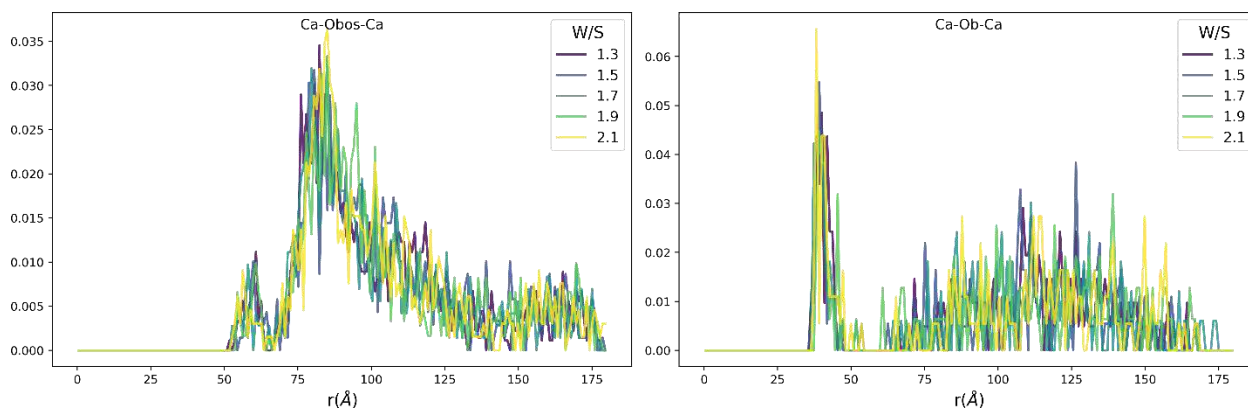
Figura 17. Perfiles de distribución angular para cada una de las temperaturas del recocido simulado para la relación C/S 1.1 y W/S 1.3 del modelo I, a) Obos-Ca-Obos, b) Ob-Ca-Ob.



se observa que a medida que aumenta la temperatura, el pico de mayor intensidad disminuye levemente en su intensidad y cuando se enfría vuelve a aumentar.

Figura 18. Perfiles de distribución angular para todas las relaciones W/S y C/S 1.1 del modelo I.

a) Ca-Obos-Ca, b) Ca-Ob-Ca.



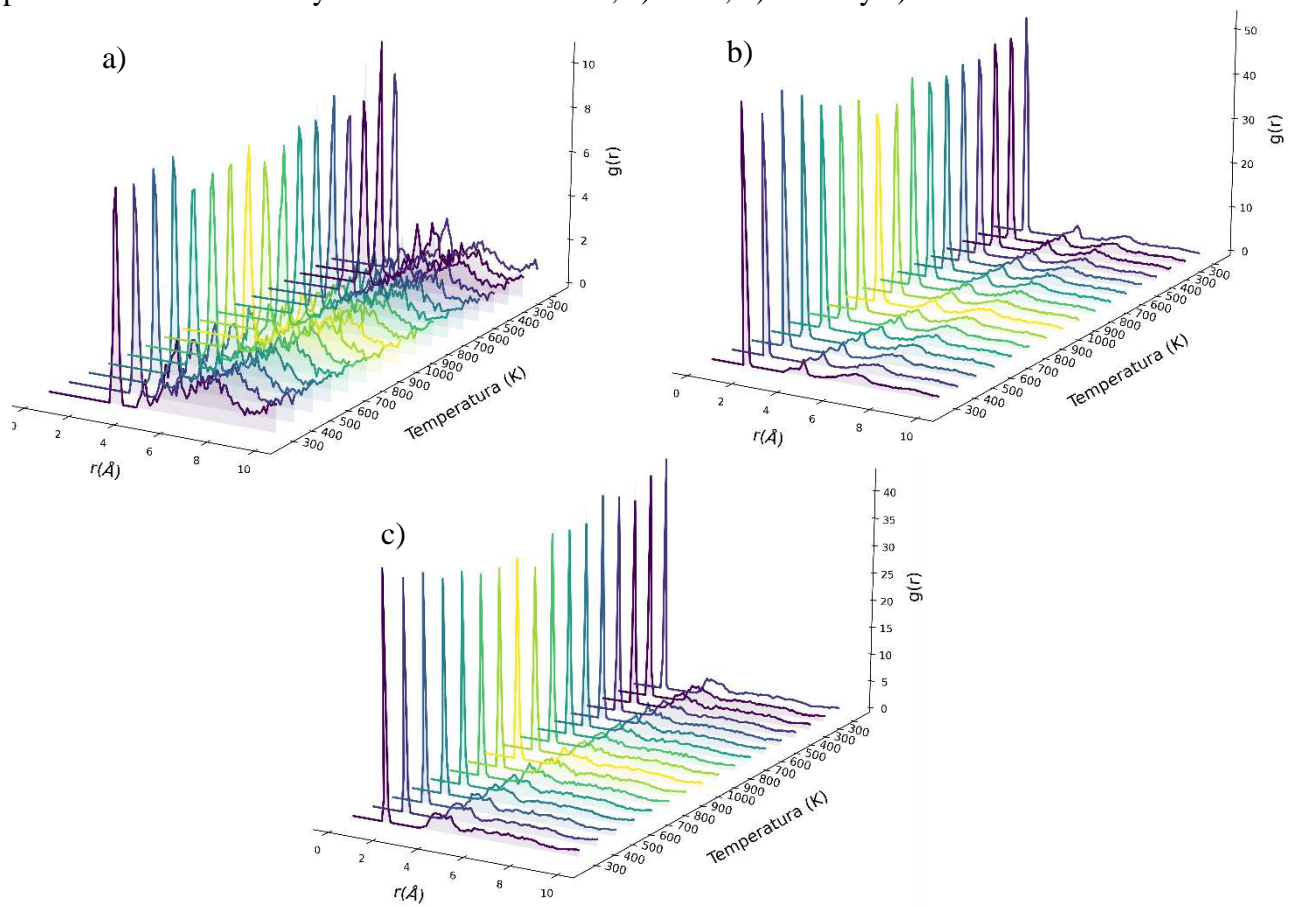
Por otro lado, en la Figura 18 se muestran los ADF para el modelo I con relación C/S 1.1 y todas las relaciones de agua, observando nuevamente la similitud en la posición de los picos con mayor intensidad con valores promedios de $81.08 \pm 2.37^\circ$ para el ángulo de Ca-Obos-Ca y de $39.24 \pm 0.92^\circ$ para el ángulo de Ca-Ob-Ca. De manera similar en el anexo se observa, para las otras relaciones C/S y los modelos II, III y IV, los mismos comportamientos para cada uno de los perfiles. Corroborando que el efecto de la concentración de las moléculas de agua no es importante sobre el ambiente local de los átomos de Ca.

5.1.2.2 Estructura local de átomos de Si

Para este caso se evaluó la distancia promedio de los átomos de Si-Si, Si-Obos y Si-Ob durante el proceso de recocido simulado por medio de los RDF (Figura 19) para cada una de las temperaturas del recocido simulado. Estos perfiles corresponden a la relación C/S 1.1 y W/S 1.3 del modelo I. En la Figura 19-a se observan dos picos que están asociados a los valores de mayor probabilidad de las interacciones Si-Si con valores de $1.49 \pm 0.02 \text{ \AA}$ y $4.10 \pm 0.04 \text{ \AA}$, para la tobermorita se tienen valores de $3.03 \pm 0.04 \text{ \AA}$. En la Figura 19-b hay dos picos para las

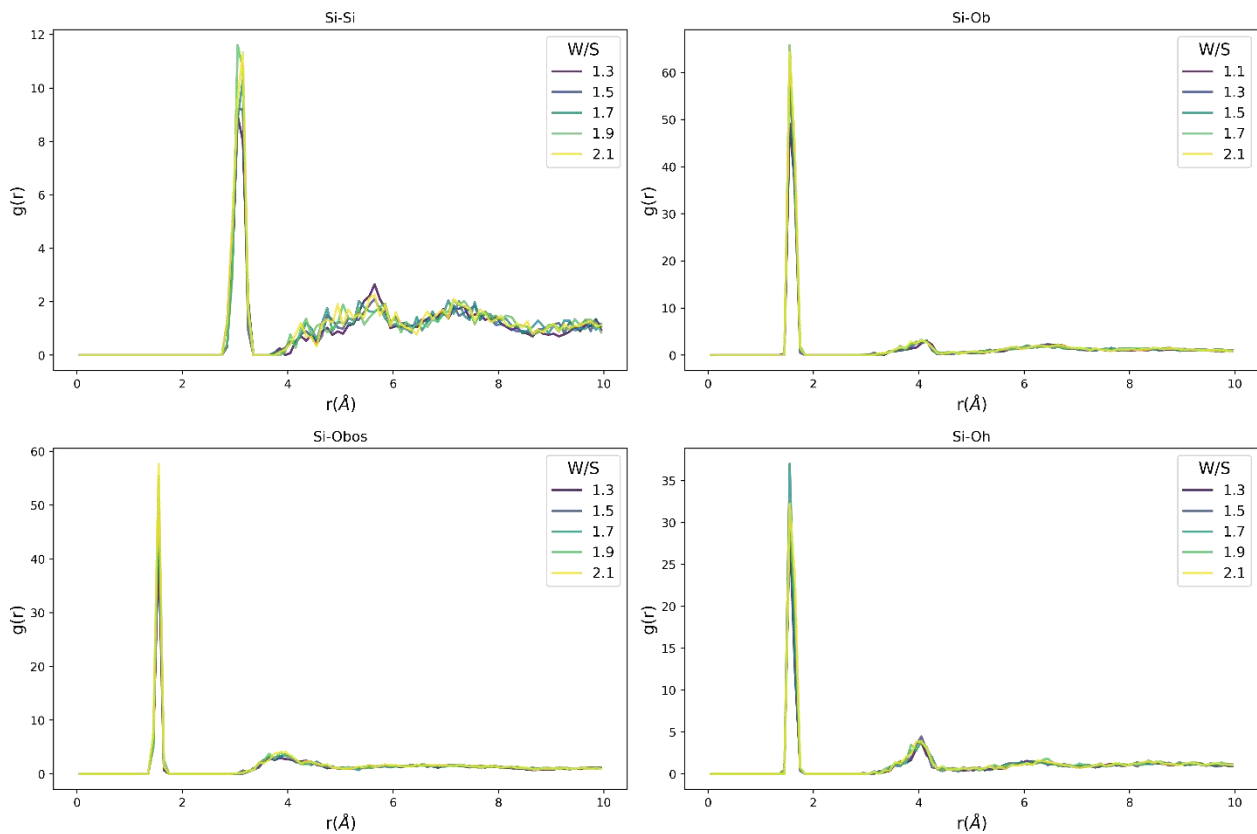
interacciones Si-Ob obteniendo valores de $1.50 \pm 0.02 \text{ \AA}$ y $4.10 \pm 0.04 \text{ \AA}$, para la tobermorita se tiene $1.63 \pm 0.02 \text{ \AA}$ y $4.06 \pm 0.08 \text{ \AA}$ y en la Figura 19-c se evidencian los picos que están asociados a los valores de mayor probabilidad Si-Obos obteniendo valores de $1.49 \pm 0.01 \text{ \AA}$ y 3.76 ± 0.10 . Las diferencias entre cada uno de estos valores y los valores del mineral análogo de la tobermorita están asociadas a la eliminación aleatoria de los silicios en este mineral. De igual manera, el proceso de recocido simulado no afecta el ambiente local de los átomos de silicio, ya que las interacciones permanecen a lo largo del proceso.

Figura 19. Perfiles de distribución radial para cada una de las temperaturas del recocido simulado para la relación C/S 1.1 y W/S 1.3 del modelo I, a) Si-Si, b) Si-Ob y c) Si-Obos.



En la Figura 20 se presentan los RDF de forma más específica para la relación CS/ 1.1 y todas las relaciones de agua del modelo I. Al igual que en los RDF anteriores, se observan los mismos picos característicos en cada uno de los perfiles de Si-Si, Si-Ob, Si-Obos y Si-Oh. De igual manera, los perfiles de RDF para las relaciones de los modelos faltantes, ponen en evidencia que la presencia de moléculas de agua no afecta significativamente el ambiente local de los átomos de silicio.

Figura 20. Perfiles de distribución radial para todas las relaciones W/S y C/S 1.1 del modelo I. a) Si-Si, b) Si-Ob, c) Si-Obos y d) Si-Oh.

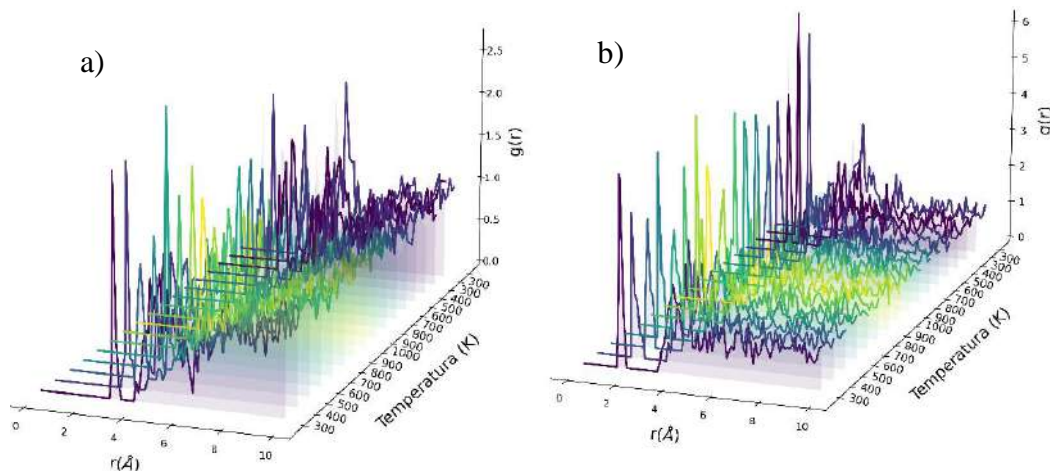


5.1.2.3 Estructura local de átomos en la interlamina

Para determinar y analizar la influencia de los iones de hidróxido de calcio y las moléculas de agua en la capa interlaminar del gel C-S-H, se analizaron los perfiles de distribución radial para los átomos de CaW-Ohw y CaW-Ow, que corresponden a los átomos de iones de calcio, oxígeno del

ion hidroxilo y el oxígeno de la molécula de agua. En la Figura 21-a se presentan los RDF para las diferentes temperaturas del recocido, observando que para este caso los perfiles de CaW-Ohw muestran dos picos de máxima intensidad en $2.97 \pm 0.04 \text{ \AA}$ y $4.95 \pm 0.12 \text{ \AA}$. De igual manera en la Figura 21-b se observan para la interacción entre el CaW-Ow dos picos de máxima intensidad en $1.55 \pm 0.04 \text{ \AA}$ y 3.91 ± 0.28 asociados a la interacción entre el calcio y el oxígeno de la molécula de agua, el segundo pico corresponde a la misma interacción, pero entre un calcio y una molécula de agua más lejana.

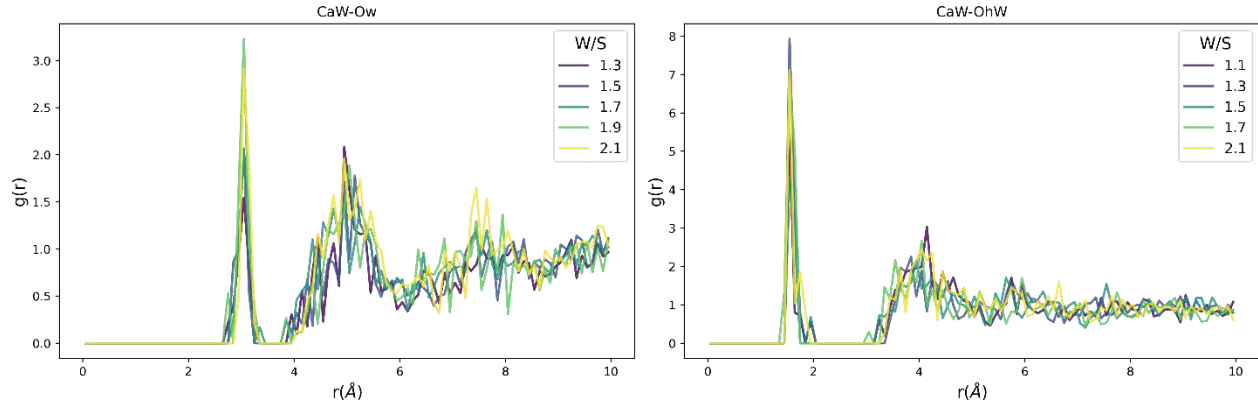
Figura 21. Perfiles de distribución radial para cada una de las temperaturas del recocido simulado para la relación C/S 1.1 y W/S 1.3 del modelo I, a) Caw-Ohw y b) Caw-Ow.



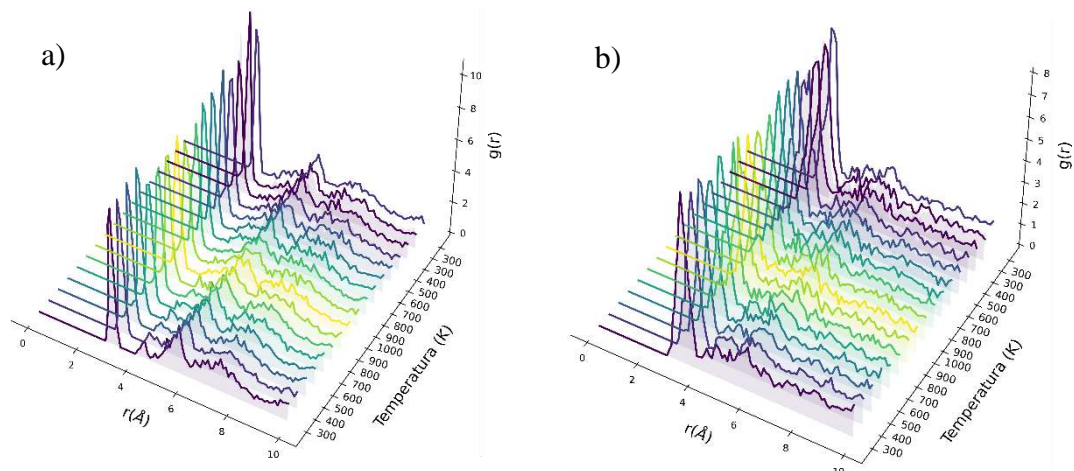
Del mismo modo, en la Figura 22 se presentan los perfiles RDF para las mismas interacciones, pero en este caso para las distintas relaciones de W/S. Se puede observar que los picos anteriormente mencionados se repiten para cada uno de los tipos de iteraciones. Lo que permite demostrar que el ambiente local de los átomos de calcio en la interlámina no se ven afectados por la cantidad de moléculas de agua. Este mismo comportamiento se observa para los modelos II, III y IV.

Figura 22. Perfiles de distribución radial para todas las relaciones W/S y C/S 1.1 para el modelo

I, a) CaW-Ohw y b) CaW-Ow.

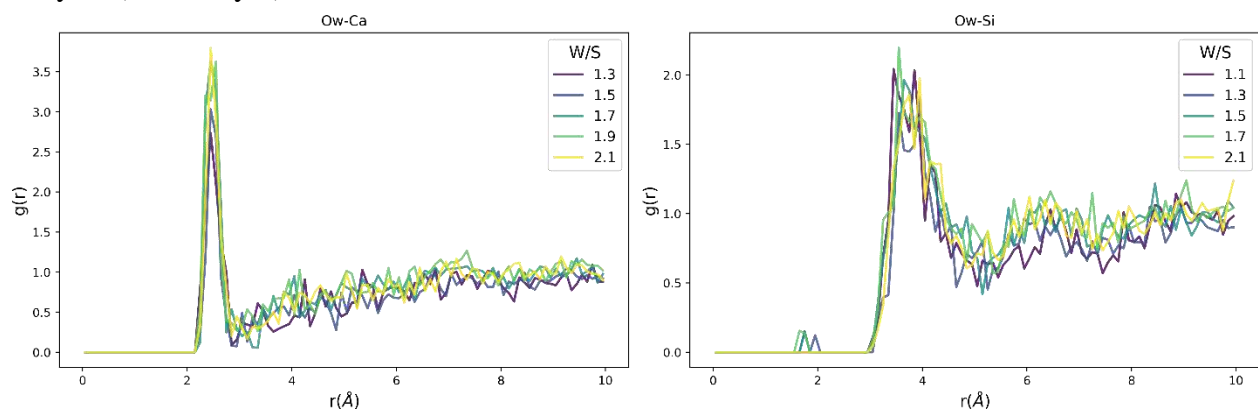


En la Figura 23 se presentan los RDF para los átomos de Ow-Si y Ow-Ca con el fin de analizar el ambiente local de los átomos de oxígeno de agua observando que para este caso los perfiles Ow-Si se muestran un pico de máxima intensidad en $3.58 \pm 0.02 \text{ \AA}$ que está asociado a la distancia de la interacción entre el oxígeno de agua y los átomos de silicio de la lámina compleja. En este perfil también se observan unos picos de menor intensidad que están asociadas a la distancia de interacción entre las aguas y el resto de los átomos de silicio que se ordenan en la lámina.

Figura 23. Perfiles de distribución radial para cada una de las temperaturas del recocido simulado para la relación C/S 1.1 y W/S 1.3 del modelo I, a) Ow-Si y b) Ow-Ca.

Para el caso del Ow-Ca se observa un pico de máxima intensidad en $1.59 \pm 0.01 \text{ \AA}$ que está asociado a la interacción entre el agua y los átomos de calcio octaédrico. Finalmente, para evaluar las mismas interacciones, en la Figura 24 se observan los RDF para las distintas relaciones de agua. Al igual que en los RDF anteriores la posición de los picos no se ve alterada significativamente.

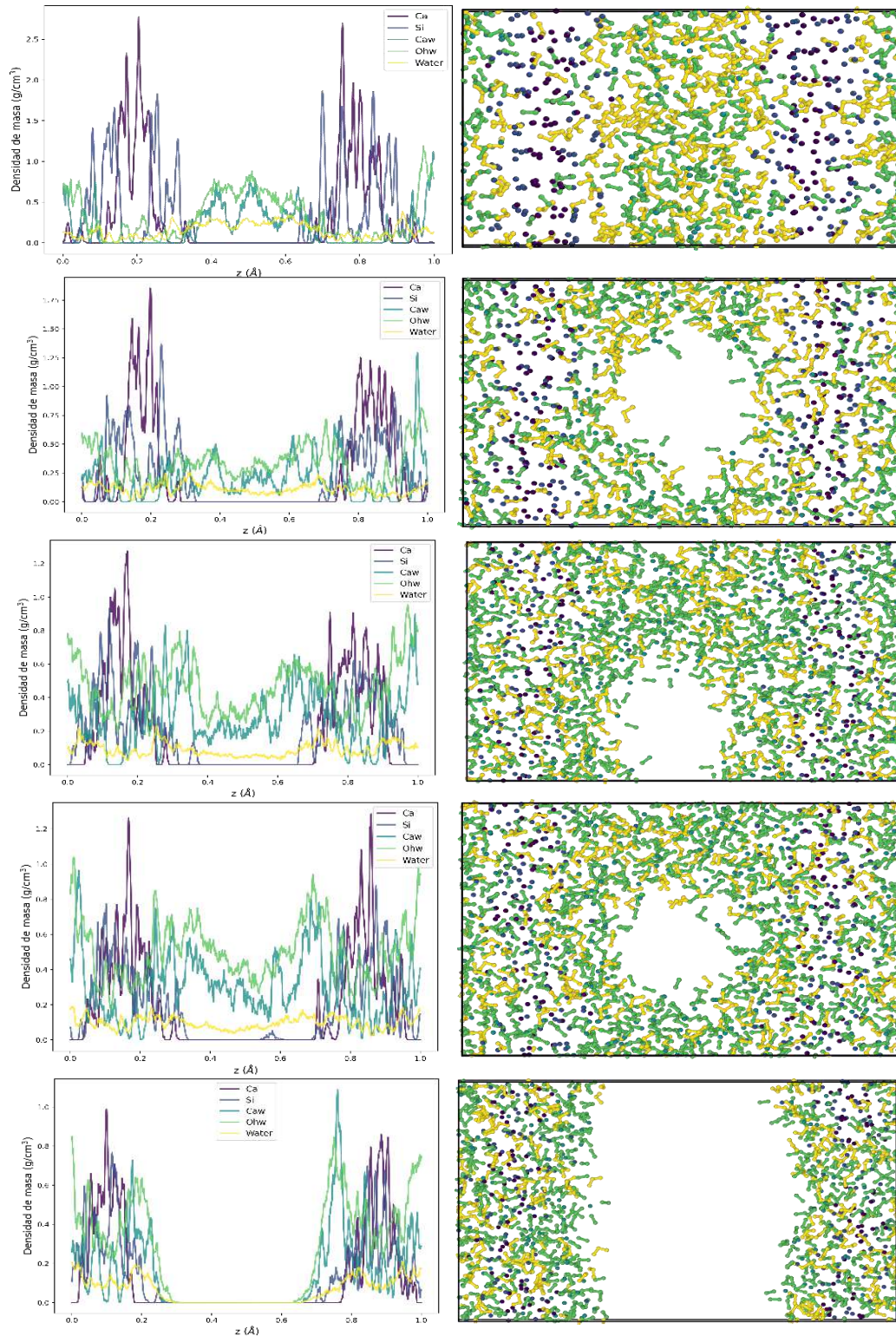
Figura 24. Perfiles de distribución radial para todas las relaciones W/S y C/S 1.1 del modelo I Clayff. a) Ow-Si y b) Ow-Ca.



5.1.3.4 Estructura del gel C-S-H

Con el fin de evaluar la distribución de los diferentes tipos de átomo e iones se calcularon perfiles de densidad de masa para cada uno de los modelos evaluados. Estos se evaluaron a lo largo del eje z y para los átomos de calcio octaédrico (Ca), silicio tetraédrico (Si), ion de calcio (Caw), ion hidroxilo y la molécula de agua. De igual manera, se presenta la comparación con el modelo, en la Figura 25 se presentan el perfil de densidad de masa para la relación C/S 1.1 y W/S 1.3 del modelo I evidenciando claramente la distribución de cada uno de los átomos y la formación de poros en ella y el ordenamiento de las láminas complejas de calcio y silicio. Este comportamiento es clave para la validación de los modelos de gel C-S-H, ya que permite verificar la existencia de las láminas complejas en la estructura, donde en cada uno de los perfiles de densidad se evidencia

Figura 25. Perfil de densidad de masa y estructura del gel C-S-H para el modelo I con C/S 1.1



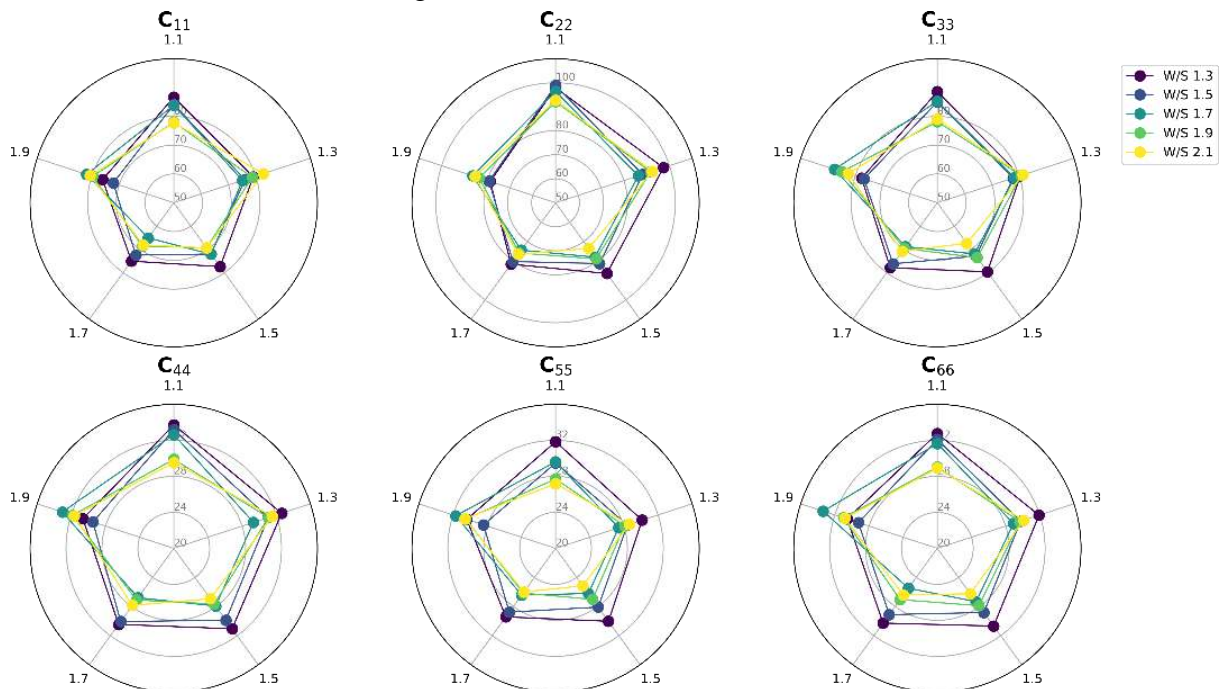
la aparición de picos asociados a los átomos de calcio y silicio que sitúan al inicio y al final del

perfil, presentando una alta intensidad que corrobora la existencia y ordenamiento de estos átomos en la lámina compleja. A su vez, para los iones hidroxilo, calcio y moléculas de agua los perfiles evidencian una distribución uniforme a excepción de las regiones dónde están los átomos de calcio y silicio, ya que en estas hay una disminución de sus intensidades, corroborando que estos iones y moléculas presentan poca presencia dentro de estas interláminas. Al igual se observa el cambio del tamaño del poro al aumentar la cantidad de moléculas de agua. En las figuras del anexo B se muestran los perfiles para los modelos II, III y IV, donde se corrobora una vez más la formación de dos láminas complejas al terminar la simulación (anexo B).

5.3 Propiedades mecánicas

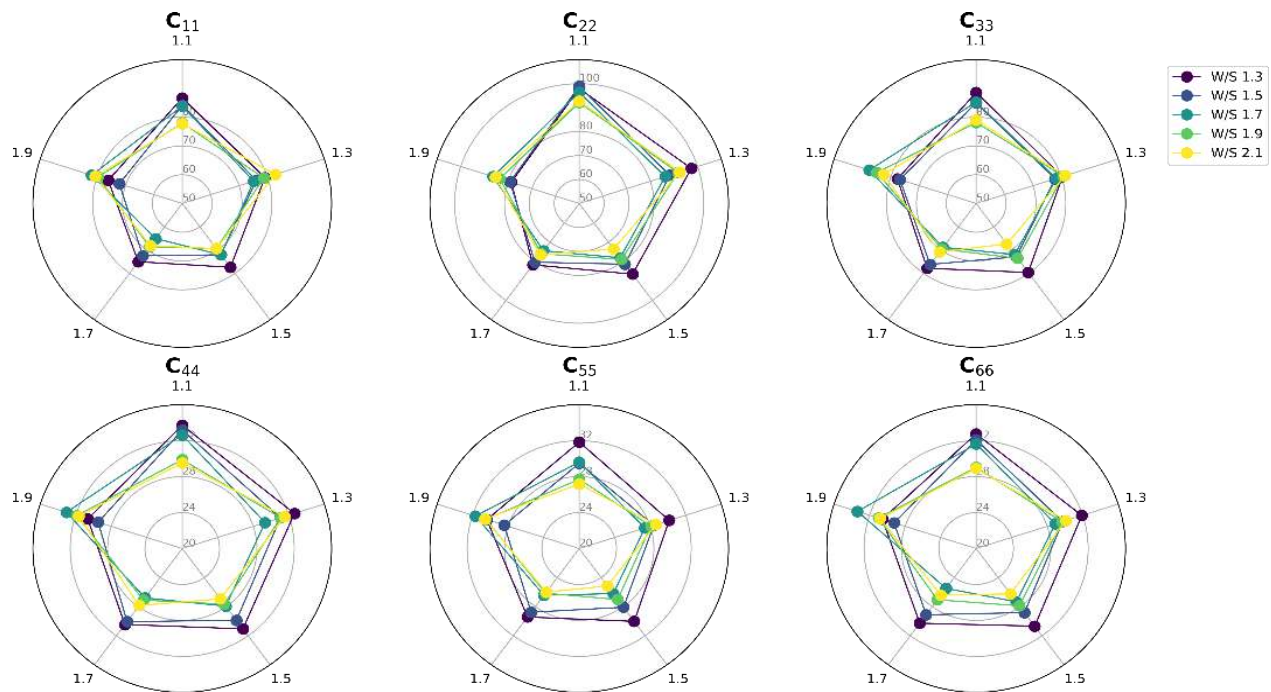
El cálculo de las propiedades mecánicas es muy útil teniendo en cuenta que las determinaciones experimentales de estos valores son difíciles. A continuación, se presentan los resultados obtenidos del cálculo de las propiedades mecánicas para todos los modelos evaluados.

Figura 26. Constantes de elasticidad del gel C-S-H con el modelo I.



Inicialmente y con el fin de evidenciar los cambios de los componentes de la diagonal de la matriz de elasticidad se presenta la Figura 26 donde se muestran los cambios de las componentes C_{11} , C_{22} , C_{33} , C_{44} , C_{55} y C_{66} de la matriz para la relación C/S de 1.1 y las relaciones W/S de 1.3, 1.5, 1.7, 1.9 y 2.1 del modelo I. Estos permiten analizar los componentes netamente de compresión (C_{11} , C_{22} y C_{33}) y tracción de la matriz (C_{33} , C_{44} , C_{55} y C_{66}) (Brown et al., 2006).

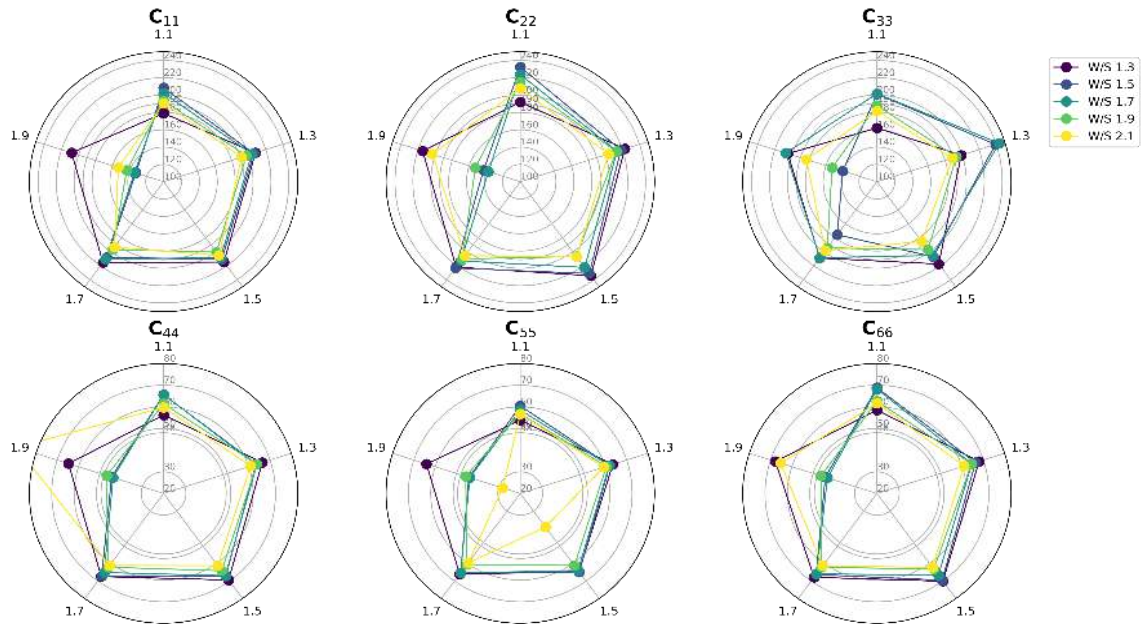
Figura 27. Constantes de elasticidad del gel C-S-H con el modelo II.



Se observa que el componente C_{11} varían de 62.9 GPa a 85.9 GPa, para la componente C_{22} varían de 63.3 GPa a 108.64 GPa, para C_{33} varían de 60.2 GPa a 85.3 GPa, para C_{44} varían de 23.34 GPa a 34.9 GPa, para C_{55} varían de 22.5 GPa a 30.8 GPa y para C_{66} varían de 22.9 GPa a 35.1 GPa. Para el caso del modelo II se observa que la variación de los componentes va para el componente C_{11} varían de 65.1 GPa a 86.6 GPa, para la componente C_{22} varían de 73.4 GPa a 98.89 GPa, para

C_{33} varían de 78.1 GPa a 88.5 GPa, para C_{44} varían de 26.7 GPa a 33.7 GPa, para C_{55} varían de 25.9 GPa a 31.8 GPa y para C_{66} varían de 25.4 GPa a 33.3 GPa.

Figura 28. Constantes de elasticidad del gel C-S-H con el modelo III.

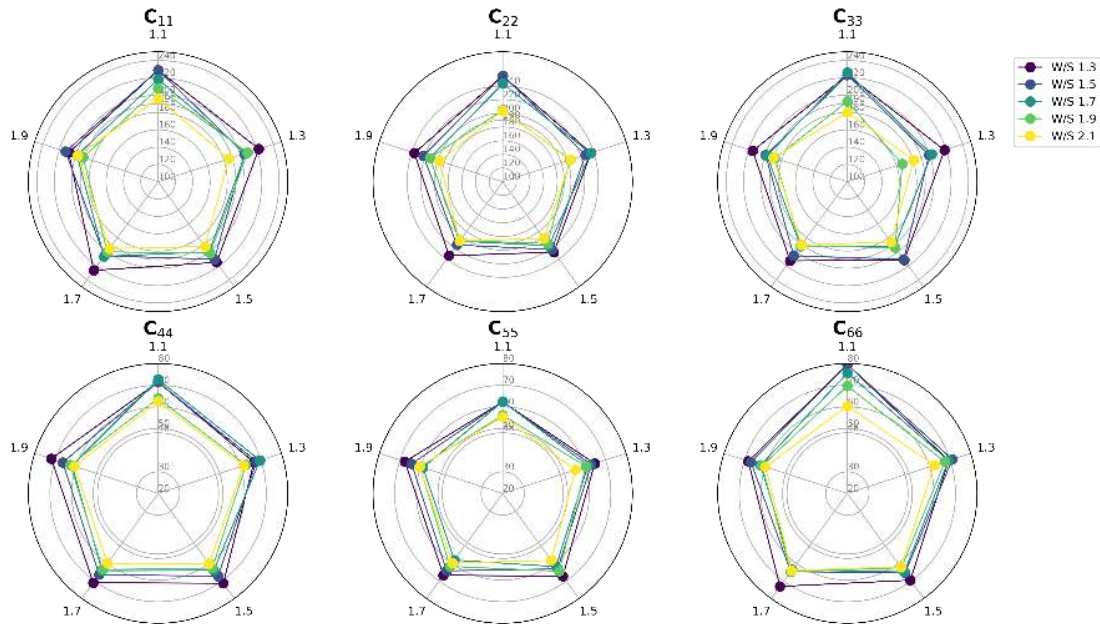


Para el modelo III las componentes C_{11} varían de 62.9 GPa a 85.9 GPa, para la componente C_{22} varían de 63.3 GPa a 108.64 GPa, para C_{33} varían de 60.2 GPa a 85.3 GPa, para C_{44} varían de 23.34 GPa a 34.9 GPa, para C_{55} varían de 22.5 GPa a 30.8 GPa y para C_{66} varían de 22.9 GPa a 35.1 GPa. Y para el modelo IV las componentes C_{11} varían de 132.0 GPa a 214.5 GPa, para la componente C_{22} varían de 137.6 GPa a 234.1 GPa, para C_{33} varían de 140.2 GPa a 243.7 GPa, para C_{44} varían de 43.7 GPa a 88.8 GPa, para C_{55} varían de 28.2 GPa a 66.0 GPa y para C_{66} varían de 43.3 GPa a 70.0 GPa.

Estos resultados permiten evidenciar un leve aumento en los de las componentes para los modelos II y IV, que no presentan moléculas de agua en la interlámina inicialmente. Del mismo modo, se evidencia que las componentes asociadas a compresión son mucho mayores que las asociadas a

tracción, esta diferencia en todos los casos es mayor al 50% indicando que el material es más resistente a la compresión que a la tracción. Los resultados permiten determinar que las componentes del tensor calculadas con el campo de fuerza ClayFF son mucho menores que las

Figura 29. Constantes de elasticidad del gel C-S-H con el modelo IV.



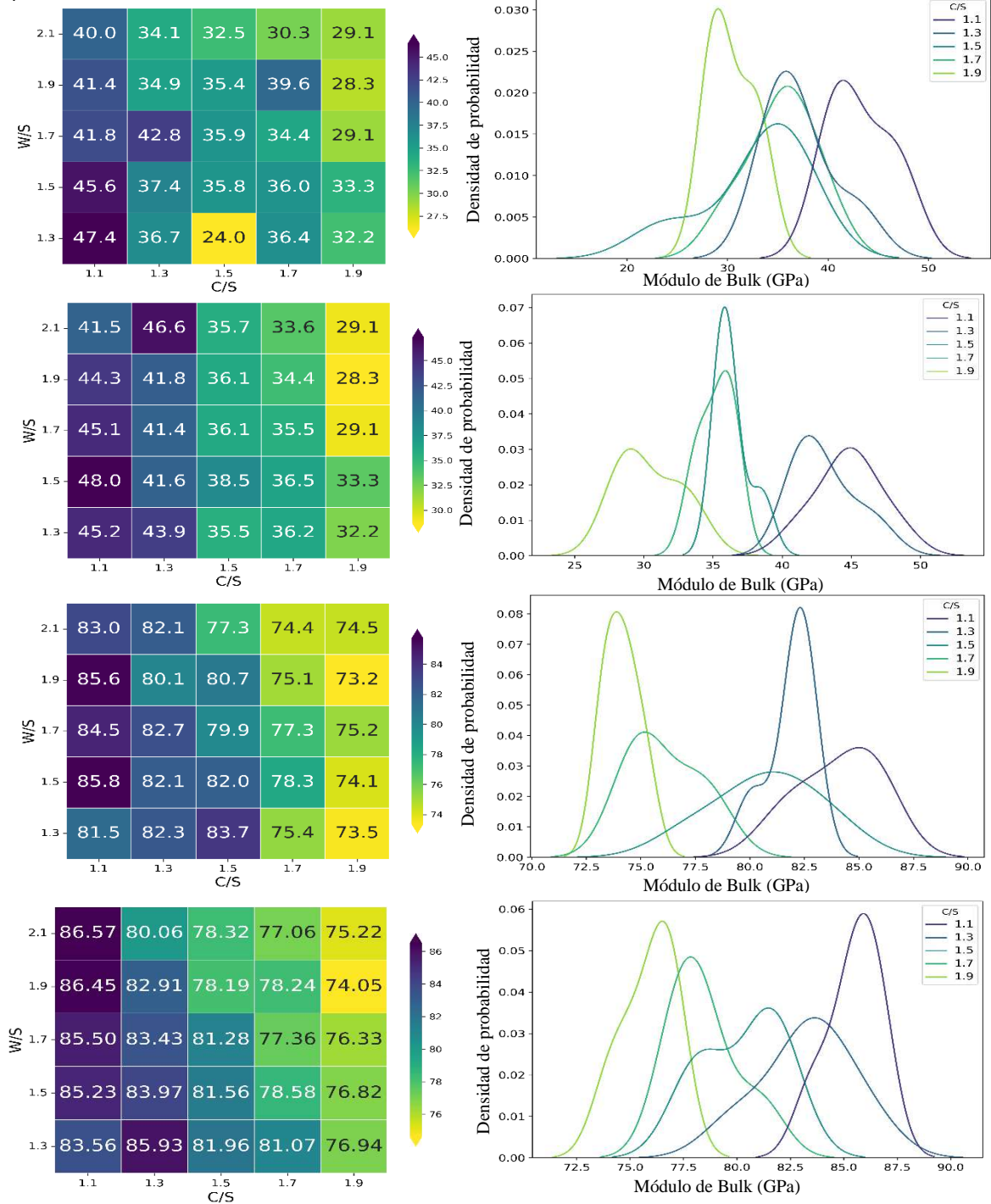
obtenidas con CSHFF, obteniendo una disminución mayor al 55.2% entre los modelos.

5.3.1 Módulo de Bulk

El módulo de compresibilidad o módulo de Bulk (K) de un material mide su capacidad para soportar una compresión uniforme y, por lo tanto, indica la presión requerida para causar una unidad de disminución en un volumen dado. Como se indicó anteriormente el cálculo del K se hace a partir de los módulos de Bulk Voigh (K_V) y Bulk Reuss (K_R). Para el gel C-S-H el rango de

valores reportados para el K van desde 26.0 GPa a 56.4 GPa (Fu et al., 2018; Laugesen, 2005; Speziale et al., 2008).

Figura 30. Mapa de calor y KDE de los módulos de Bulk para a) modelo I, b) modelo II, c) modelo III y d) modelo IV.



En la Figura 30 se presentan los distintos K para cada uno de los modelos, estos módulos fueron calculados a partir del promedio de los módulos de K_V y K_R . En esta se evidencia que las distintas variaciones de los módulos, donde se observa que a medida que la relación C/S y W/S el valor del módulo disminuye y para el KDE se evidencia como es la distribución del módulo para las distintas relaciones W/S.

Con el fin de comparar los K para cada una de las diferentes relaciones W/S, se realizó un promedio ponderado usando los valores de peso para las respectivas relaciones C/S mostrados en la **Figura 1**, obteniendo los valores promediados de la Tabla 11 y observando una leve disminución del módulo al aumentar la cantidad de moléculas de agua.

Tabla 11. Valores promedio de módulo de Bulk total en GPa.

	Relaciones W/S				
	1.3	1.5	1.7	1.9	2.1
Modelo I	32.8	35.2	33.2	34.5	30.5
Modelo II	35.0	36.1	33.6	32.9	32.9
Modelo III	76.6	77.7	77.3	75.8	75.4
Modelo IV	79.9	78.8	78.0	77.0	76.9

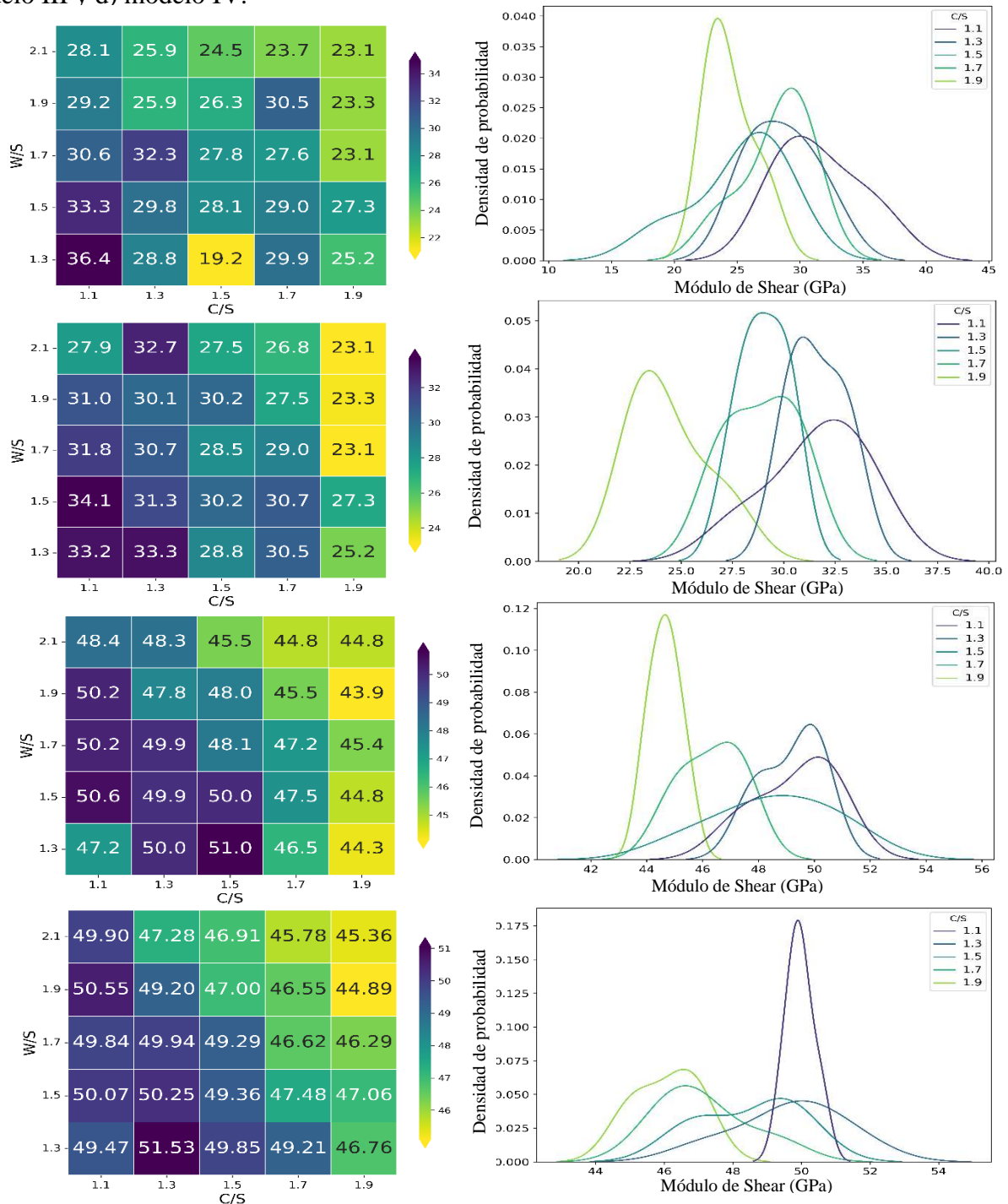
Del mismo modo, se demuestra que los modelos evaluados con el campo de fuerza ClayFF están en el rango del valor reportado experimentalmente. Al igual se observa un aumento en el módulo K al usar el campo de fuerza CSHFF y se evidencia un ligero aumento en el módulo al excluir moléculas de agua en las capas complejas de silicio y calcio.

5.3.2 Módulo de Shear

El módulo de Shear o cizallamiento (G) se refiere a la deformación de un sólido cuando experimenta una fuerza paralela a una de sus superficies mientras su cara opuesta experimenta una fuerza opuesta (como la fricción). De igual manera, es una medida de la capacidad de un material

para resistir deformaciones transversales y es un índice de comportamiento elástico que solo es válido para pequeñas deformaciones, después de lo cual el material puede volver a su

Figura 31. Mapa de calor y KDE de los módulos de Shear para a) modelo I, b) modelo II, c) modelo III y d) modelo IV.



configuración inicial. Grandes fuerzas de cizallamiento provocan flujo y deformación permanente o fractura. Este también se conoce como la rigidez del material. Para el gel C-S-H el rango de valores reportados para el Bulk total va desde 19.0 GPa a 26.0 GPa (Fu et al., 2018; Laugesen, 2005; Speziale et al., 2008). Como se indicó anteriormente el cálculo del módulo de G se hace a partir de los módulos de Shear Voigh (G_v) y Shear Reuss (G_R), En la Figura 31 se muestran los distintos G para los modelos evaluados, observando una disminución del módulo al aumentar la relación C/S y W/S. Al igual las distribuciones muestran los diferentes rangos de distribución para cada relación W/S.

Con el fin de comparar los G para cada una de las diferentes relaciones W/S, se realizó un promedio ponderado usando los valores de peso para las respectivas relaciones C/S mostrados en la Figura 1, obteniendo los valores promediados de la Tabla 12, que evidencian la variación de cada uno de los módulos al aumentar la relación W/S, al igual se observa un leve aumento para los modelos que no consideran moléculas de agua en la lámina compleja inicialmente.

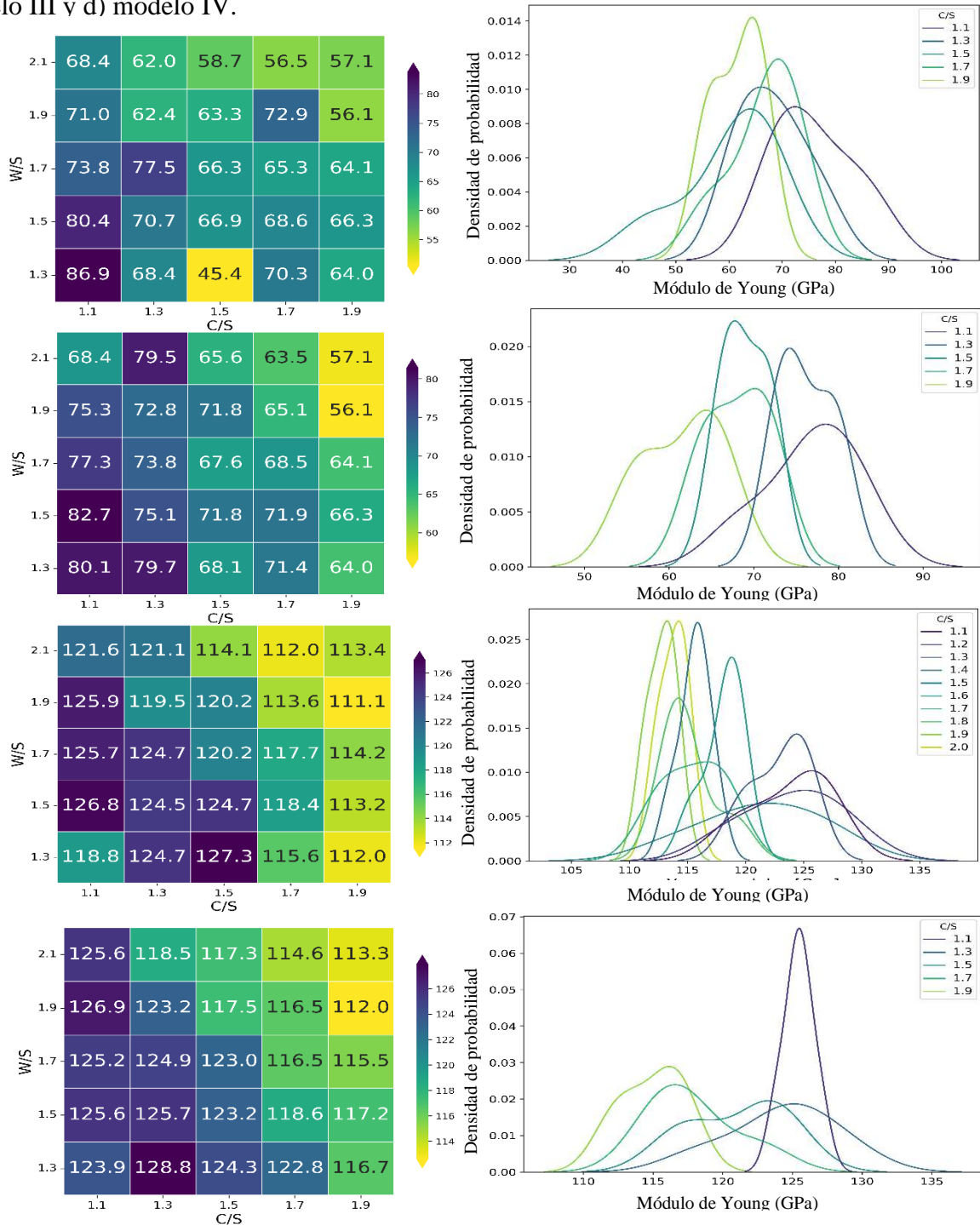
Tabla 12. Valores promedio de módulo de Shear total en GPa.

	Relaciones W/S				
	1.3	1.5	1.7	1.9	2.1
Modelo I	26.2	28.3	26.2	26.9	23.8
Modelo II	28.4	29.4	26.8	26.5	25.8
Modelo III	46.6	47.0	46.8	45.5	45.1
Modelo IV	48.5	47.8	47.1	46.1	45.9

De igual manera, se evidencia que los módulos de G más cercanos al rango experimental son los obtenidos con el campo de fuerza ClayFF, ya que con respecto a el campo de fuerza CSHFF los valores obtenidos son significativamente mayores.

5.3.3 Módulo de Young

Figura 32. Mapa de calor y KDE de los módulos de Young para a) modelo I, b) modelo II, c) modelo III y d) modelo IV.



El módulo de Young (E) es en esencia la rigidez de un material. En otras palabras, es la facilidad con la que se dobla o estira. Igual se define como una medida de la capacidad de un material para soportar cambios de longitud cuando se somete a una tensión o compresión longitudinal. A veces denominado módulo de elasticidad. Para el gel C-S-H el rango de valores reportados para el Young va desde 49.0 GPa a 80.0 GPa (Fu et al., 2018; Laugesen, 2005; Speziale et al., 2008). En la Figura 32 se presentan un mapa de calor y las distribuciones para los distintos módulos E , donde se observa el aumento de este módulo al aumentar las relaciones C/S y W/S. Al igual las distribuciones muestran los diferentes rangos de distribución para cada relación W/S.

Para comparar los E para cada una de las diferentes relaciones W/S de los distintos modelos, se realizó un promedio ponderado usando los valores de peso para las respectivas relaciones C/S mostrados en la Figura 1, obteniendo los valores promediados de la Tabla 13, que evidencian la variación de cada uno de los módulos al aumentar la relación W/S. Del mismo modo, se observó un ligero aumento del módulo en los modelos originales que no tenían en cuenta las moléculas de agua en la capa compleja.

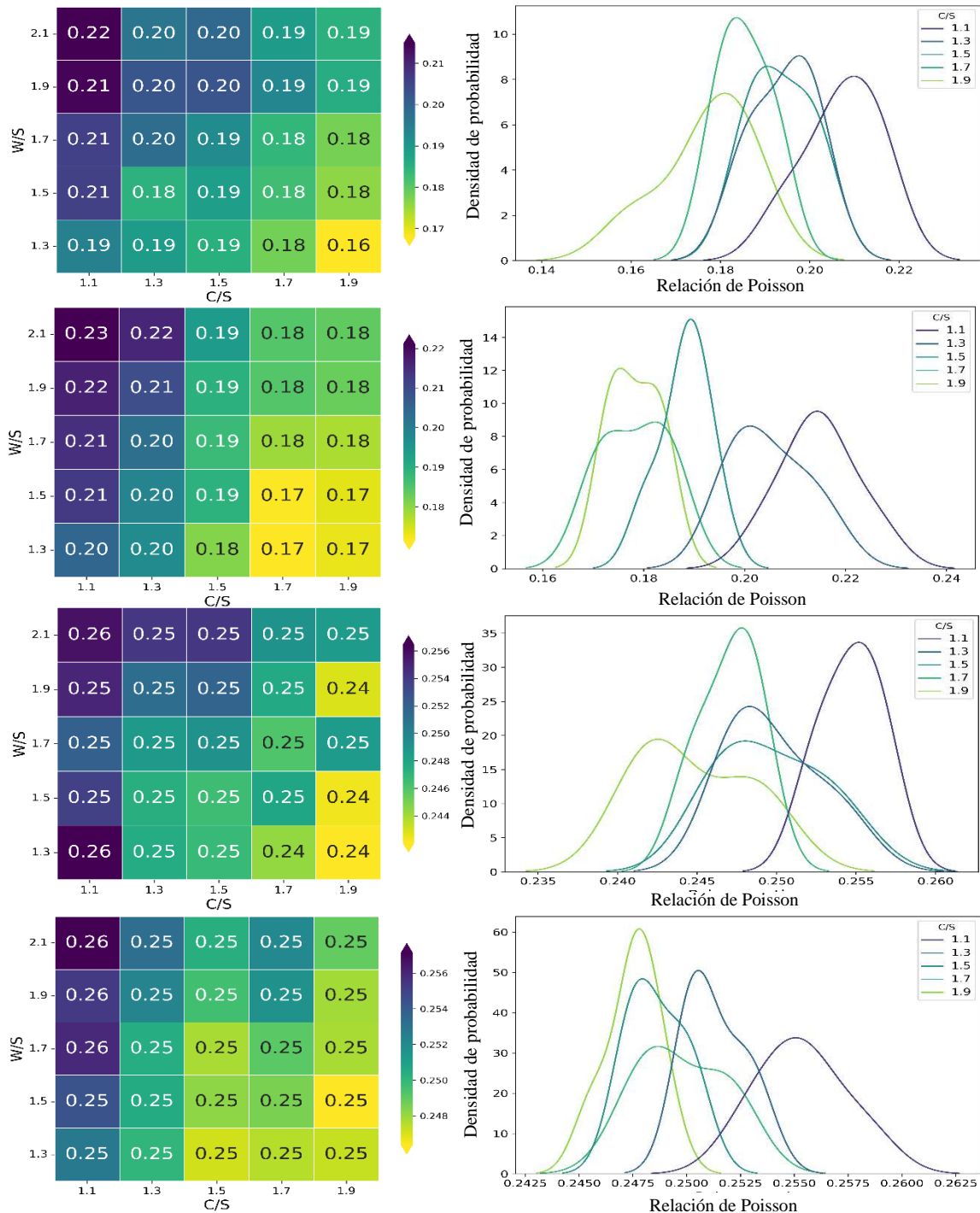
Tabla 13. Valores promedio de módulo de Young total en GPa.

	Relaciones W/S				
	1.3	1.5	1.7	1.9	2.1
Modelo I	63.6	67.7	65.6	64.5	57.5
Modelo II	68.5	70.1	67.0	63.5	62.2
Modelo III	116.8	118.0	117.3	114.3	113.4
Modelo IV	121.0	119.3	117.7	115.4	114.9

Y de manera similar, los módulos E obtenidos con el campo de fuerza ClayFF están den el rango de los valores experimentales, mientas que con el campo de fuerza CSHFF los valores son mucho más altos.

5.3.4 Relación de Poisson

Figura 33. Mapa de calor y KDE de las relaciones de Poisson para a) modelo I, b) modelo II, c) modelo III y d) modelo IV.



La relación de Poisson (ν) es la relación entre la deformación transversal y la deformación axial correspondiente en un material sometido a esfuerzos a lo largo de un eje. Para el gel C-S-H el rango de valores reportados para ν van desde 0.17 a 0.3 (Fu et al., 2018; Laugesen, 2005; Speziale et al., 2008). En la Figura 33 se presentan un mapa de calor para los distintos ν y las distribuciones de las distintas relaciones C/S y W/S, donde se observa una disminución de la relación al aumentar las relaciones C/S y W/S. Al igual las distribuciones muestran los diferentes rangos de distribución para cada relación W/S.

Finalmente para cada una de las ν para diferentes relaciones W/S de los distintos modelos, se realizó un promedio ponderado usando los valores de peso para las respectivas relaciones C/S mostrados en la Figura 1, obteniendo los valores promediados de la Tabla 14, que evidencia una leve variación de la relación al usar el campo de fuerza CSHFF, al igual que no se observan cambios significativos al evaluar el efecto de las moléculas de aguas en la lámina compleja inicialmente. Los valores obtenidos para cada campo de fuerza están en el rango de los valores experimentales.

Tabla 14. Valores promedio de la relación de Poisson.

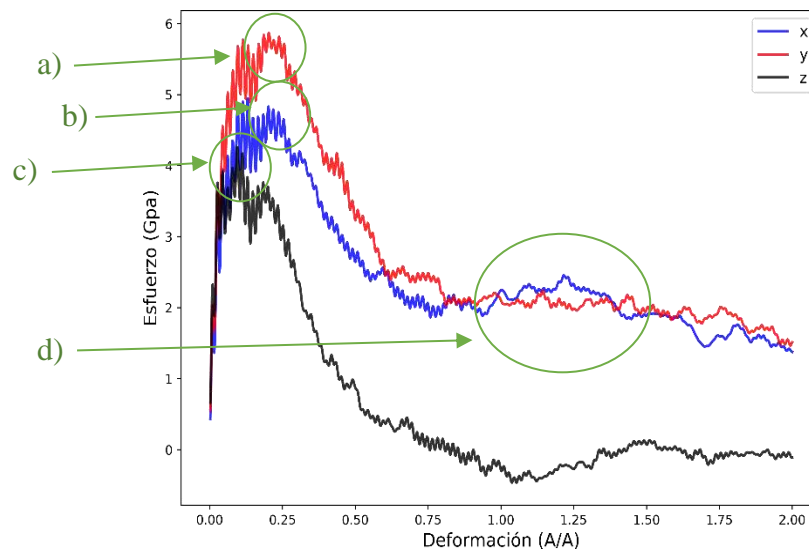
	Relaciones W/S				
	1.3	1.5	1.7	1.9	2.1
Modelo I	0.17	0.18	0.18	0.19	0.19
Modelo II	0.17	0.17	0.18	0.18	0.18
Modelo III	0.24	0.24	0.24	0.24	0.25
Modelo IV	0.24	0.24	0.24	0.25	0.25

5.3.4 Relación Esfuerzo-Deformación

Las curvas de esfuerzo vs deformación de un material se obtienen aplicando gradualmente una carga a una muestra y midiendo su deformación a lo largo de un eje de interés, a partir de esta se pueden determinar la dureza o resistencia de un material al someterlo a un esfuerzo continuo.

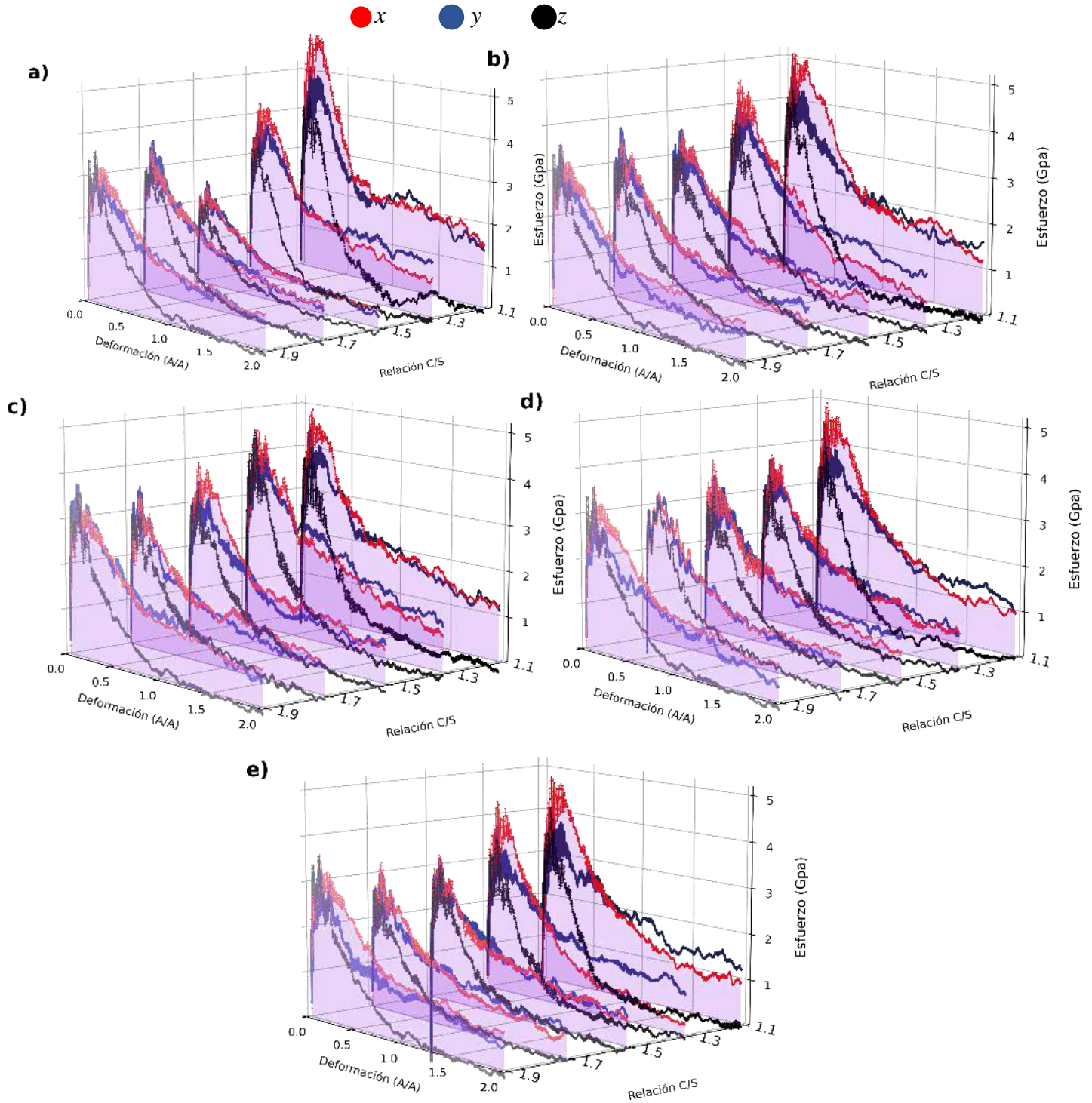
Estas curvas revelan muchas propiedades del material, como el módulo de Young, el límite elástico y la resistencia máxima a la tracción. A continuación, se presentarán los perfiles asociados. De igual manera, permiten encontrar la fluencia del material que está asociada al valor máximo de tensión que puede resistir un material. Una vez alcanzada la tensión máxima, el material empieza a perder su fuerza y ofrece menos resistencia y finalmente se rompe o falla.

Figura 34. Perfil de esfuerzo vs deformación para la relación C/S 1.1 y W/S 1.3 del modelo I.



En la Figura 34 se muestra un perfil de esfuerzo deformación para uno de los modelos del gel C-S-H, observando que cada deformación tiene un comportamiento similar, donde cada uno de los perfiles aumenta hasta alcanzar el valor de fluencia y posterior a esto disminuye debido a que pierde su fuerza y disminuye su resistencia como se mencionó anteriormente, al igual se observa que la resistencia del material varía dependiendo donde se aplique la carga, donde el eje y presenta mayor resistencia, seguido de eje x y por último el eje z. Este comportamiento se debe a la posición y ordenamiento de las cadenas de silicato que conforman la lámina compleja, ya que estas cadenas son paralelas al eje y. Del mismo modo, se observa que en el punto d) de la gráfica que hay un aumento del esfuerzo lo que se relacionado con una pequeña formación de un estado estacionario

Figura 35. Perfiles de esfuerzo deformación a lo largo de las direcciones x , y y z para las distintas relaciones W/S a) 1.3, b) 1.5, c) 1.7, d) 1.9 y e) 2.1 del modelo I.



más resistente, pero menos estable que el anterior. Estos comportamientos están asociados con el

material después de experimentar fallas inducidas por carga.

Con el fin de evaluar el efecto que tienen las distintas relaciones C/S y W/S sobre su resistencia en la Figura 35 se presentan los perfiles de esfuerzo deformación para las distintas relaciones y el modelo I. Los perfiles se presentan en una gráfica de tres dimensiones, permitiendo observar la diferencia que hay entre cada perfil con una misma relación de W/S y distintas relaciones C/S. Observando que inicialmente que al aumentar la relación C/S el punto de estiramiento máximo o de fluencia disminuye.

En la Tabla 15 se presentan los valores de fluencia para las distintas relaciones C/S y de W/S cada uno de los modelos, evidenciando que para el modelo I los valores a lo largo del eje x varían de 2.29 GPa a 4.62 GPa, en el eje y de 2.19 GPa a 5.74 GPa y a lo largo de z de 1.84 GPa a 3.90 GPa, donde se observa la disminución de este valor al aumentar a la relación C/S y W/S que está asociado a la pérdida de resistencia. Para el modelo II los valores a lo largo del eje x los valores varían de 2.88 GPa a 4.68 GPa, en el eje y de 3.12 GPa a 5.21 GPa y a lo largo de z de 2.81 GPa a 4.05 GPa, evidenciando nuevamente el mismo comportamiento al aumentar las relaciones C/S y W/S

Tabla 15. Valores de fluencia en GPa en x , y y z .

		C/S															
		1.1			1.3			1.5			1.7			2.1			
		W/S	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z
Modelo I	1.3	4.62	5.74	3.90	3.68	4.07	3.04	2.29	2.19	1.84	3.30	3.27	2.94	3.30	3.27	2.94	
	1.5	4.16	4.82	3.79	3.71	4.11	3.25	3.15	3.30	2.80	3.37	3.20	2.89	3.37	3.30	2.89	
	1.7	3.96	4.45	3.32	3.90	4.18	3.84	3.09	3.57	2.92	3.22	2.97	2.68	3.22	3.57	2.92	
	1.9	3.72	4.36	3.47	3.26	3.45	2.85	3.01	3.28	2.66	3.25	3.24	3.08	3.25	3.28	3.08	
	2.1	3.38	4.31	3.36	3.19	3.89	2.84	2.74	2.78	2.62	2.60	2.83	2.26	2.74	2.83	2.62	
		1.1			1.3			1.5			1.7			2.1			
Modelo II	1.3	4.68	5.09	3.71	4.20	5.15	3.75	3.38	3.82	2.85	3.49	3.67	3.32	3.40	3.71	3.50	
	1.5	4.41	5.21	4.05	3.81	4.45	3.29	3.74	3.97	2.88	3.53	3.68	3.36	2.99	3.38	3.08	
	1.7	4.06	4.62	3.61	3.63	4.04	3.30	3.44	3.59	2.91	3.21	3.59	2.92	3.53	3.56	3.60	
	1.9	4.01	4.71	3.51	3.64	4.31	3.63	3.51	3.70	3.06	2.88	3.12	2.92	3.36	3.46	3.42	
	2.1	3.63	4.57	3.24	3.86	4.49	3.47	3.12	3.29	2.81	3.01	3.19	2.85	3.42	3.67	3.30	
		1.1			1.3			1.5			1.7			2.1			
Modelo III	1.3	8.18	9.70	8.90	7.05	8.41	9.70	7.53	8.13	9.17	6.97	7.74	10.00	7.53	8.13	10.00	
	1.5	6.96	8.85	7.35	7.65	7.90	7.69	7.39	7.81	9.02	6.79	7.03	9.32	7.39	7.81	9.32	
	1.7	6.66	7.77	7.33	6.71	7.90	7.63	6.52	7.28	8.08	6.69	7.47	8.57	6.69	7.47	8.57	
	1.9	6.75	7.42	7.09	7.22	7.47	7.33	6.50	6.75	7.53	6.39	6.34	8.09	6.50	6.75	8.09	
	2.1	6.24	7.40	7.29	6.11	6.85	7.39	6.57	6.10	7.67	5.96	6.33	7.66	6.57	6.33	7.67	
		1.1			1.3			1.5			1.7			2.1			
Modelo IV	1.3	8.35	9.48	9.06	7.99	9.20	9.13	7.46	8.39	9.79	7.56	7.62	9.86	6.90	8.29	9.94	
	1.5	7.69	9.00	8.73	7.48	7.95	8.16	6.91	7.97	8.57	6.74	7.13	9.38	6.98	7.37	9.34	
	1.7	7.54	8.71	7.71	7.28	7.93	7.96	6.59	7.83	8.19	6.72	6.90	8.31	6.22	6.64	7.83	
	1.9	7.09	8.06	7.11	6.45	7.51	7.26	6.67	6.88	7.54	6.29	7.16	8.11	6.07	6.58	7.82	
	2.1	6.27	7.23	6.95	6.27	7.63	6.71	6.43	6.66	7.09	6.14	6.48	7.07	5.67	5.79	7.86	

Para el caso del moldeo III los valores varían en el eje x de 5.96 GPa a 8.18 GPa, en el eje y de 6.10 GPa a 9.70 GPa y a lo largo de z de 7.09 GPa a 10.0 GPa. Y para IV los valores varían en el eje x de 5.67 GPa a 8.35 GPa, en el eje y varían de 5.79 GPa a 9.48 GPa y a lo largo de z varían de 6.71 GPa a 9.94 GPa. Estos modelos presentan el mismo comportamiento que los evaluados con

el campo de fuerza ClayFF, en donde el valor de fluencia disminuye al aumentar la relación C/S y W/S.

Finalmente, para cada una de los valores de fluencia de los distintos modelos, se realizó una corrección empírica usando los valores de peso para las respectivas relaciones C/S mostrados en el histograma de la Figura 1, obteniendo los valores promediados de la Tabla 16, donde se evidencia una disminución al aumentar la relación W/S para cada uno de los ejes, al igual que se observa que no hay una variación significativa entre los modelos que contiene moléculas de agua en la interlámina y los que no las contienen.

Tabla 16. Valores promedio de fluencia en GPa en x, y y z.

W/S	Modelo I			Modelo II		
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
1.3	3.15	3.15	2.76	3.48	3.79	3.32
1.5	3.36	3.32	2.90	3.40	3.68	3.18
1.7	3.23	3.37	2.87	3.40	3.61	3.19
1.9	3.21	3.29	3.00	3.22	3.42	3.17
2.1	2.71	2.89	2.50	3.22	3.46	3.04
	Modelo III			Modelo IV		
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
1.3	7.30	8.01	9.82	7.33	8.10	9.83
1.5	7.16	7.52	9.17	6.90	7.44	9.16
1.7	6.66	7.46	8.42	6.55	7.05	8.09
1.9	6.49	6.63	7.94	6.30	6.93	7.85
2.1	6.31	6.33	7.65	6.03	6.32	7.35

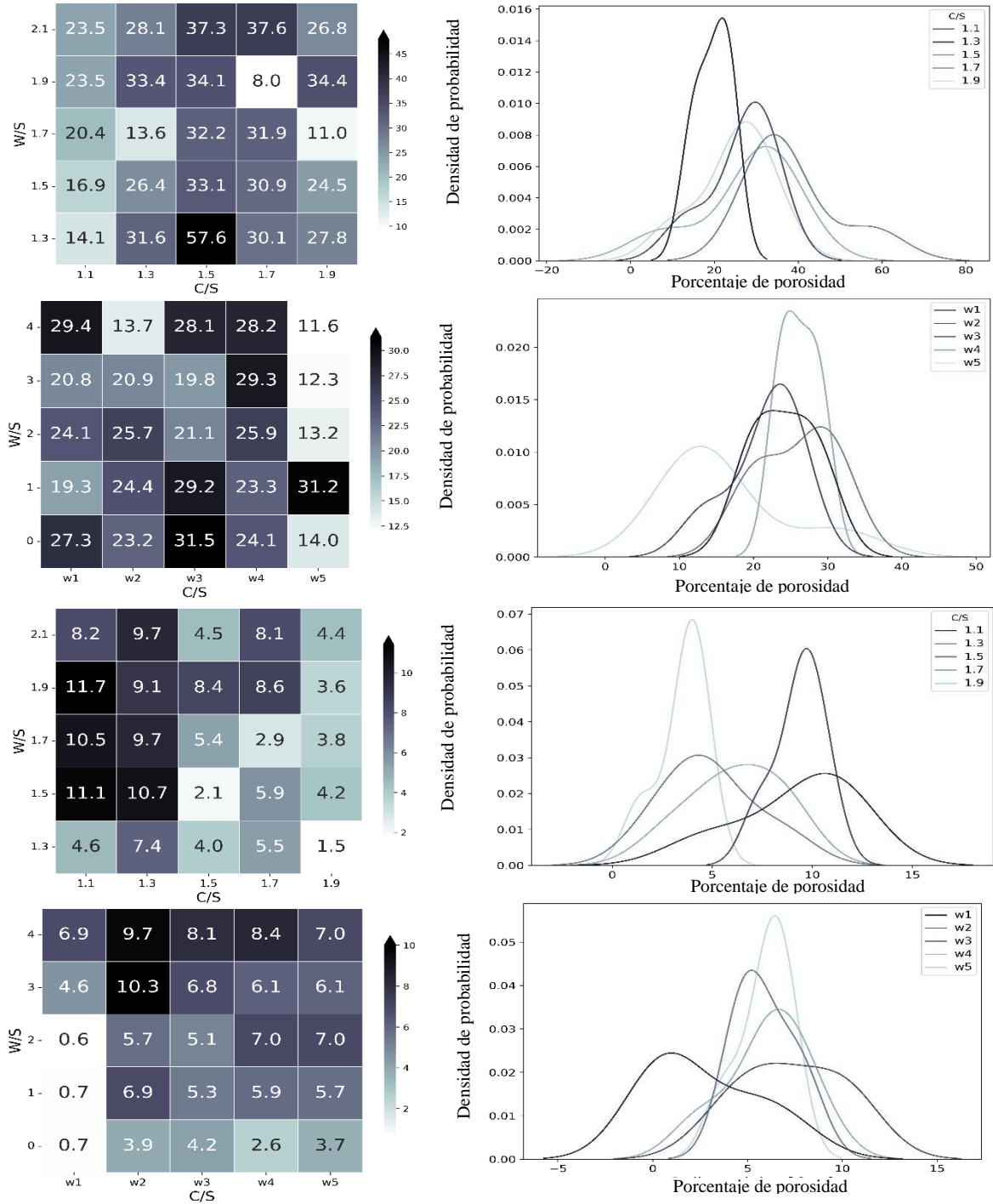
De igual forma, se observa un aumento considerable entre los modelos que fueron evaluados con el campo de fuerza CSHFF (Modelos I y II) en comparación a los que fueron evaluados con el campo de fuerza ClayFF (Modelos III y IV). Finalmente se sabe que los valores de fluencia experimentales son de 6.5 GPa en el eje *x*, 6.6 GPa en el eje *y* y de 3.1 GPa en el eje *z* (Hou, 2020), que en comparación con los datos calculados se evidencia que el campo de fuerza ClayFF

subestima los valores en x y y , mientras que en z el valor está en el rango, mientras que para el campo de fuerza CSHFF sobrestima el valor de z , y los valores en x y y están en el rango. Estos resultados también muestran que la discrepancia entre los valores obtenidos de los modelos que contienen moléculas de agua en la interlamina y los que no, es mínima, y así concluyendo que las moléculas de agua en la interlámina inicialmente no afectan significativamente las propiedades mecánicas del gel C-S-H.

5.4 Análisis de porosidad

La porosidad es uno de los parámetros más importantes al momento de evaluar un cemento a nivel experimental, ya que está relacionado con la dureza del material. Cada cálculo de porosidad se realizó implementando el algoritmo Alpha-Shape que permitió calcular las regiones ocupadas y vacías de un sistema en tres dimensiones. A partir de esto se calculó el porcentaje de porosidad como la relación del volumen vacío y el volumen total del sistema. A continuación, se presentan las medidas de la porosidad para cada uno de los modelos. En la Figura 36 se presenta un mapa de calor y KDE, que relacionan el porcentaje de porosidad para las distintas relaciones C/S y W/S, observando un aumento de la porosidad a medida que aumenta la relación C/S y la relación W/S. Estos resultados permiten evidenciar un leve aumento de la porosidad al entre los modelos que no consideran las moléculas de agua en la lámina compleja inicial y los que sí. De igual manera, se evidencia la marcada diferencia entre el uso del campo de fuerza ClayFF y CSHFF, donde este último permite la obtención de porosidades más bajas.

Figura 36. Mapa de calor y KDE de los porcentajes de porosidad para a) modelo I, b) modelo II, c) modelo III y d) modelo IV.



Ahora, con el fin de validar los modelos construidos es necesario comparar los valores calculados con los valores reportados, para ello se realizó nuevamente una corrección empírica asociada a la composición química, y se realizó obteniendo los valores de peso de la Figura 1 y realizando un promedio ponderado como se muestra en la Tabla 17.

Tabla 17. Valores promedio para los porcentajes de porosidad.

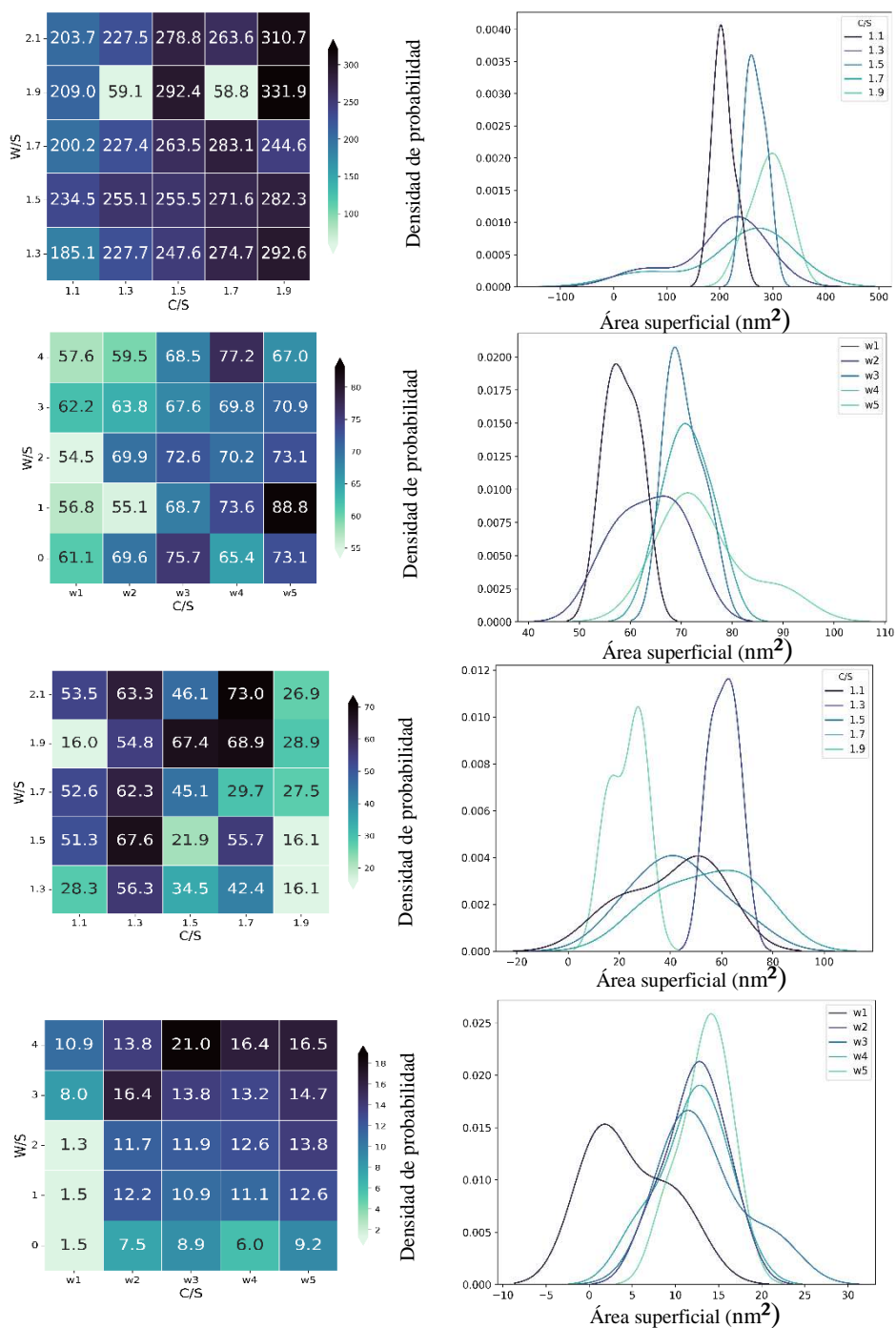
	Relaciones W/S				
	1.3	1.5	1.7	1.9	2.1
Modelo I	34.10	28.53	23.42	23.70	33.00
Modelo II	21.78	27.25	20.36	20.85	21.59
Modelo III	3.78	4.85	4.08	6.81	6.17
Modelo IV	3.33	5.64	6.46	6.38	7.86

A partir de estos datos se determina que hay una leve tendencia de aumento entre la porosidad y el contenido de moléculas de agua, y se evidencia el aumento del valor de la porosidad de los modelos calculados con el campo de fuerza ClayFF en comparación con los obtenidos con el CSHFF. De igual manera, se comparan los datos con el valor reportado experimentalmente de 26% (Hou, 2020) con los calculados, obteniendo que para el modelo I la variación está en un rango entre 8.8% - 31.2%, para el modelo II está entre 4.8% - 21.7%, para el modelo III entre 73.8% - 85.5% y para el modelo IV está entre 69.8% - 87.2%, y de esta manera corroborando que los valores de porosidad más cercanos al valor experimental son los obtenidos con el campo de fuerza ClayFF.

Del mismo modo, se realizaron cálculos de del área superficial sobre el poro para cada uno de los modelos. Esta superficie está dada por el límite interno total entre la fase sólida y el sistema de poros, este es uno de los parámetros microestructurales más útiles para definir sus propiedades. Ya que, dada una porosidad total conocida, el área superficial da una medida de los poros finos

presentes, e indica el potencial de reacciones entre las fases sólidas y las especies activas en el

Figura 37. Mapa de calor y KDE de las áreas superficiales para a) modelo I, b) modelo II, c) modelo III y d) modelo IV.



poro. Para este caso se tiene unas microestructuras porosas desordenadas, donde la medición a nivel experimental puede dar una indicación no sólo de la finura de la microestructura, sino también de la de la permeabilidad del cemento. En la Figura 37 se presentan los distintos mapas de calor y las distribuciones que relacionan las distintas áreas superficiales con las relaciones C/S y W/S. Para el modelo I se observa que estos valores oscilan entre 180 nm² y 330 nm², mientras que para el modelo II varían entre 550 nm² a 800 nm², observando un aumento del área superficial al aumentar las relaciones C/S y W/S. Para los modelos III y IV los valores rondan entre 15 nm² a 75 nm² y de 2 nm² a 18 nm² respectivamente, y al igual que antes, el área superficial aumenta al aumentar las relaciones C/S y W/S. También se evidencian las diferentes distribuciones del área superficial.

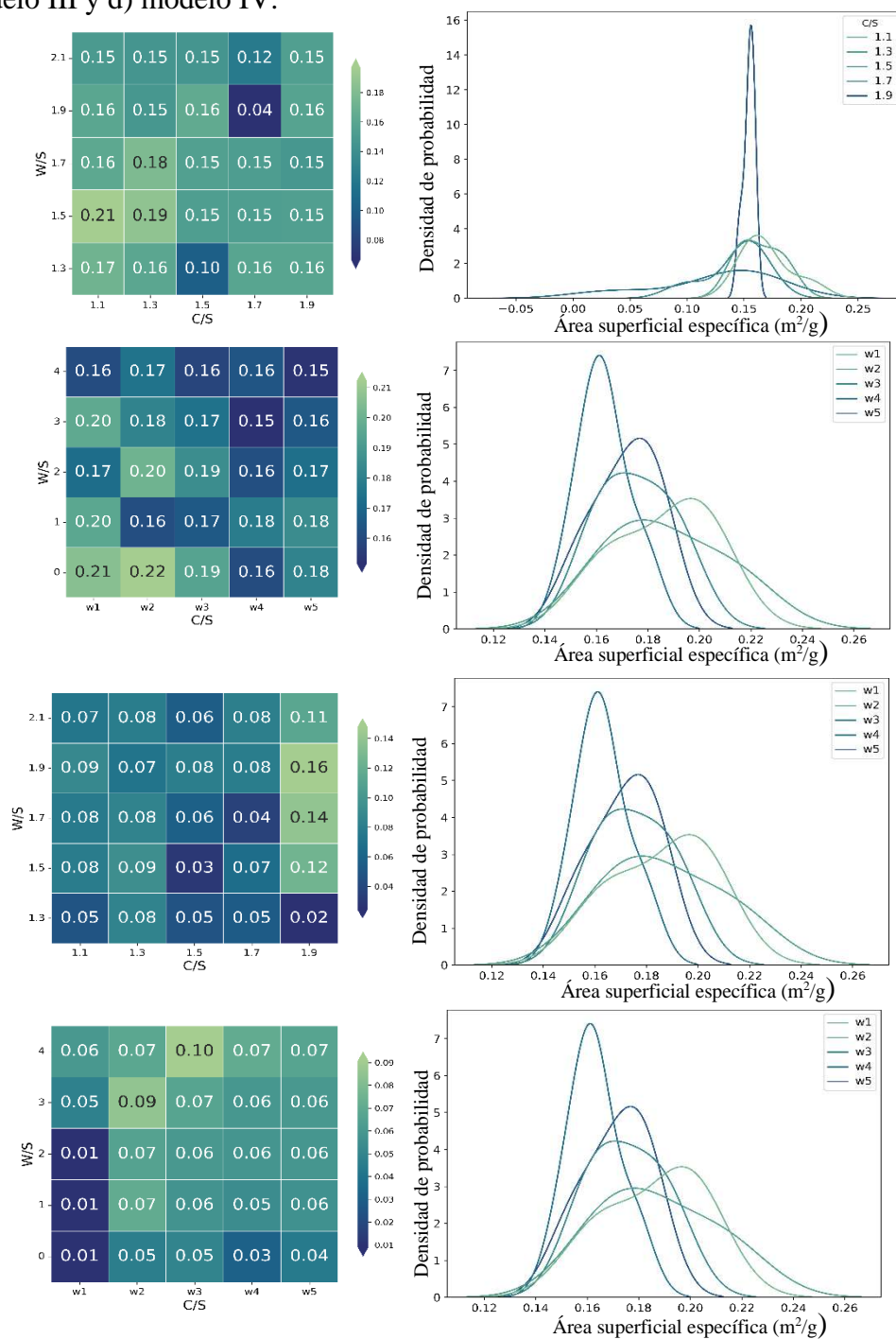
Al igual que con las propiedades anteriores, para validar los modelos construidos es necesario comparar los valores calculados, para esto se realizó una corrección empírica asociada a los valores de peso del histograma de la Figura 1 que están relacionados con la composición del gel C-S-H. En la Tabla 18 se muestran los resultados obtenidos luego de la corrección, evidenciando que para cada uno de los modelos los valores son muy cercanos. Experimentalmente debido a la complejidad de la estructura se tienen resultados contradictorios para esta medida, por lo cual estos resultados pueden ayudar a interpretar los resultados contradictorios de la superficie de las múltiples técnicas.

Tabla 18. Valores promedio de área superficial en nm².

	Relaciones W/S				
	1.3	1.5	1.7	1.9	2.1
Modelo I	272.88	271.25	261.81	204.58	281.22
Modelo II	70.20	77.29	71.38	69.43	70.81
Modelo III	31.57	35.31	33.38	52.48	50.45
Modelo IV	7.65	11.49	12.68	13.88	17.10

Finalmente, se calcularon las áreas superficiales específicas para los mismos modelos, donde esta representa la superficie total de un material por unidad de masa. En este caso la superficie

Figura 38. Mapa de calor y KDE de las áreas superficiales específicas para a) modelo I, b) modelo II, c) modelo III y d) modelo IV.



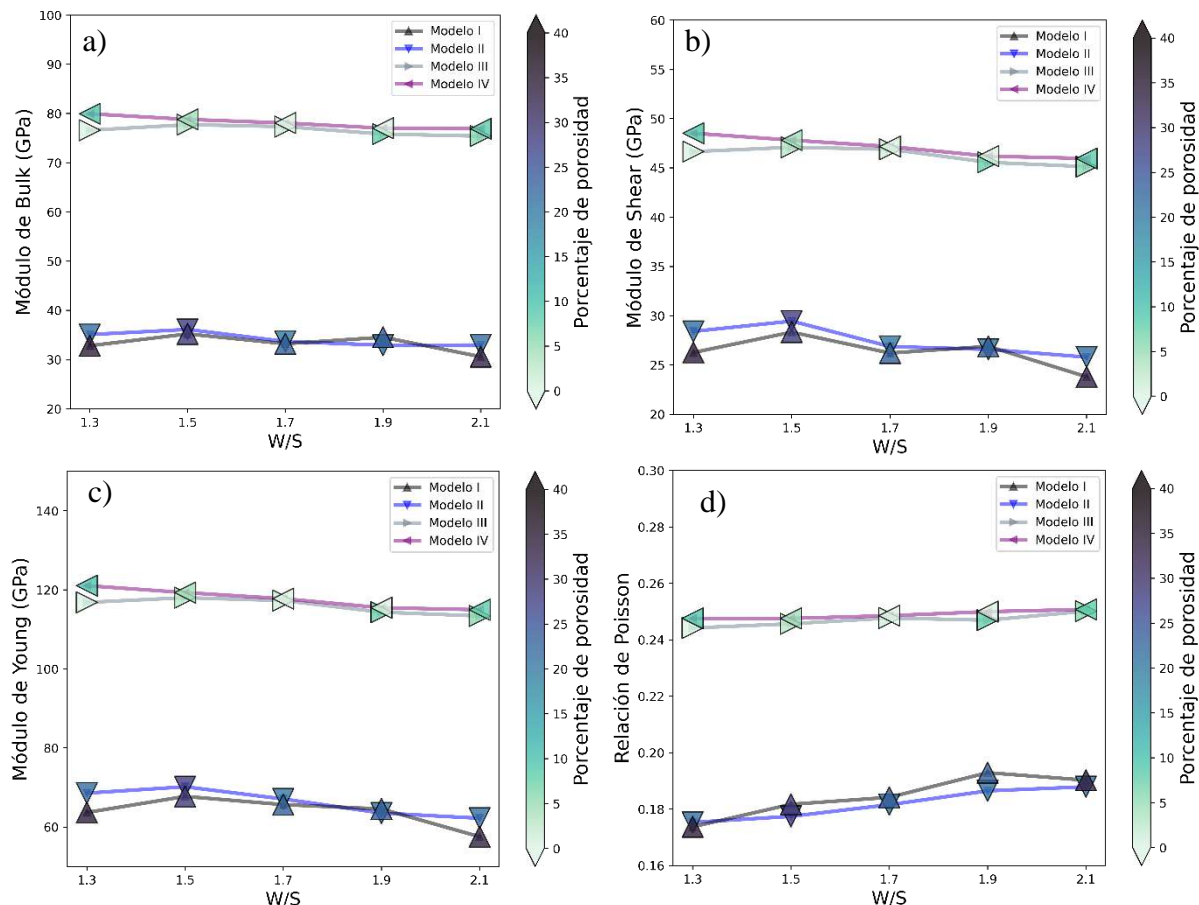
específica está asociada a la superficie intersticial de los huecos y poros por unidad de masa. Para el caso del gel C-S-H el área superficial específica está asociada a la de un material poroso y se ve afectada por el modo de empaquetamiento de las moléculas de poro, por el tamaño del poro y por la forma del poro. En la Figura 38 se muestra los mapas de calor y las distribuciones para todos los valores de área superficial específica para las distintas relaciones C/S y W/S, evidenciando que para el modelo I varía desde 0.04 m²/g a 0.21 m²/g., para el modelo II varían desde 0.15 m²/g a 0.21 m²/g, para el modelo III varía de 0.04 m²/g a 0.14 m²/g, y para el modelo IV varió de 0.16 m²/g a 0.21 m²/g. Al igual que con el área superficial, se observa un aumento del área superficial al aumentar las relaciones C/S y W/S, y se presentan un evidente aumento de esta al no incluir moléculas de agua en la interlámina. Para validar los modelos construidos, se realizó una corrección empírica con los valores de peso del histograma de la Figura 1 que está correlacionado con la composición del gel C-S-H. En la Tabla 19 se muestran los resultados obtenidos después de la corrección, evidenciando que para para los modelos I y II los valores varían entre 0.16 m²/g y 0.18 m²/g. Y para los modelos III y IV varía entre 0.04 m²/g y 0.11 m²/g. Estas variaciones están ligadas directamente al porcentaje de porosidad y a su vez a las propiedades mecánicas, ya que se evidencia que los dos últimos modelos presentan áreas superficiales específicas más pequeñas, que están asociados a modelos más resistentes y menos porosos.

Tabla 19. Valores promedio de área superficial en m²/g.

	Relaciones W/S				
	1.3	1.5	1.7	1.9	2.1
Modelo I	0.18	0.18	0.17	0.16	0.16
Modelo II	0.18	0.18	0.17	0.16	0.16
Modelo III	0.04	0.08	0.08	0.11	0.09
Modelo IV	0.04	0.06	0.06	0.06	0.07

Con el fin de correlacionar cada uno de los resultados de las propiedades mecánicas con el valor de la porosidad para cada uno de los modelos, se presenta en la Figura 39 los módulos de Bulk,

Figura 39. Correlaciones entre las relaciones W/S, porosidad y los módulos de a) Bulk, b) Shear, c) Young y d) relación de Poisson.

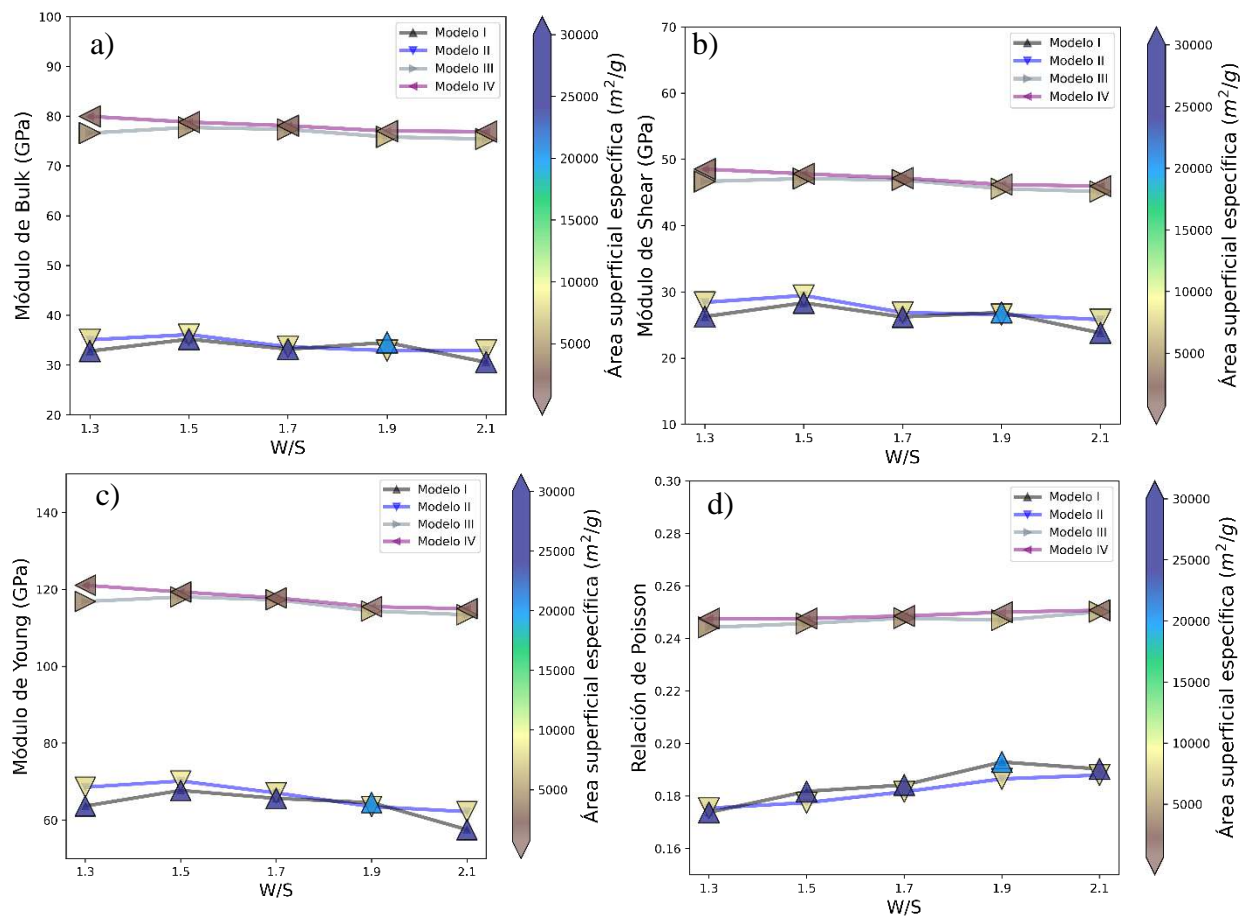


Shear, Young y relación de Poisson en función del porcentaje de porosidad. Los resultados muestran una clara dependencia entre el valor de la propiedad mecánica con el valor de porosidad, donde a medida que aumenta este último la propiedad mecánica disminuye. Al igual se observa que aquellos modelos que tienen mejores propiedades mecánicas o más altas son el modelo III y IV, que fueron obtenidos usando el campo de fuerza CSHFF.

Del mismo modo, se compararon los valores obtenidos para cada una de las propiedades mecánicas con el valor obtenido de área superficial como se muestra en la Figura 40, evidenciando para este

caso que al aumentar el área superficial la propiedad mecánica disminuye, esto se observa para los módulos de Bulk, Shear y Young, en comparación a la relación de Poisson que se observa lo contrario. Al igual los modelos simulados usando el campo de fuerza CSHFF presentan valores más pequeños de área superficial y propiedades mecánicas más altas.

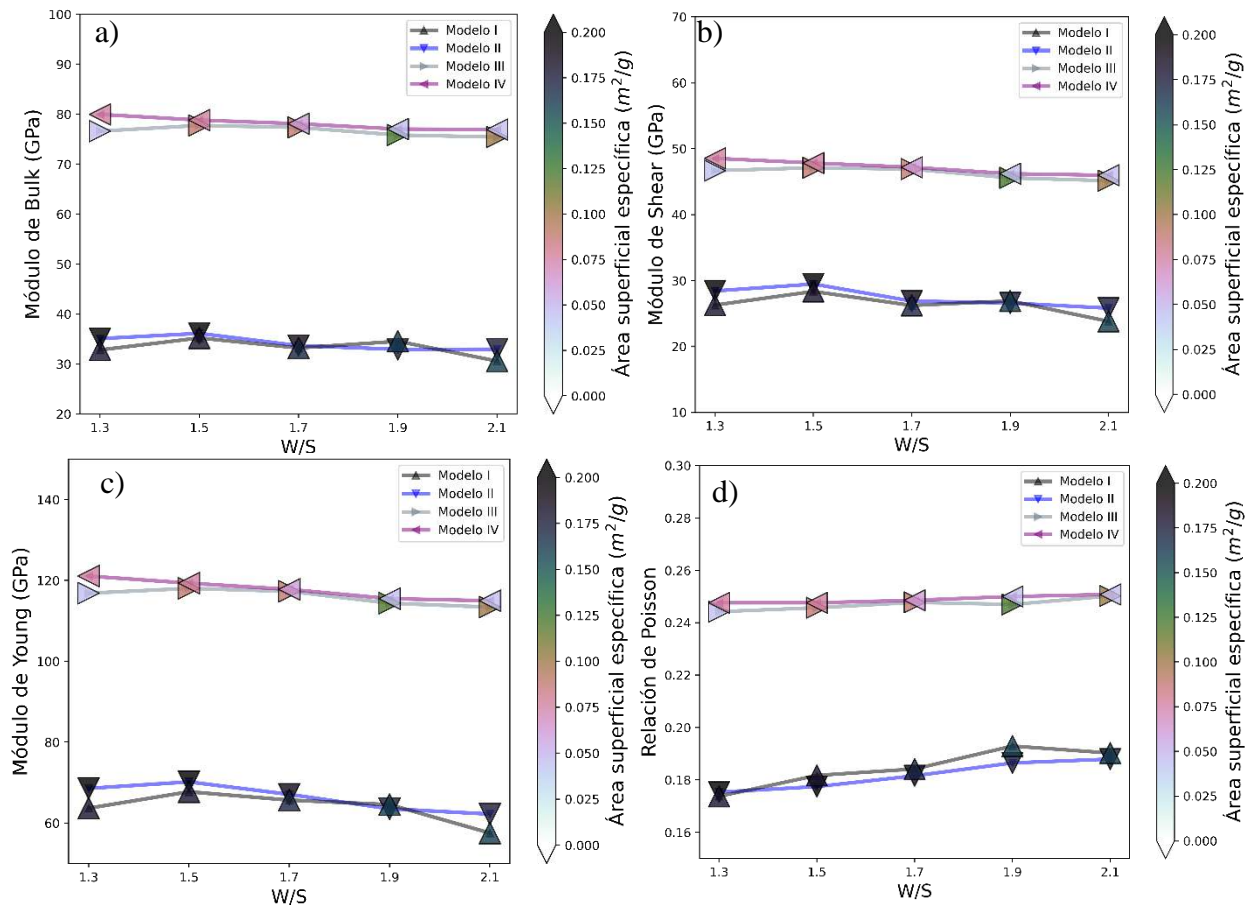
Figura 40. Correlaciones entre las relaciones W/S, área superficial y los módulos de a) Bulk, b) Shear, c) Young y d) relación de Poisson.



La correlación entre las distintas propiedades mecánicas y el área superficial específica se muestra en la Figura 41, observando que para los modelos I y II hay una leve relación en donde al aumentar la relación W/S, aumenta el área y disminuyen los distintos módulos de Bulk, Shear y Young, para

el caso de la relación de Poisson se observa lo mismo, pero en este caso la relación aumenta al aumentar el número de moléculas de aguas. Para los modelos III el comportamiento es inverso a lo anterior, donde el área superficial específica aumenta al disminuir los módulos y aumenta la relación de Poisson, y para el modelo IV se observa que los valores son muy cercanos independientes de la propiedad mecánica.

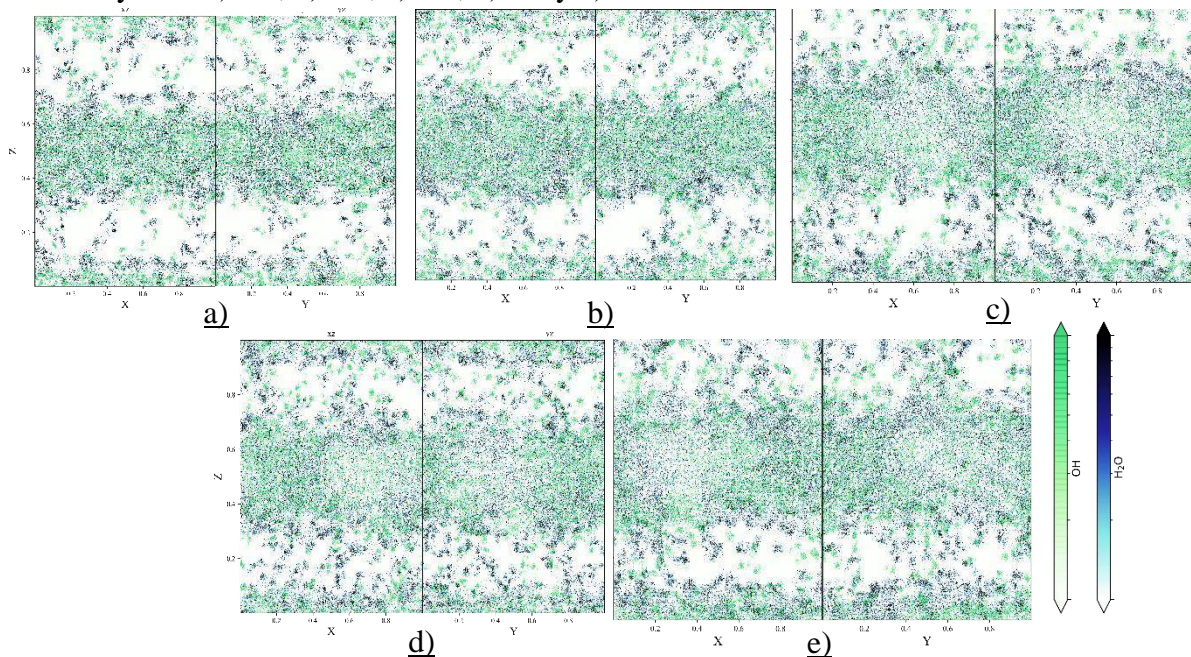
Figura 41. Correlaciones entre las relaciones W/S, área superficial específica y los módulos de a) Bulk, b) Shear, c) Young y d) relación de Poisson.



Finalmente, y con el fin de evidenciar el posicionamiento en la estructura de los átomos que están en la interlámina, se realizaron perfiles de densidad de masa a lo largo de los planos 100 y 010 de la caja de simulación para las moléculas de agua e hidróxido de calcio. En la Figura 42 se muestran

los perfiles de densidad de masa para la relación C/S 1.1 y W/S 1.3, 1.5, 1.7, 1.9 y 2.1 del modelo I, observando de manera inicial que las moléculas de agua e hidróxido se distribuyen de manera uniforme a lo largo de la interlámina. De igual manera, se evidencia que la forma del poro es ocasionada por la distribución uniforme de estas moléculas, y a su vez de la cantidad de moléculas de agua, debido a que al aumentar estas el poro aumenta su tamaño. Adicionalmente, se corrobora la presencia en pequeñas cantidades de estas moléculas en las láminas complejas de los modelos. Las relaciones C/S de 1.3, 1.5, 1.7 y 1.9 se presentan en el apéndice F, observando que para cada uno de los casos el poro está formado por la distribución uniforme de aguas e iones, donde el tamaño del poro está directamente relacionado con la cantidad de moléculas de agua. Seguidamente, para el modelo II (anexo C) se observa el mismo comportamiento, en donde el poro

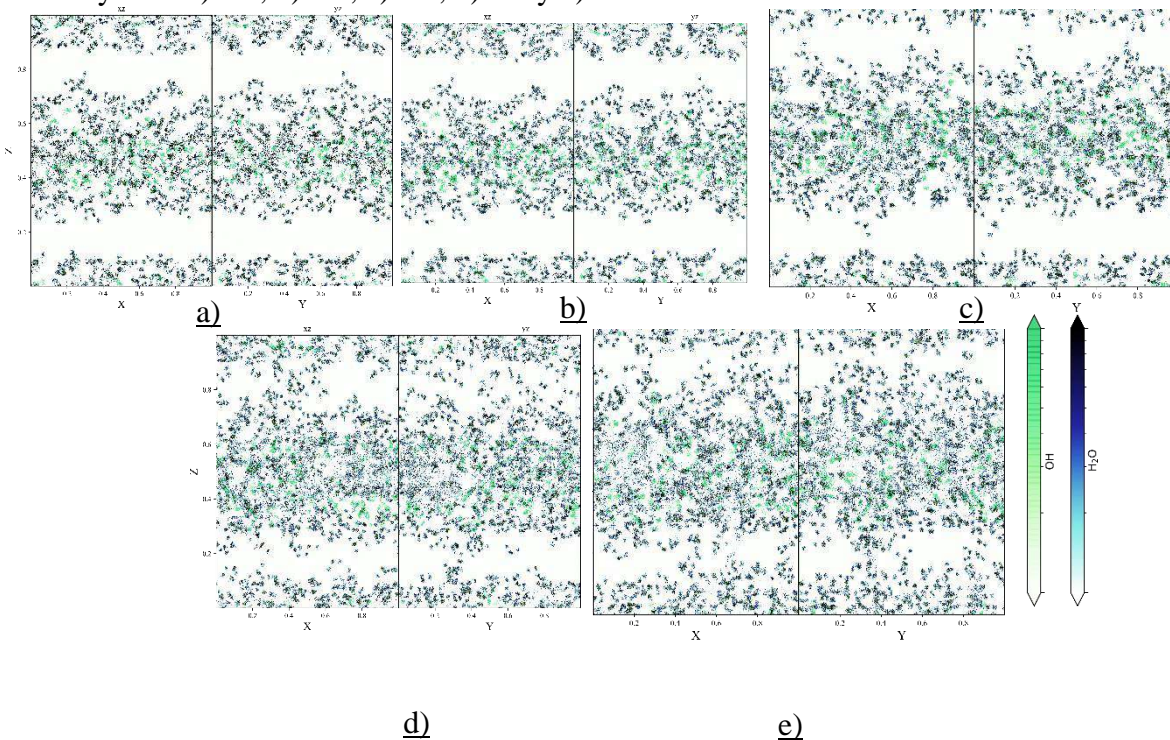
Figura 42. Mapas de densidad de masa en los planos 100 y 010 de los modelos con la relación C/S 1.1 y W/S a) 1.3, b) 1.5, c) 1.7, d) 1.9 y e) 2.1 del modelo I.



está formado por las moléculas de agua y iones, y a su vez el tamaño del poro depende de la cantidad de aguas que se le incorpore al modelo. Sin embargo, se observa que hay presencia de

estas moléculas en las regiones de las láminas complejas, y es debido a que éstas difunden a estas regiones durante el proceso de recocido simulado. Para el modelo III (Anexo C) se observa una clara disminución de la densidad de masa en comparación a los modelos anteriores, pero manteniendo en mismo comportamiento, donde los poros están formados por el ordenamiento uniforme de las moléculas de agua e hidróxido de calcio, y a su vez es tamaño de poro crece al aumentar la cantidad de aguas. De igual manera, se observa que la presencia de moléculas de agua en la interlámina está relacionada con la cantidad de aguas en sistema, y esto se puede deber a procesos de difusión en el proceso de recocido simulado. Estos comportamientos también se ven evidenciados en las relaciones C/S faltantes que se encuentran en el anexo C.

Figura 43. Mapas de densidad de masa en los planos 100 y 010 de los modelos con la relación C/S 1.1 y W/S a) 1.3, b) 1.5, c) 1.7, d) 1.9 y e) 2.1 del modelo III.



Y para el modelo IV (anexo C) se evidencia el mismo comportamiento anterior, pero en particular para este caso se evidencia que para los modelos con menor cantidad de aguas las láminas

complejas permanecen libres de aguas e hidróxidos de calcio, y su inclusión en estas se ve al aumentar la relación W/S.

Finalmente, los perfiles de densidad de masa para las moléculas de agua e iones de hidróxido de calcio permiten evidenciar el ordenamiento de estos para formar el poro interlaminar del gel C-S-H. Al igual que permiten observar de manera más precisa la dependencia del tamaño del poro con la cantidad de moléculas de agua. A su vez se observó que la presencia de estas moléculas en las láminas complejas de calcio octaédrico y silicio tetraédrico no depende de la inclusión de inicial, sino de la cantidad de aguas en el sistema, ya que, entre mayor cantidad de aguas, la difusión de estas moléculas se ve favorecida.

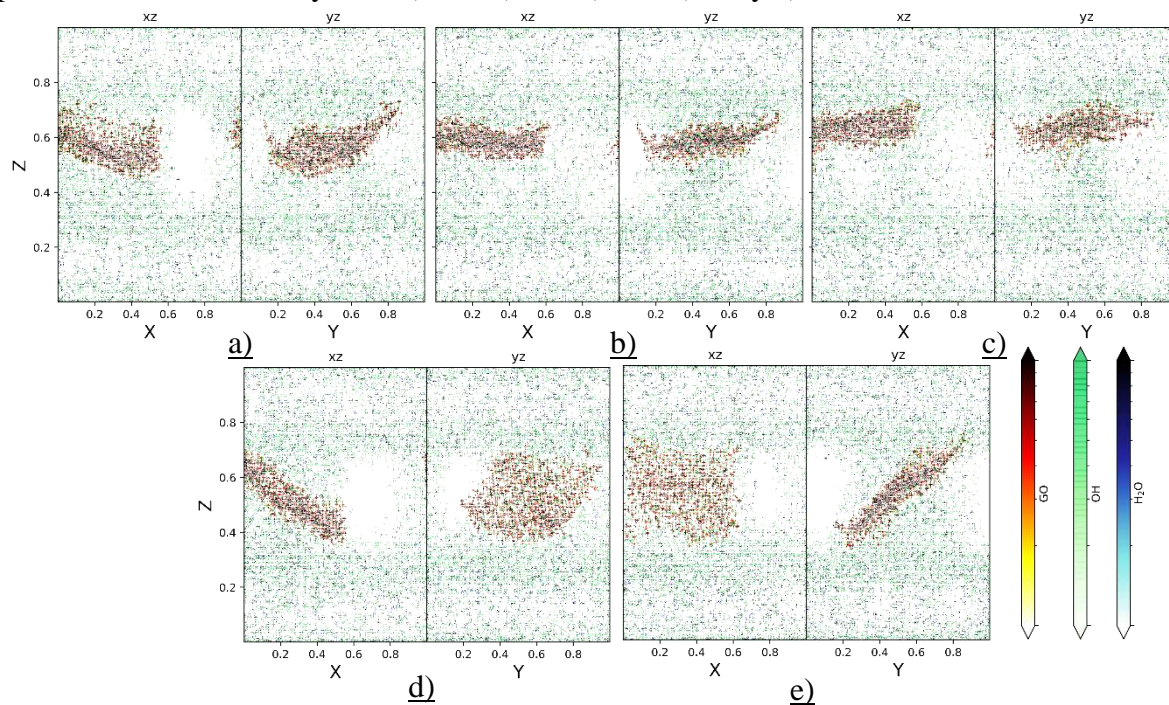
5.5 Inclusión de láminas de Óxido de grafeno

A continuación, se presentan los resultados obtenidos para evaluación de modelos de gel C-S-H con óxido de grafeno usando los campos de fuerza ClayFF y OPLS-AA con la relación C/S 1.7 (modelo V). El recocido simulado involucra una etapa de calentamiento desde 300 K a 1000 K, una etapa de recocido a 1000 K y una etapa de enfriamiento de 1000 K a 300K. Cabe resaltar que, para este proceso de calentamiento y enfriamiento el OG se modeló como un cuerpo rígido, y de esta manera se evitó que los cambios abruptos de temperatura dañaran la estructura. Los resultados muestran que el aumento de la temperatura favorece inicialmente al ordenamiento de la interlámina disminuyendo el tamaño de los poros hasta 500 K, posterior a esto el calentamiento favorece nuevamente la formación de poros hasta la etapa de recocido. En la etapa de calentamiento los poros aumentan y se estabilizan en la etapa de equilibrio a 300 K. También se evidencia el comportamiento de la lámina de OG, donde esta se desplaza en la interlámina a lo largo del recocido simulado ubicándose finalmente en la frontera entre el espacio vacío del poro y el poro conformado por iones de hidróxido de calcio y moléculas de agua como se observa en la

Figura 44.

Con el fin de evaluar y determinar los tipos de átomos que influyen en la formación del poro y el efecto y posicionamiento de la lámina de OG en la estructura del gel C-S-H, se calcularon mapas de densidad de masa sobre los planos 100 y 010 de las celdas de simulación para las moléculas de

Figura 44. Mapas de densidad de masa en los planos 100 y 010 de los modelos gel C-S-H y OG para la relación C/O 2.0 y W/S a) 1.3, b) 1.5, c) 1.7, d) 1.9 y e) 2.1.



agua, óxido de grafeno y los iones de hidróxido de calcio, de igual manera, este proceso se realizó para los distintos modelos con diferentes relaciones C/S, W/S y C/O.

En la Figura 44 se muestran los mapas de densidad de masa para los modelos con relación C/S 1.7, W/S 1.3, 1.5, 1.7, 1.9 y 2.1, y la relación C/O 2.0. Los resultados muestran el efecto de la concentración de agua sobre los modelos y el comportamiento de la lámina de OG en cada modelo. Inicialmente se observa un ligero aumento del tamaño del poro al aumentar la cantidad de aguas, y se observa como la lámina de OG se despliega en la región interlamina de la estructura,

quedando prácticamente rodeada por moléculas de agua e iones de hidróxido de calcio. Del mismo modo se evidencia que la formación y forma del poro está atribuida a la distribución uniforme de iones de hidróxido de calcio y moléculas de agua. También se hace evidente las regiones en donde van las láminas complejas de calcio y silicio, ya que presentan densidad cero y están en los extremos de la caja de simulación, La presencia de moléculas de agua y iones de hidróxido de calcio en estas láminas está asociada a la difusión de estas durante el proceso de recocido simulado. Para las láminas de OG con la relación C/O 2.5 (apéndice C) se observa nuevamente el aumento del tamaño del poro al aumentar la cantidad de aguas, y su vez se observa que los poros están formados por la distribución uniforme de las moléculas de agua y iones de hidróxido de calcio. Pero en este caso se observa un leve aumento del doblamiento de la lámina de OG debido al incremento de la relación C/O. Para las láminas con relación C/O de 3.0 (apéndice C) se observa nuevamente el incremento del tamaño del poro al aumentar el número de moléculas de agua. Y debido al aumento de la relación C/O la lámina de OG se extiende de mejor manera en la frontera del poro con el espacio vacío, y así tomando la forma de la superficie del poro. Finalmente, con respecto a las láminas con relación C/O 3.5 se evidencia el mismo comportamiento del tamaño de poro al aumentar la relación W/S, pero en este caso el aumento de la relación para la lámina de OG permite una mejor movilidad y curvatura de la lámina, y de esta manera la lámina de OG se sitúa sobre la superficie o el límite de las moléculas de agua y iones de hidróxido de calcio con el poro.

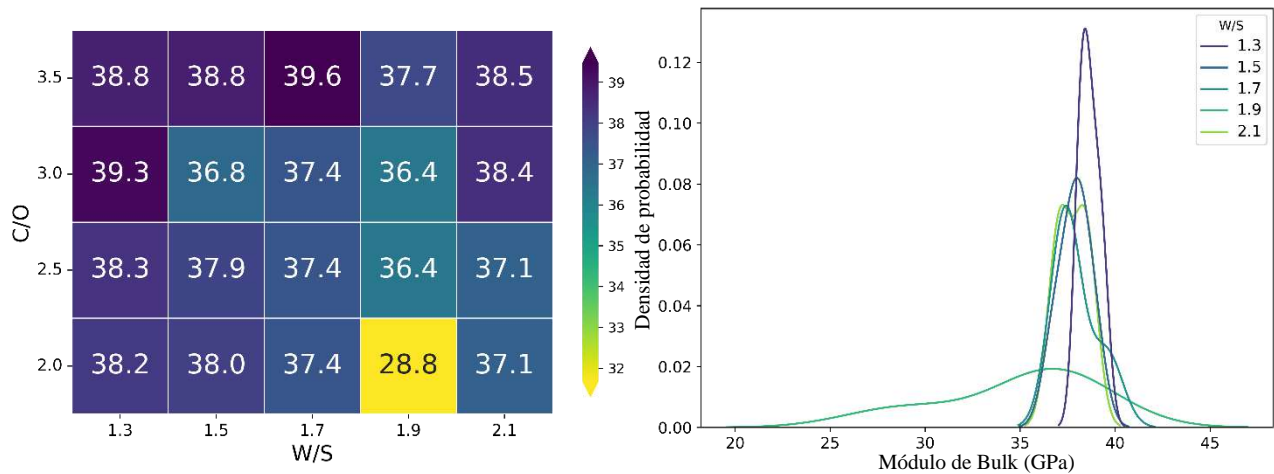
Para cada uno de estos modelos se observa la relación entre el tamaño del poro y la cantidad de moléculas de aguas, donde el tamaño del poro aumenta al incrementar la cantidad de aguas. De igual manera, se observa como la lámina de OG se sitúa en la frontera entre el poro y las moléculas de agua e hidróxido de calcio, o se sitúa atravesando el poro. A su vez se evidencia como el

plegamiento o doblamiento en forma de hojuela de la estructura de OG se ve afectada al aumentar la relación C/O, donde el aumento de esta está asociado a un menor grado de oxidación permitiendo que la lámina presente un mejor carácter hidrofóbico y de esta manera se sitúe y bordee el poro del gel C-S-H. Además, los mapas de densidad de masa permitieron determinar el papel que tienen las moléculas de agua y los iones de hidróxido en la formación del poro, y a su vez como se distribuyen entre estas.

5.5.1 Propiedades mecánicas

Ahora bien, con el fin de evaluar el efecto de la inclusión de láminas de óxido de grafeno sobre las propiedades mecánicas, se calcularon los módulos de Bulk total, Shear total, Young y relación de Poisson. En la Figura 45 se presentan un mapa de calor y un KDE para los distintos módulos de Bulk total para diferentes relaciones W/S (1.3, 1.5, 1.7, 1.9 y 2.1) y C/O (2.0 2.5, 3.0 y 3.5) con una relación de C/S de 1.7, donde se observa que la variación del módulo va de 36.4 GPa a 39.6 GPa y evidenciando que al aumentar la relación W/S se presenta una disminución del módulo, del mismo modo el aumento de la relación C/O en la lámina de OG induce un pequeño aumento en el valor del módulo.

Figura 45. Mapa de calor y KDE de los módulos de Bulk Total para el modelo C-S-H y OG.



Al igual la distribución permite observar la distribución del módulo para las distintas relaciones C/O, donde los valores de máxima probabilidad van de 37.0 GPa a 39.0 GPa. Con el fin de evidenciar el cambio de los módulos de Bulk total para cada una de las relaciones evaluadas, en la Tabla 20 se muestran los valores de los módulos y entre paréntesis la variación porcentual con respecto al modelo sin OG, observando que la variación aumenta en la mayoría de los casos al aumentar la relación C/O, de igual manera la variación aumenta al aumentar la cantidad de moléculas de agua o la relación W/S.

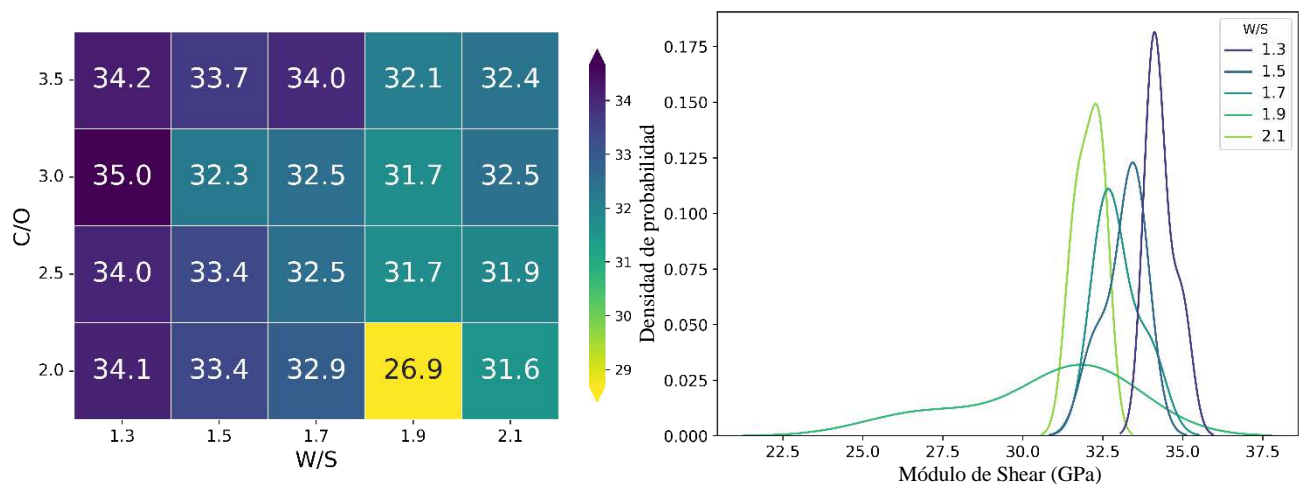
Tabla 20. Comparación de los módulos de Bulk total para los modelos de gel C-S-H con y sin OG con relación C/S 1.7.

W/S	C/O				
	Sin GO	2.0	2.5	3.0	3.5
1.3	36.4	38.2(4.9)	38.3(5.2)	39.3(8.0)	39.8(9.3)
1.5	36.0	38.0(5.6)	37.9(5.3)	36.8(2.2)	38.8(7.8)
1.7	34.4	37.4(8.7)	38.2(11.0)	37.4(8.7)	39.6(15.1)
1.9	37.8	37.3(1.3)	37.5(0.8)	36.4(3.7)	37.7(4.3)
2.1	30.3	37.1(22.4)	37.1(22.4)	38.4(26.7)	38.5(27.1)

Para el caso del módulo de Shear total, en la Figura 46 se presentan los módulos para las distintas relaciones de los modelos C-S-H y OG, donde se observa que la variación del módulo va de 31.6 GPa a 35.0 GPa y al aumentar la relación W/S se presenta una disminución del módulo. De manera similar, aumentar la relación C/O en el OG genera un ligero aumento en este módulo. Con respecto a la distribución se observa que los máximos valores están distribuidos entre 32.0 GPa a 35.0 GPa.

Y a su vez en la Tabla 21 se muestran nuevamente los valores de los módulos de Shear total con

Figura 46. Mapa de calor y KDE de los módulos de Shear Total para el modelo C-S-H y OG.



sus respectivas variaciones porcentuales con respecto al modelo sin OG. Los resultados muestran que el módulo aumenta a medida que las relaciones W/S y C/O incrementan.

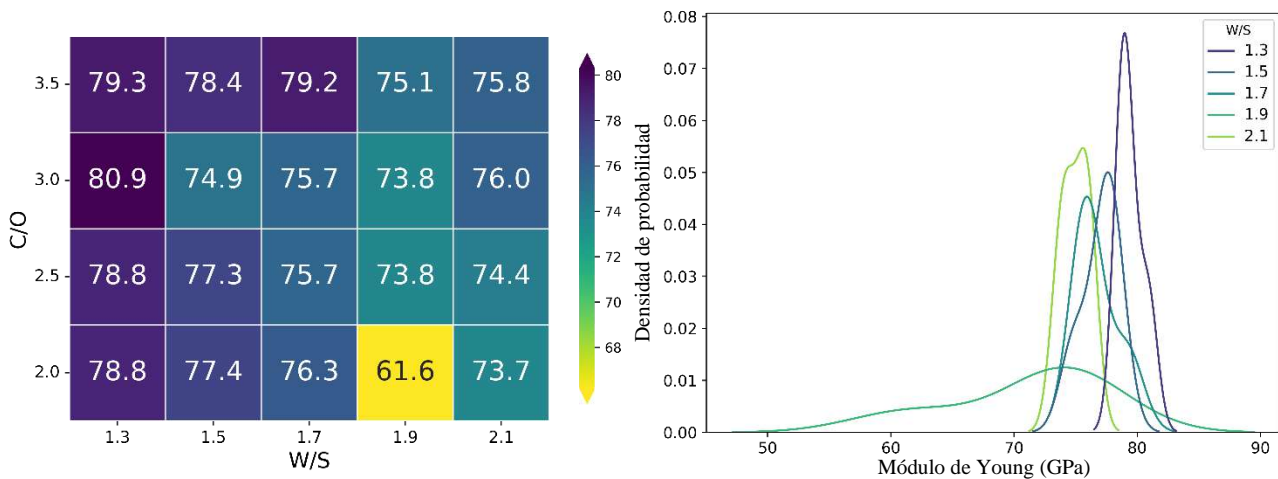
Tabla 21. Comparación de los módulos de Shear total para los modelos de gel C-S-H con y sin OG con relación C/S 1.7.

W/S	C/O				
	Sin GO	2.0	2.5	3.0	3.5
1.3	29.9	34.1(14.0)	34.0(13.7)	35.0(17.1)	34.2(14.4)
1.5	29.0	33.4(15.2)	33.4(15.2)	32.3(11.4)	33.7(16.2)
1.7	27.6	32.9(19.2)	32.5(17.8)	32.5(17.8)	34.0(23.2)
1.9	29.2	31.7(6.0)	31.7(6.0)	31.7(6.0)	32.1(7.4)
2.1	23.7	31.6(33.3)	31.9(34.6)	32.5(37.1)	32.4(36.7)

Con respecto al módulo de Young, en la Figura 47 que el módulo aumenta de 73.7 GPa a 80.9 GPa, y disminuye al aumentar la relación W/S. La relación C/O en el OG permite un ligero aumento en este módulo. En cuanto a la distribución, se observó que varía entre 75.0 GPa y 80.0 GPa.

Ahora bien, en la Tabla 22 aparecen los valores del módulo de Young para los mismos modelos

Figura 47. Mapa de calor y KDE de los módulos de Young para el modelo C-S-H y OG.

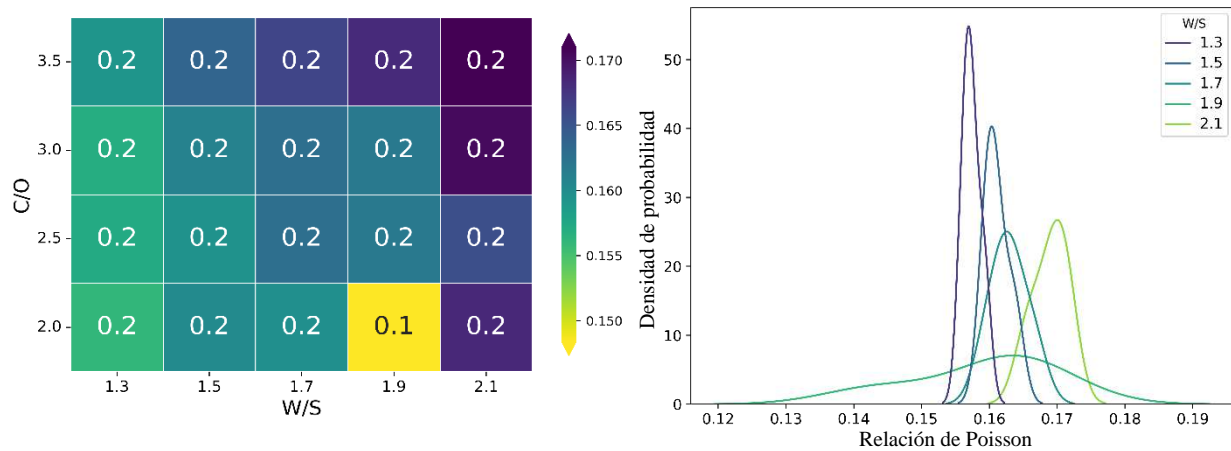


anteriores, con OG y sin GO, observando nuevamente la misma tendencia de aumento del de la variación porcentual al incrementarse la relación C/O y W/S.

Tabla 22. Comparación de los módulos de Young para los modelos de gel C-S-H con y sin OG con relación C/S 1.7.

W/S	C/O				
	Sin GO	2.0	2.5	3.0	3.5
1.3	70.3	78.8(12.1)	78.8(12.1)	80.9(15.1)	79.3(12.8)
1.5	68.6	77.4(12.8)	77.3(12.7)	74.9(9.2)	78.4(14.3)
1.7	65.3	76.3(16.8)	76.2(16.7)	75.7(15.9)	79.2(21.3)
1.9	69.7	74.7(7.2)	75.8(8.8)	75.3(8.0)	75.1(7.7)
2.1	56.5	73.7(30.4)	74.4(31.7)	76.0(34.5)	75.8(34.2)

Finalmente, en la Figura 48 se presentan las relaciones de Poisson para los modelos con OG, donde el mapa de calor permite evidenciar que los valores van de 0.156 a 0.171, donde se observa un aumento de la relación al incrementar las relaciones C/O y W/S. De igual manera, las **Figura 48.** Mapa de calo y KDE de las relaciones de Poisson para el modelo C-S-H y OG.



distribuciones permiten observar que el valor va desde 0.158 a 0.169. En la Tabla 23 muestra los valores de las relaciones de Poisson para los modelos, con y sin OG, y en este caso se observa que al disminuir las relaciones W/S y C/O la diferencia entre los valores aumenta.

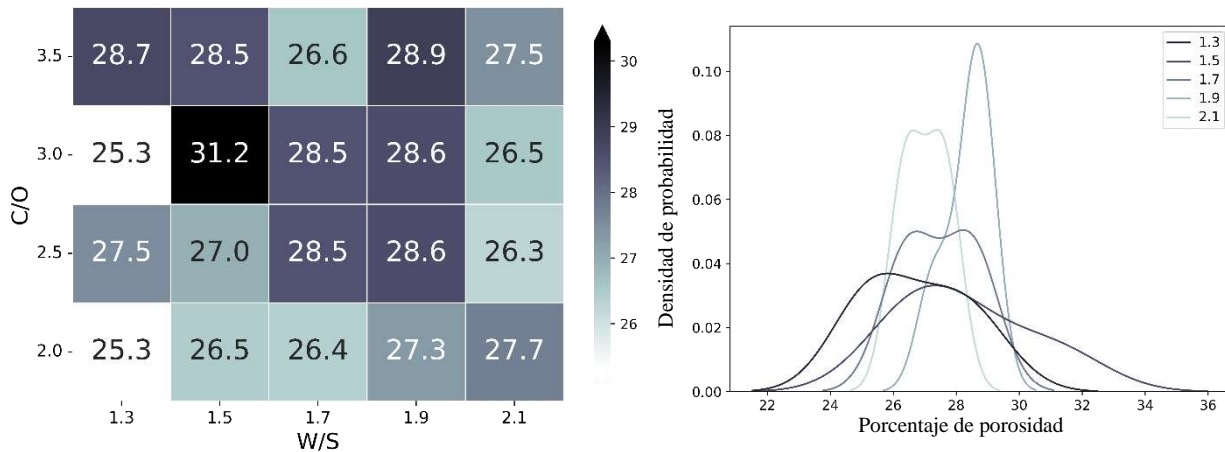
Tabla 23. Comparación de las relaciones de Poisson para los modelos de gel C-S-H con y sin OG con relación C/S 1.7.

W/S	C/O				
	Sin GO	2.0	2.5	3.0	3.5
1.3	0.19	0.16(17.5)	0.16(16.9)	0.16(17.0)	0.16(15.9)
1.5	0.19	0.16(16.6)	0.16(17.0)	0.16(16.2)	0.16(14.8)
1.7	0.18	0.16(13.1)	0.16(11.9)	0.16(11.5)	0.17(9.6)
1.9	0.18	0.16(10.6)	0.16(10.1)	0.16(11.3)	0.17(7.7)
2.1	0.18	0.17(5.4)	0.17(7.0)	0.17(4.3)	0.17(3.8)

5.5.2 Análisis de porosidad

Se evaluó el efecto de los modelos de gel C-S-H sobre la porosidad, área superficial y área superficial específica del poro. En la Figura 49 se muestran los cambios del porcentaje de porosidad para las distintas relaciones W/S y C/O para la relación C/S de 1.7, observando una

Figura 49. Mapa de calor y KDE para el porcentaje de porosidad de los modelos de gel C-S-H y OG.



ligera tendencia de aumento del tamaño del poro al incrementar las relaciones W/S y C/O, variando desde 25.3% a 31.2%. El rango de valores más probable para las distintas relaciones C/O en la distribución KDE está entre 26.0% y 28.0%. Al igual, la Tabla 24 se muestran los valores de porosidad, donde se observa que al aumentar la relación W/S el valor de variación porcentual aumenta en comparación a la relación C/O, donde se ve que el cambio de la porosidad no se ve afectada por el aumento de la relación C/O.

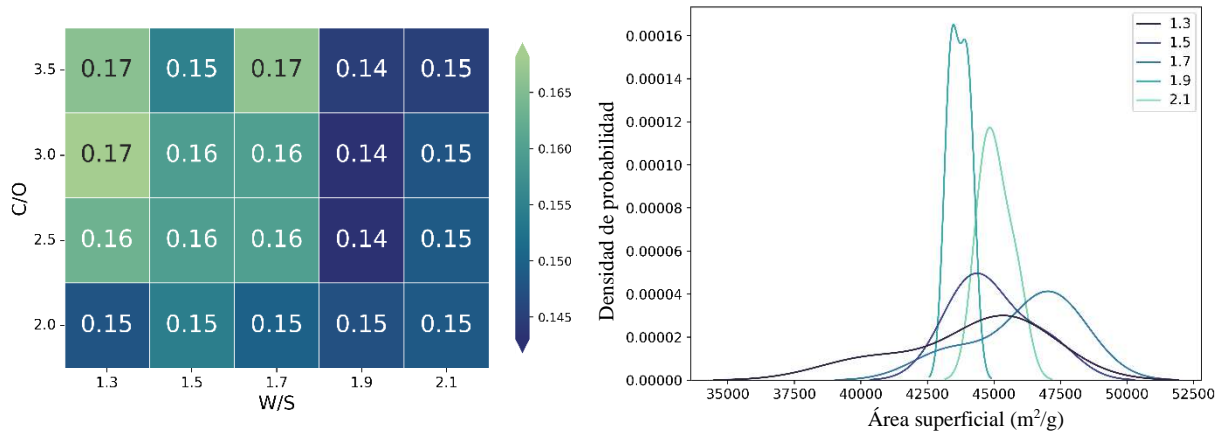
Tabla 24. Comparación de los porcentajes de porosidad para los modelos de gel C-S-H con y sin OG con relación C/S 1.7.

W/S	C/O				
	Sin GO	2.0	2.5	3.0	3.5
1.3	30.1	25.3(15.9)	27(10.3)	28.5(5.3)	28.9(4.0)

1.5	30.9	27.5(11.0)	31.2(1.0)	26.6(13.9)	27.7(10.4)
1.7	31.9	25.3(20.7)	28.5(10.7)	27.3(14.4)	26.3(17.6)
1.9	34.3	28.7(16.3)	26.4(23.0)	28.6(16.6)	26.5(22.7)
2.1	37.6	26.5(29.5)	28.5(24.2)	28.6(23.9)	27.5(26.9)

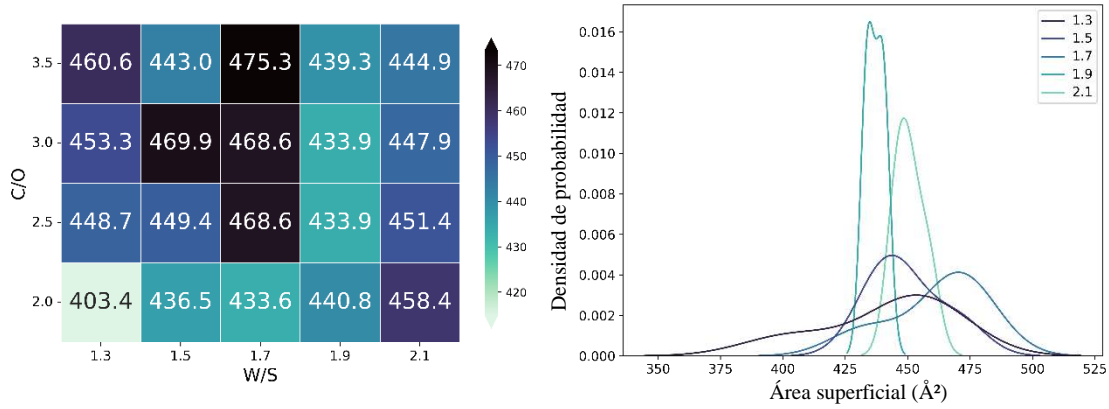
Con respecto al área superficial específica, en la Figura 50 se muestran las distintas relaciones de módulo para los modelos C-S-H y OG, teniendo en cuenta que el cambio varía entre 0.14 m²/g y 0.17 m²/g, y en este caso se evidencia que el módulo disminuye al aumentar la relación W/S y

Figura 50. Mapa de calor y KDE para el área superficial específica de los modelos de gel C-S-H y OG.



C/O.

Finalmente, en Figura 51 se evidencian los cambios del área superficial para las mismas relaciones antes descritas, obteniendo que el área varía entre 403.4 nm² a 468.6 nm², y se evidencia que el área aumenta al incrementar la relación W/S y C/O.

Figura 51. Mapa de calor y KDE para el área superficial de los modelos de gel C-S-H y OG.

Con respecto a las distribuciones, se observa que las regiones en donde las densidades de probabilidad son más probables están entre 425.0 nm² a 450.0 nm².

6. Conclusiones

La implementación del recocido simulado sirvió como protocolo de preparación para cada una de las estructuras del gel C-S-H. Donde se evidenció que el uso de rampas de temperatura permite mejorar la estructura sin que se pierda memoria estructural de la geometría inicial de Tobermorita de 14 Å, ocasionando que los defectos estructurales de la lámina compleja generados por la eliminación aleatoria de átomos de silicio sean reducidos debido a la reorganización de los átomos de silicios tetraédricos y calcio octaédricos. Al igual se evidenció el reordenamiento de los iones de hidróxido de calcio y moléculas de agua dando origen al poro interlaminar del gel. Y se determinó la migración de moléculas de aguas hacia la lámina compleja independientemente de la presencia de moléculas de agua en la lámina compleja, favorecida por el proceso de calentamiento del recocido simulado.

El cálculo de perfiles de deformación-esfuerzo permitió analizar el comportamiento del gel C-S-H al ser sometido a estiramientos en cada uno de sus ejes (x , y y z), dando como resultado que para cada uno de los modelos el punto de fluencia es mayor en el eje y y menor en los ejes x y z , debido a que las cadenas silicio están orientadas paralelas al eje y . Se observó que estos valores disminuyen al aumentar las relaciones C/S y W/S. De igual manera, se determinó por medio de una corrección empírica que hay un aumento considerable de estos valores entre los modelos que fueron evaluados con el campo de fuerza CSHFF (Modelos I y II) y los que fueron evaluados con el campo de fuerza ClayFF (Modelos III y IV), evidenciando que el campo de fuerza ClayFF subestima los valores en x y y , mientras que para el campo de fuerza CSHFF sobrestima el valor de z . Al igual se determinó que la discrepancia entre los valores obtenidos en los modelos que

contienen moléculas de agua en la interlamina y los que no, es mínima, y así concluyendo que las moléculas de agua en la interlámina no afectan significativamente al gel C-S-H.

La determinación de las propiedades mecánicas como el módulo de Bulk, Shear, Young y relación de Poisson permitió evidenciar el aumento de los módulos al disminuir la relación C/S y W/S, y el aumento de la relación de Poisson al aumentar la relación W/S. De igual forma, se realizó una corrección empírica que evidenció un incremento significativo de las propiedades mecánicas entre los de los modelos que fueron evaluados con el campo de fuerza CSHFF (Modelos I y II) y los que fueron evaluados por el campo de fuerza ClayFF (Modelos III y IV), y así demostrando que los valores obtenidos con campo de fuerza ClayFF son más cercanos al valor experimental, mientras que los obtenidos con el campo de fuerza CSHFF son sobreestimados a excepción de la relación de Poisson. Al igual se demostró el efecto de la inclusión de moléculas de agua en las láminas complejas sobre el entorno local de los átomos de silicio y calcio, evidenciando que no se ven significativamente afectados, ya que los perfiles de distribución radial y angular no presentan cambios considerables entre cada uno de los modelos. Sin embargo, las propiedades mecánicas para estos sistemas incrementan entre el 2.0% al 7.0% cuando estas moléculas no están presentes, que está asociado a la migración de las moléculas de agua ya presentes en la interlámina a distintas posiciones de la interlámina debido al proceso de calentamiento del recocido simulado.

El incremento de las relaciones C/S y W/S inducen un incremento de la porosidad desde un 14.0% a un 31.0% para el campo de fuerza ClayFF y del 2.0% al 11.0% para el campo de fuerza CSHFF. Del mismo modo, al realizar una corrección empírica sobre estos datos se determina que hay una leve tendencia de aumento entre la porosidad y el contenido de moléculas de agua, y se

evidencia un aumento de este en los modelos evaluados con el campo de fuerza ClayFF en comparación con los evaluados con el campo de fuerza CSHFF. De igual manera, se comparan los calculados con el reportado experimentalmente de 26.0% (Hou, 2020), obteniendo así que para el modelo I la variación está en un rango entre 8.8% - 31.2%, para el modelo II está entre 4.8% - 21.7%, para el modelo III entre 73.8% - 85.5% y para el modelo IV está entre 69.8% - 87.2%, y de esta manera corroborando que los valores de porosidad más cercanos al valor experimental son los obtenidos con el campo de fuerza ClayFF. De forma similar, se evidencia que área superficial del poro aumenta al incrementar el tamaño del poro, y a su vez el área superficial específica se ve restringida a valores cercanos a 0.15 m²/g para el campo de fuerza ClayFF y 0.9 m²/g para el CSHFF.

Se determinó la influencia de la relación carbono-oxígeno (C/O) de una lámina de óxido de grafeno sobre las propiedades mecánicas y porosidad del gel C-S-H, evidenciando que el aumento de la relación C/O está asociado al desplazamiento de la lámina de OG en las cavidades del poro, donde para bajas relaciones se observa que la lámina se posiciona dentro la pared del poro, debido a su alto carácter hidrofílico que lo hace más afín con las moléculas de agua e iones de hidróxido de calcio que conforman esta pares, y a medida que aumenta esta relación la lámina se posiciona entre la frontera del poro y la pared del poro. De igual forma, se demostró que la influencia del tamaño del poro está ligada a la relación C/O, donde a medida que esta aumenta el poro se hace levemente más grande. Para el caso de las propiedades mecánicas se determinó que para el módulo de Bulk, Shear y Young el incremento de la relación C/O) ocasiona un aumento del módulo que varía entre 4.9%-27.1%, 13.7%-36.7% y 7.2%-34.2% respectivamente.

Finalmente, se evidencian pequeñas disminuciones en el área superficial y área superficial específica al disminuir el grado de oxidación del GO.

7. Recomendaciones

Evaluar el efecto del tamaño de las láminas de OG y la inclusión de dos o más sobre las propiedades mecánicas del sistema a diferentes condiciones de temperatura y presión.

Implementar campos de fuerza reactivos para determinar la polimerización de las cadenas de silicio durante el proceso de recosido simulado.

Evaluar el efecto de la inclusión moléculas que se encuentran en el aire (N_2 , O_2 , Ar y CO_2) sobre las propiedades mecánicas del gel C-S-H.

Referencias Bibliográficas

- Alizadeh, R., Raki, L., Makar, J. M., Beaudoin, J. J., & Moudrakovski, I. (2009). Hydration of tricalcium silicate in the presence of synthetic calcium--silicate--hydrate. *Journal of Materials Chemistry*, 19(42), 7937–7946.
- 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.
- Allen, A. J., Thomas, J., Jennings, H. M., & others. (2007). *Composition and Density of Amorphous Calcium-Silicate-Hydrate in Cement*.
- Berendsen, H. J. C., Grigera, J. R., & Straatsma, T. P. (1987). The missing term in effective pair potentials. *Journal of Physical Chemistry*, 91(24), 6269–6271.
- Bittnar, Z., Bartos, P. J. M., Nemecek, J., Smilauer, V., & Zeman, J. (2009). *Nanotechnology in Construction: Proceedings of the NICOM3*. Springer Science & Business Media.
- 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.
- Bonaccorsi, E., Merlino, S., & Taylor, H. F. W. (2004). The crystal structure of jennite, Ca₉Si₆O₁₈(OH) 6·8H₂O. *Cement and Concrete Research*, 34(9), 1481–1488.
- Brandt, A. M. (2005). *Cement-based composites: materials, mechanical properties and performance*. CRC Press.
- 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.
- Brunauer, S., Kantro, D. L., & Copeland, L. E. (1958). The stoichiometry of the hydration of β -dicalcium silicate and tricalcium silicate at room temperature. *Journal of the American*

Chemical Society, 80(4), 761–767.

Bunch, J. S., Van Der Zande, A. M., Verbridge, S. S., Frank, I. W., Tanenbaum, D. M., Parpia, J. M., Craighead, H. G., & McEuen, P. L. (2007). Electromechanical resonators from graphene sheets. *Science*, 315(5811), 490–493.

Chiang, Y., & Chang, S. W. (2021). Bridging the gap between NMR measured mean silicate chain length and nano-scale silicate polymorphism of calcium silicate hydrates. *Cement and Concrete Research*, 140, 106268. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106268>

Cho, B. H., Chung, W., & Nam, B. H. (2020). Molecular dynamics simulation of Calcium-Silicate-Hydrate for Nano-Engineered cement composites—a review. *Nanomaterials*, 10(11), 2158.

Chuah, S., Pan, Z., Sanjayan, J. G., Wang, C. M., & Duan, W. H. (2014). Nano reinforced cement and concrete composites and new perspective from graphene oxide. *Construction and Building Materials*, 73, 113–124.

Constantinides, G., & Ulm, F.-J. (2007). The nanogranular nature of C--S--H. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 55(1), 64–90.

Cygan, R. T., Greathouse, J. A., Heinz, H., & Kalinichev, A. G. (2009). Molecular models and simulations of layered materials. *Journal of Materials Chemistry*, 19(17), 2470–2481.

Devi, S. C., & Khan, R. A. (2020). Effect of graphene oxide on mechanical and durability performance of concrete. *Journal of Building Engineering*, 27, 101007.

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), 6131–6145.

Drewery, C. L. (2019). *Compositional Optimization of Amyloid-Graphene Oxide Nanohybrids for Biomaterials*.

- Du, S., Wu, J., AlShareedah, O., & Shi, X. (2019). Nanotechnology in cement-based materials: A review of durability, modeling, and advanced characterization. *Nanomaterials*, *9*(9), 1213.
- Frenkel, D., & Smit, B. (2001). *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications* (Vol. 1). Elsevier.
- Frenkel, D., & Smit, B. (2002). Understanding molecular simulation: From algorithms to applications. In *Computational sciences series* (Vol. 1, pp. 1–638). Elsevier (formerly published by Academic Press).
- 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>
- Garbev, K., Beuchle, G., Bornefeld, M., Black, L., & Stemmermann, P. (2008). Cell dimensions and composition of nanocrystalline calcium silicate hydrate solid solutions. Part 1: synchrotron-based X-ray diffraction. *Journal of the American Ceramic Society*, *91*(9), 3005–3014.
- Garboczi, E. J. (2009). Concrete nanoscience and nanotechnology: Definitions and applications. In *Nanotechnology in Construction 3* (pp. 81–88). Springer.
- Georgakilas, V., Tiwari, J. N., Kemp, K. C., Perman, J. A., Bourlinos, A. B., Kim, K. S., & Zboril, R. (2016). Noncovalent functionalization of graphene and graphene oxide for energy materials, biosensing, catalytic, and biomedical applications. *Chemical Reviews*, *116*(9), 5464–5519.
- Grangeon, S., Claret, F., Lerouge, C., Warmont, F., Sato, T., Anraku, S., Numako, C., Linard, Y., & Lanson, B. (2013). On the nature of structural disorder in calcium silicate hydrates with a

- calcium/silicon ratio similar to tobermorite. *Cement and Concrete Research*, 52, 31–37.
- 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.
- Groves, G. W. (1986). TEM studies of cement hydration. *MRS Online Proceedings Library Archive*, 85.
- Hamid, S. A. (1981). The crystal structure of the 11Å natural tobermorite $\text{Ca}_{2.25}[\text{Si}_{3.5}(\text{OH})_{1.5}]\cdot\text{H}_2\text{O}$. *Zeitschrift Für Kristallographie-Crystalline Materials*, 154(3–4), 189–198.
- Hill, R. (1952). The elastic behaviour of a crystalline aggregate. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 65(5), 349.
- 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>
- Hou, D., & Li, Z. (2014). Molecular dynamics study of water and ions transported during the nanopore calcium silicate phase: Case study of jennite. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 26(5), 930–940. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0000886](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000886)
- Hou, D., Ma, H., Zhu, Y., & Li, Z. (2014). Calcium silicate hydrate from dry to saturated state: Structure, dynamics and mechanical properties. *Acta Materialia*, 67, 81–94.
- Hou, D., Yu, J., Liu, Q.-F., Dong, B., Wang, X., Wang, P., & Wang, M. (2020). Nanoscale insight on the epoxy-cement interface in salt solution: A molecular dynamics study. *Applied Surface Science*, 509. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145322>
- Humphrey, W., Dalke, A., & Schulten, K. (1996). VMD -- Visual Molecular Dynamics. *Journal of Molecular Graphics*, 14, 33–38.
- Jennings, H. M., Bullard, J. W., Thomas, J. J., Andrade, J. E., Chen, J. J., & Scherer, G. W. (2008).

Characterization and modeling of pores and surfaces in cement paste: correlations to processing and properties. *Journal of Advanced Concrete Technology*, 6(1), 5–29.

Jensen, F. (2017). *Introduction to computational chemistry*. John Wiley & Sons.

Kirkpatrick, R. J., Kalinichev, A. G., Hou, X., & Struble, L. (2005). Experimental and molecular dynamics modeling studies of interlayer swelling: water incorporation in kanemite and ASR gel. *Materials and Structures*, 38(4), 449–458.

Knyazev, A. V., & Lashuk, I. (2008). Steepest descent and conjugate gradient methods with variable preconditioning. *SIAM Journal on Matrix Analysis and Applications*, 29(4), 1267–1280.

Kovačević, G., Nicoleau, L., Nonat, A., & Veryazov, V. (2016). Revised atomistic models of the crystal structure of C-S-H with high C/S ratio. *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie*, 230(9), 1411–1424. <https://doi.org/10.1515/zpch-2015-0718>

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

Laugesen, J. L. (2005). Density functional calculations of elastic properties of portlandite, Ca (OH)₂. *Cement and Concrete Research*, 35(2), 199–202.

Leach, A. R., & Leach, A. R. (2001). *Molecular modelling: principles and applications*. Pearson education.

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.

Lewars, E. (2003). Computational chemistry. *Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*, 318.

- Lv, S., Ma, Y., Qiu, C., Sun, T., Liu, J., & Zhou, Q. (2013). Effect of graphene oxide nanosheets of microstructure and mechanical properties of cement composites. *Construction and Building Materials*, *49*, 121–127.
- Ma, H., & Li, Z. (2013). Realistic pore structure of Portland cement paste: experimental study and numerical simulation. *Computers and Concrete*, *11*(4), 317–336.
- Mishra, R. K., Mohamed, A. K., Geissbühler, D., Manzano, H., Jamil, T., Shahsavari, R., Kalinichev, A. G., Galmarini, S., Tao, L., Heinz, H., Pellenq, R., van Duin, A. C. T., Parker, S. C., Flatt, R. J., & Bowen, P. (2017). cemff: A force field database for cementitious materials including validations, applications and opportunities. *Cement and Concrete Research*, *102*(September), 68–89. <https://doi.org/>
- Papatzani, S., Paine, K., & Calabria-Holley, J. (2015). A comprehensive review of the models on the nanostructure of calcium silicate hydrates. *Construction and Building Materials*, *74*, 219–234.
- Pelleg, J. (2012). *Mechanical properties of materials* (Vol. 190). Springer Science & Business Media.
- Pellenq, R. J.-M., Kushima, A., Shahsavari, R., Van Vliet, K. J., Buehler, M. J., Yip, S., & Ulm, F.-J. (2009). A realistic molecular model of cement hydrates. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *106*(38), 16102–16107.
- Pellenq, R. J. M., Kushima, A., Shahsavari, R., Van Vliet, K. J., Buehler, M. J., Yip, S., & Ulm, F. J. (2009). A realistic molecular model of cement hydrates. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, *106*(38), 16102–16107. <https://doi.org/10.1073/pnas.0902180106>
- Rakiewicz, E. F., Benesi, A. J., Grutzeck, M. W., & Kwan, S. (1998). Determination of the state

- of water in hydrated cement phases using deuterium NMR spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society*, 120(25), 6415–6416.
- Rapaport, D. C., & Rapaport, D. C. R. (2004). *The art of molecular dynamics simulation*. Cambridge university press.
- Renaudin, G., Russias, J., Leroux, F., Cau-dit-Coumes, C., & Frizon, F. (2009). Structural characterization of C-S-H and C-A-S-H samples—Part II: Local environment investigated by spectroscopic analyses. *Journal of Solid State Chemistry*, 182(12), 3320–3329.
- Richardson, I. G. (1999). The nature of CSH in hardened cements. *Cement and Concrete Research*, 29(8), 1131–1147.
- Richardson, I. G. (2008). The calcium silicate hydrates. *Cement and Concrete Research*, 38(2), 137–158.
- Sanchez, F., & Sobolev, K. (2010). Nanotechnology in concrete—a review. *Construction and Building Materials*, 24(11), 2060–2071.
- Scrivener, K. L. (2009). Nanotechnology and cementitious materials. In *Nanotechnology in Construction 3* (pp. 37–42). Springer.
- Scrivener, K. L., & Kirkpatrick, R. J. (2008). Innovation in use and research on cementitious material. *Cement and Concrete Research*, 38(2), 128–136.
- Selvam, R. P., Subramani, V. J., Murray, S., & Hall, K. D. (2009). *Potential application of nanotechnology on cement based materials*.
- 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.

- Shahsavari, R., Pellenq, R. J. M., & Ulm, F. J. (2011). Empirical force fields for complex hydrated calcio-silicate layered materials. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *13*(3), 1002–1011. <https://doi.org/10.1039/c0cp00516a>
- Siklitskaya, A., Gacka, E., Larowska, D., Mazurkiewicz-Pawlicka, M., Malolepszy, A., Stobiński, L., Marciniak, B., Lewandowska-Andrałójć, A., & Kubas, A. (2021). Lerf--Klinowski-type models of graphene oxide and reduced graphene oxide are robust in analyzing non-covalent functionalization with porphyrins. *Scientific Reports*, *11*(1), 1–14.
- Sinclair, R. C., & Coveney, P. V. (2019). Modelling nanostructure in graphene oxide: inhomogeneity and the percolation threshold. *Journal of Chemical Information and Modeling*, *59*(6), 2741–2745. <https://doi.org/10.1021/acs.jcim.9b00114>
- Siu, S. W. I., Pluhackova, K., & Böckmann, R. A. (2012). Optimization of the OPLS-AA force field for long hydrocarbons. *Journal of Chemical Theory and Computation*, *8*(4), 1459–1470.
- Speziale, S., Reichmann, H. J., Schilling, F. R., Wenk, H. R., & Monteiro, P. J. M. (2008). Determination of the elastic constants of portlandite by Brillouin spectroscopy. *Cement and Concrete Research*, *38*(10), 1148–1153.
- Stukowski, A. (2009). Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO--the Open Visualization Tool. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, *18*(1), 15012.
- Thompson, A. P., Aktulga, H. M., Berger, R., Bolintineanu, D. S., Brown, W. M., Crozier, P. S., in 't Veld, P. J., Kohlmeyer, A., Moore, S. G., Nguyen, T. D., Shan, R., Stevens, M. J., Tranchida, J., Trott, C., & Plimpton, S. J. (2022). LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales. *Comp. Phys. Comm.*, *271*, 108171. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2021.108171>

- Wang, P. Sen, Ferguson, M. M., Eng, G., Bentz, D. P., Ferraris, C. F., & Clifton, J. R. (1998). ^1H nuclear magnetic resonance characterization of Portland cement: molecular diffusion of water studied by spin relaxation and relaxation time-weighted imaging. *Journal of Materials Science*, 33(12), 3065–3071.
- Wert, C. A., & Thomson, R. M. (1965). Physics of Solids. *American Journal of Physics*, 33(5), 417. <https://doi.org/10.1119/1.1971608>
- Wicklein, B., Kocjan, A., Salazar-Alvarez, G., Carosio, F., Camino, G., Antonietti, M., & Bergström, L. (2015). Thermally insulating and fire-retardant lightweight anisotropic foams based on nanocellulose and graphene oxide. *Nature Nanotechnology*, 10(3), 277–283.

Apéndices

Apéndice A. Archivo de entrada para LAMMPS.

```

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

```

```

57. fix          f1 all box/relax iso 0.0
58. minimize    1.0e-10 1.0e-10 10000 1000000
59. unfix       f1
60.
61. # ----- reset timestep and dt -----
62. reset_timestep 0
63. timestep     ${fs}
64.
65. # ----- Output setting -----
66. # ----- Output setting -----
67. dump         md all custom 1000 md.lampstrj id mol type x y z ix iy iz
68. compute      msd water msd com yes average yes
69. compute      msd1 ohw msd com yes average yes
70. compute      msd2 caw msd com yes average yes
71.
72. variable Energy equal etotal
73. variable pe equal pe
74. variable ke equal ke
75. variable evdwl equal evdwl
76. variable ecoul equal ecoul
77. variable epair equal epair
78. variable elong equal elong
79. variable etail equal etail
80. variable temp equal temp
81. variable press equal press
82. variable vol equal vol
83. variable lx equal lx
84. variable ly equal ly
85. variable lz equal lz
86. variable density equal density
87.
88. # ----- Check equilibration setting -----
89. 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
90. fix  fout1 all ave/time 1000 1 1000 v_pe v_ke v_evdwl v_ecoul v_epair v_elong v_etail v_temp
    v_press v_vol v_lx v_ly v_lz v_density ave window 1 file min2.profile
91. fix      msd water ave/time 1 ${nfrequ} ${nfrequ} v_temp v_Energy v_density
    c_msd[4] file msddumpfile_water
92.
93. velocity    all create 300.0 123456789
94.
95. fix ab all shake 0.0001 20 0 b 2 a 1
96.
97. # ----- Equilibration (NVT) -----
98. print "----- Equilibration (NVT) start -----"
99. fix          f1 all nvt temp 300.0 300.0 ${tdamp}
100. run         ${nstep2}
101. unfix       f1
102. write_data  300up.dat
103. write_restart 300up.restart
104. # ----- Equilibration (NPT) -----
105.
106. print "----- Equilibration (NPT) start-----"
107. fix          f1 all npt temp 300.0 300.0 ${tdamp} iso 1.0 1.0 ${pdamp}
108. run         ${nstep}
109. unfix       f1
110. #-----INICIO DE ANNEALING-----
111. print "-----UPS RAMPS-----"
112. print "-----Up 300-400 NPT-----"
113. fix          f2 all npt temp 300.0 400.0 ${tdamp} iso 1.0 1.0 ${pdamp}
114. run          ${heatnpt}
115. unfix       f2
116. write_data  400up.dat

```

```
117. write_restart 400up.restart
118. print "-----Up 400-500 NPT-----"
119. fix      f2 all npt temp 400.0 500.0 ${tdamp} iso 1.0 1.0 ${pdamp}
120. run      ${heatnpt}
121. unfix    f2
122. write_data 500up.dat
123. write_restart 500up.restart
124. print "-----Up 500-600 NPT-----"
125. fix      f2 all npt temp 500.0 600.0 ${tdamp} iso 1.0 1.0 ${pdamp}
126. run      ${heatnpt}
127. unfix    f2
128. write_data 600up.dat
129. write_restart 600up.restart
130. print "-----Up 600-700 NPT-----"
131. fix      f2 all npt temp 600.0 700.0 ${tdamp} iso 1.0 1.0 ${pdamp}
132. run      ${heatnpt}
133. unfix    f2
134. write_data 700up.dat
135. write_restart 700up.restart
136. print "-----Up 700-800 NPT-----"
137. fix      f2 all npt temp 700.0 800.0 ${tdamp} iso 1.0 1.0 ${pdamp}
138. run      ${heatnpt}
139. unfix    f2
140. write_data 800up.dat
141. write_restart 800up.restart
142. print "-----Up 800-900 NPT-----"
143. fix      f2 all npt temp 800.0 900.0 ${tdamp} iso 1.0 1.0 ${pdamp}
144. run      ${heatnpt}
145. unfix    f2
146. write_data 900up.dat
147. write_restart 900up.restart
148. print "-----Up 900-1000 NPT-----"
149. fix      f2 all npt temp 900.0 1000.0 ${tdamp} iso 1.0 1.0 ${pdamp}
150. run      ${heatnpt}
151. unfix    f2
152.
153.
154. print "----- Equilibration (NVT) 1000 -----"
155. fix      f2 all nvt temp 1000.0 1000.0 ${tdamp}
156. run      ${heatnvt}
157. unfix    f2
158. write_data 1000up.dat
159. write_restart 1000up.restart
160. print "=====
161. print "-----Cooling-----"
162. print "=====
163.
164.
165. print "-----Down 1000K-900K NVT-----"
166. fix      f2 all nvt temp 1000 900 ${tdamp}
167. run      4000
168. unfix    f2
169. fix      f2 all nvt temp 900.0 900.0 ${tdamp}
170. run      4000
171. unfix    f2
172. write_data 900down.dat
173. write_restart 900down.restart
174. print "-----Down 900K-800K NVT-----"
175. fix      f2 all nvt temp 900 800 ${tdamp}
176. run      4000
177. unfix    f2
178. fix      f2 all nvt temp 800.0 800.0 ${tdamp}
179. run      4000
```

```
180. unfix      f2
181. write_data 800down.dat
182. write_restart 800down.restart
183.
184. print "-----Down 800K-700K NVT-----"
185. fix        f2 all nvt temp 800 700 ${tdamp}
186. run        4000
187. unfix      f2
188. fix        f2 all nvt temp 700.0 700.0 ${tdamp}
189. run        4000
190. unfix      f2
191. write_data 700down.dat
192. write_restart 700down.restart
193. print "-----Down 700K-600K NVT-----"
194. fix        f2 all nvt temp 700 600 ${tdamp}
195. run        4000
196. unfix      f2
197. fix        f2 all nvt temp 600.0 600.0 ${tdamp}
198. run        4000
199. unfix      f2
200. write_data 600down.dat
201. write_restart 600down.restart
202. print "-----Down 600K-500K NVT-----"
203. fix        f2 all nvt temp 600 500 ${tdamp}
204. run        4000
205. unfix      f2
206. fix        f2 all nvt temp 500.0 500.0 ${tdamp}
207. run        4000
208. unfix      f2
209. write_data 500down.dat
210. write_restart 500down.restart
211. print "-----Down 500K-400K NVT-----"
212. fix        f2 all nvt temp 500 400 ${tdamp}
213. run        4000
214. unfix      f2
215. fix        f2 all nvt temp 400.0 400.0 ${tdamp}
216. run        4000
217. unfix      f2
218. write_data 400down.dat
219. write_restart 400down.restart
220. print "-----Down 400K-300K NVT-----"
221. fix        f2 all nvt temp 400 300 ${tdamp}
222. run        4000
223. unfix      f2
224. fix        f2 all nvt temp 300.0 300.0 ${tdamp}
225. run        4000
226. unfix      f2
227.
228. # ----- Equilibration (NVT) -----
229. print "----- Equilibration (NVT) end -----"
230. fix        f1 all nvt temp 300.0 300.0 ${tdamp}
231. run        1000000
232. unfix      f1
233. write_data 300down.dat
234. write_restart 300down.restart
235. # ----- Equilibration (NPT) -----
236. print "----- Equilibration (NPT) end -----"
237. fix        f1 all npt temp 300.0 300.0 ${tdamp} iso 1.0 1.0 ${pdamp}
238. run        6000000
239. unfix      f1
240.
241. # ----- Output restart data -----
242. write_data 300p.dat
```

```
243. write_restart 300p.restart
244. include mech.mod
245.
246. print "=====
247. print "-----END-----"
248. print "=====
```

Apéndice B. Perfiles de densidad de masa.

Figura B 1. Perfil de densidad de masa y estructura del modelo I con C/S 1.3 y W/S 1.3, 1.5, 1.7, 1.9 y 2.1.

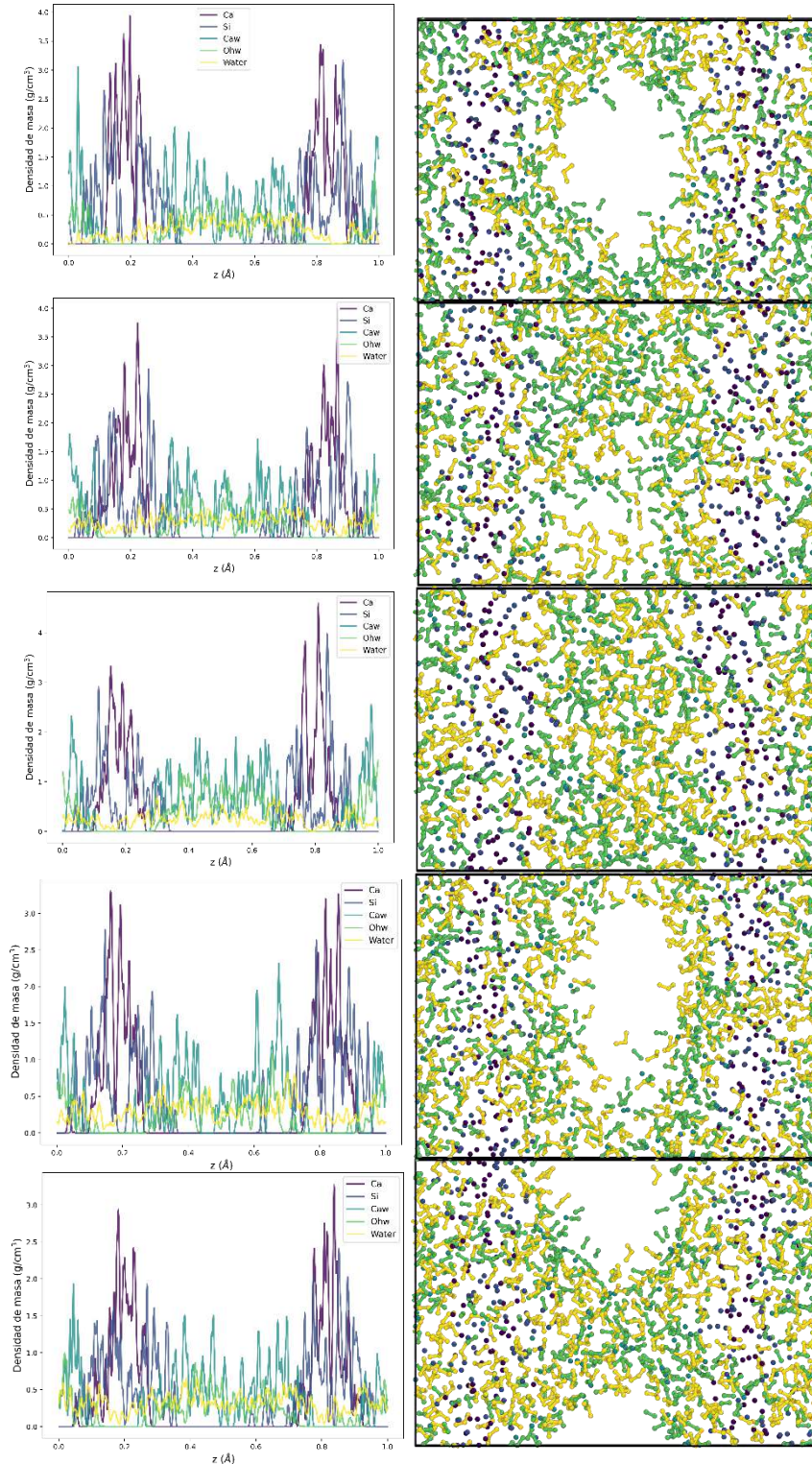


Figura B 2. Perfil de densidad de masa y estructura del modelo I con C/S 1.5 y W/S 1.3, 1.5, 1.7, 1.9 y 2.1.

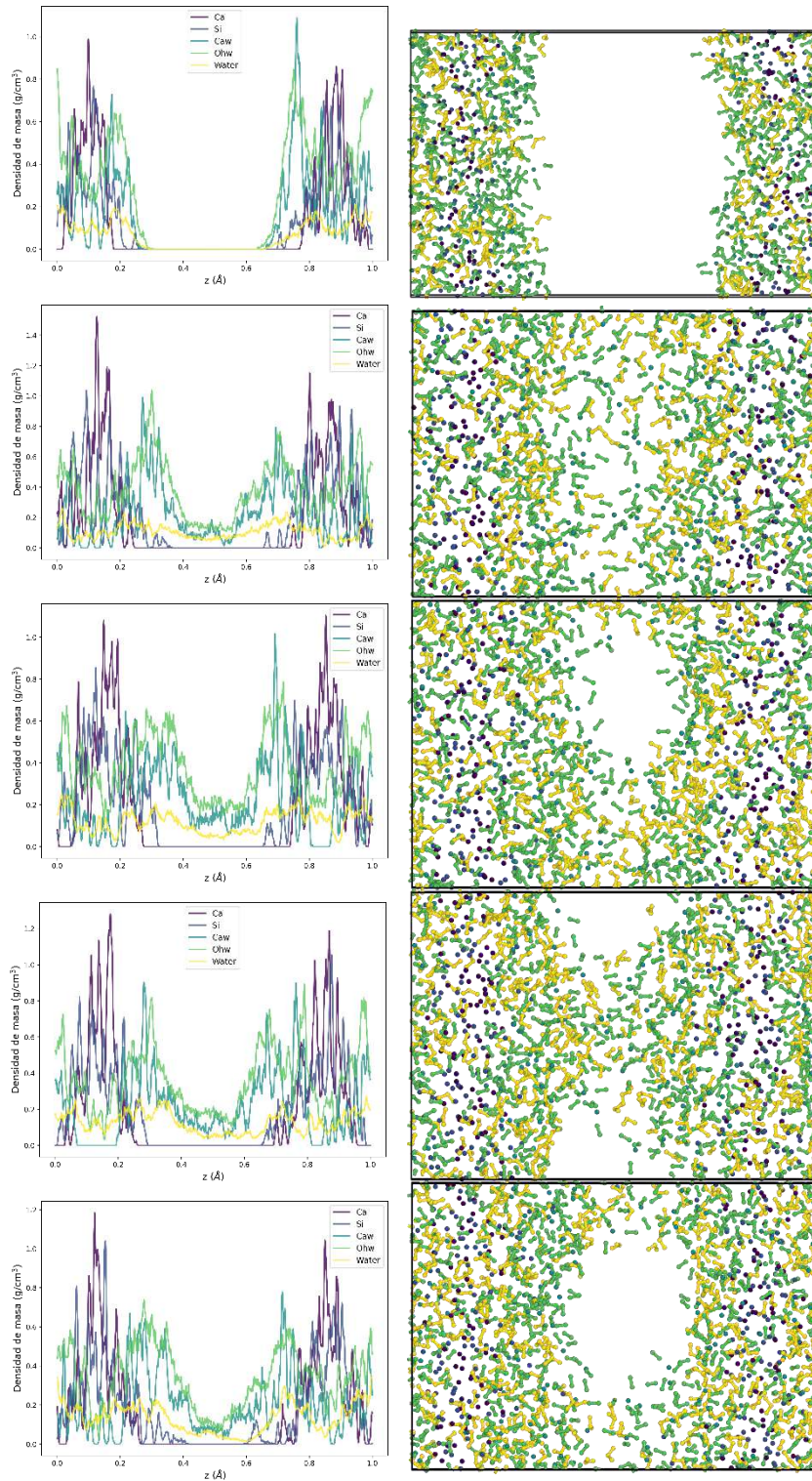


Figura B 3 Perfil de densidad de masa y estructura del modelo I con C/S 1.7 y W/S 1.3, 1.5, 1.7, 1.9 y 2.1.

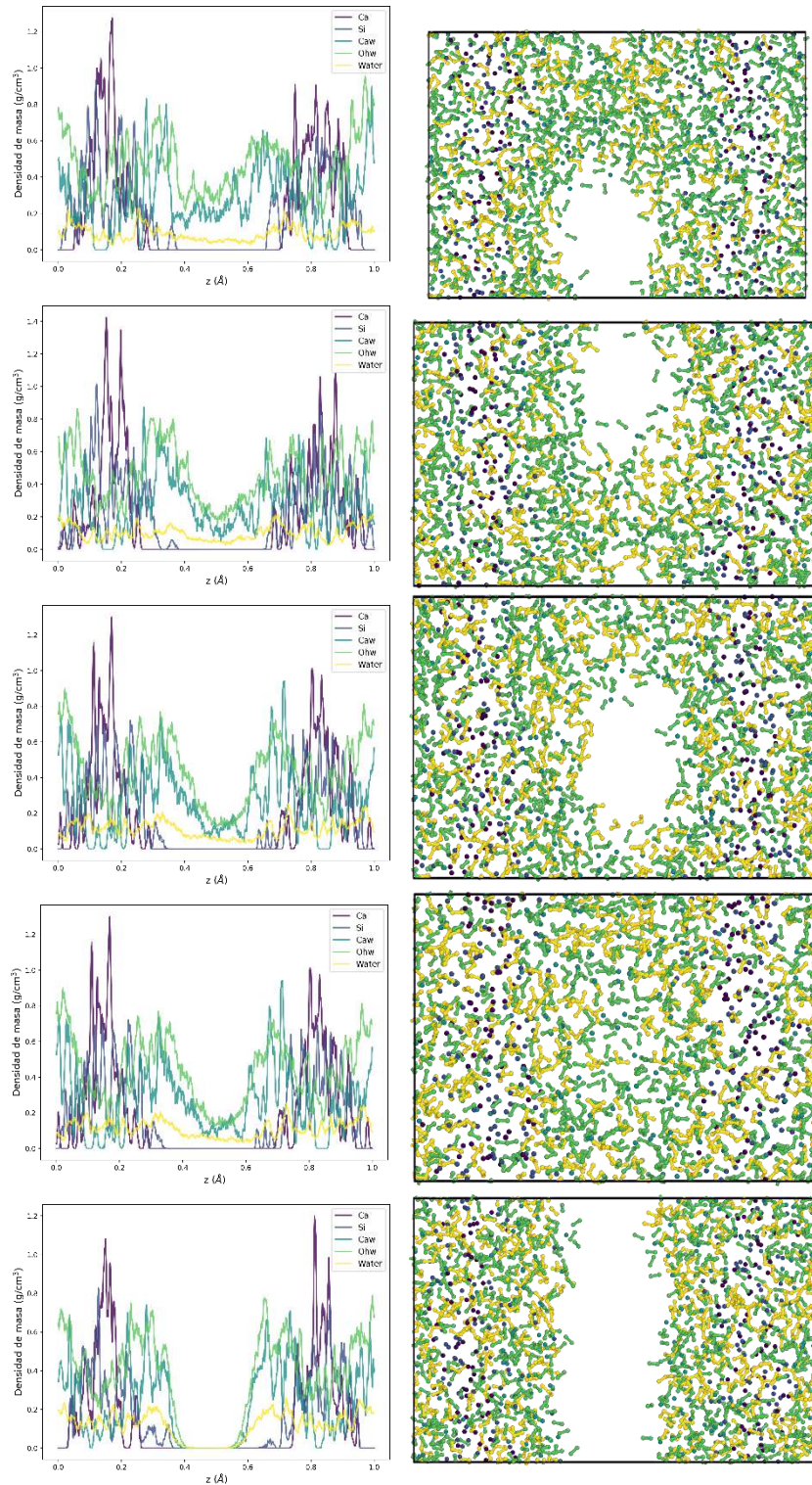
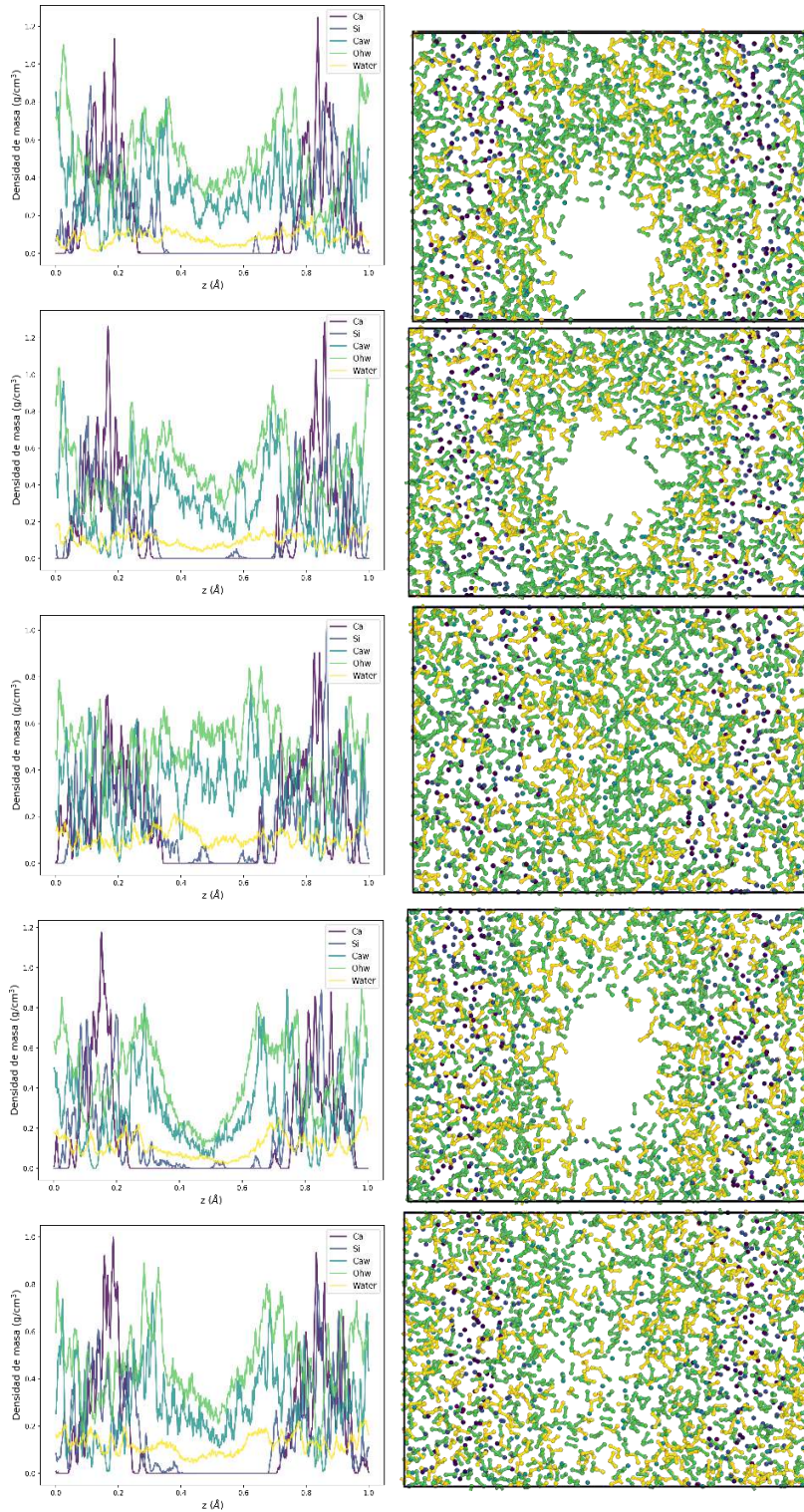


Figura B 4. Perfil de densidad de masa y estructura del modelo I con C/S 1.9 y W/S 1.3, 1.5, 1.7, 1.9 y 2.1.



Apéndice C. Perfiles de densidad de masa en 2D en los planos 100 y 010.

Figura C 1. Mapas de densidad de masa en los planos 100 y 010 del modelo I para la relación C/S 1.3 y W/S a) 1.3, b) 1.5, c) 1.7, d) 1.9 y e) 2.1.

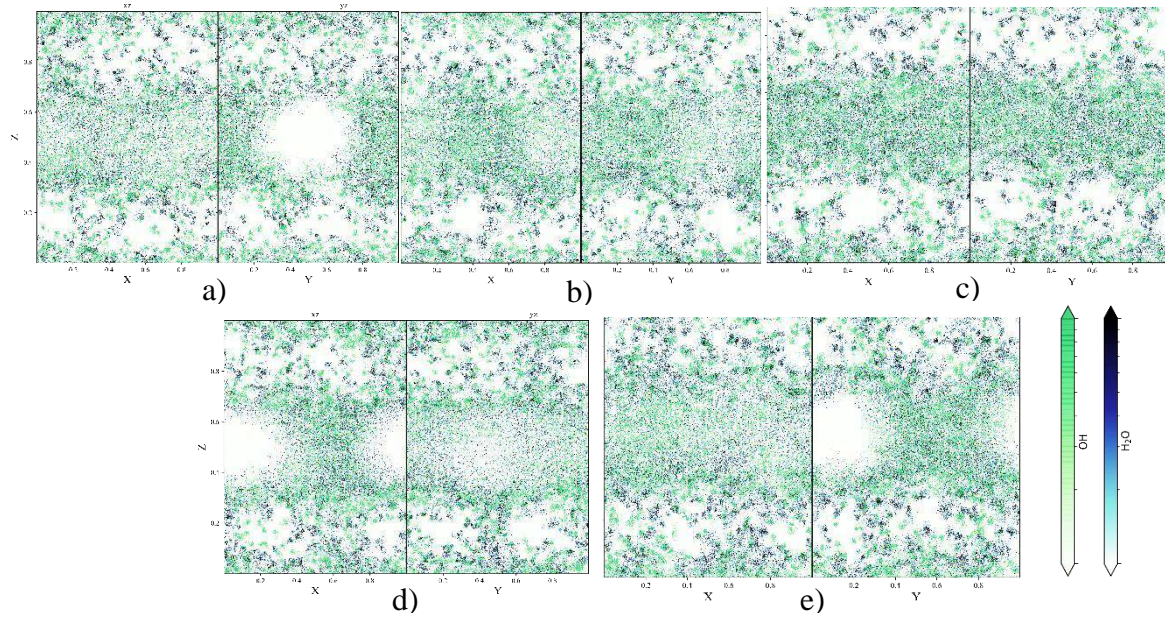


Figura C 2. Mapas de densidad de masa en los planos 100 y 010 del modelo I para la relación C/S 1.5 y W/S a) 1.3, b) 1.5, c) 1.7, d) 1.9 y e) 2.1.

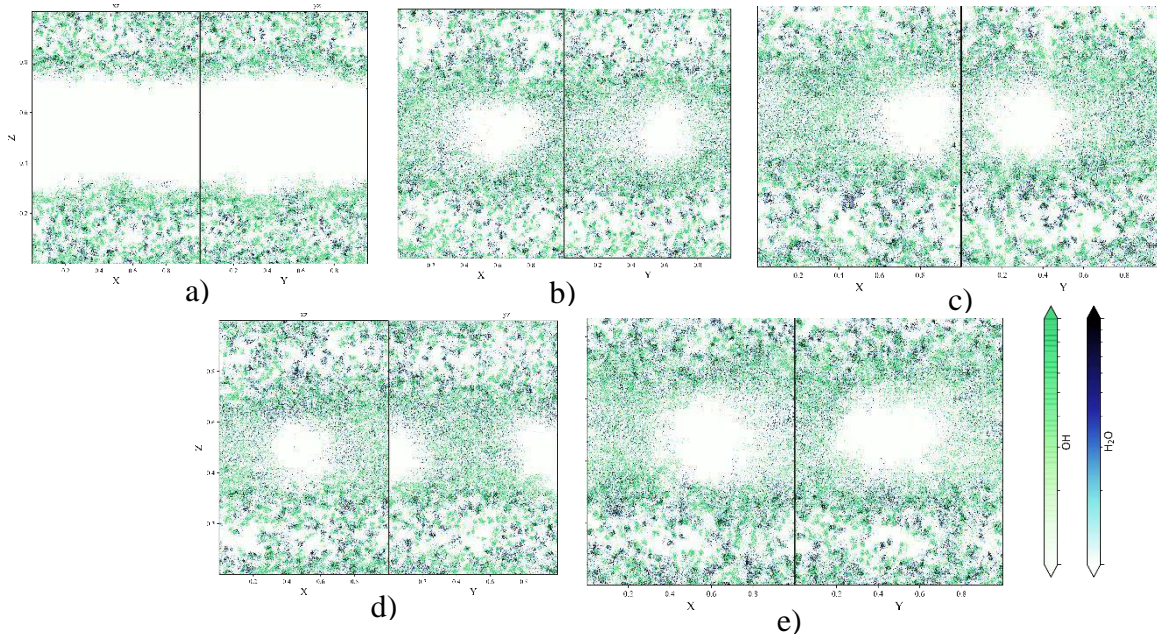


Figura C 2. Mapas de densidad de masa en los planos 100 y 010 del modelo I para la relación C/S 1.7 y W/S a) 1.3, b) 1.5, c) 1.7, d) 1.9 y e)2.1.

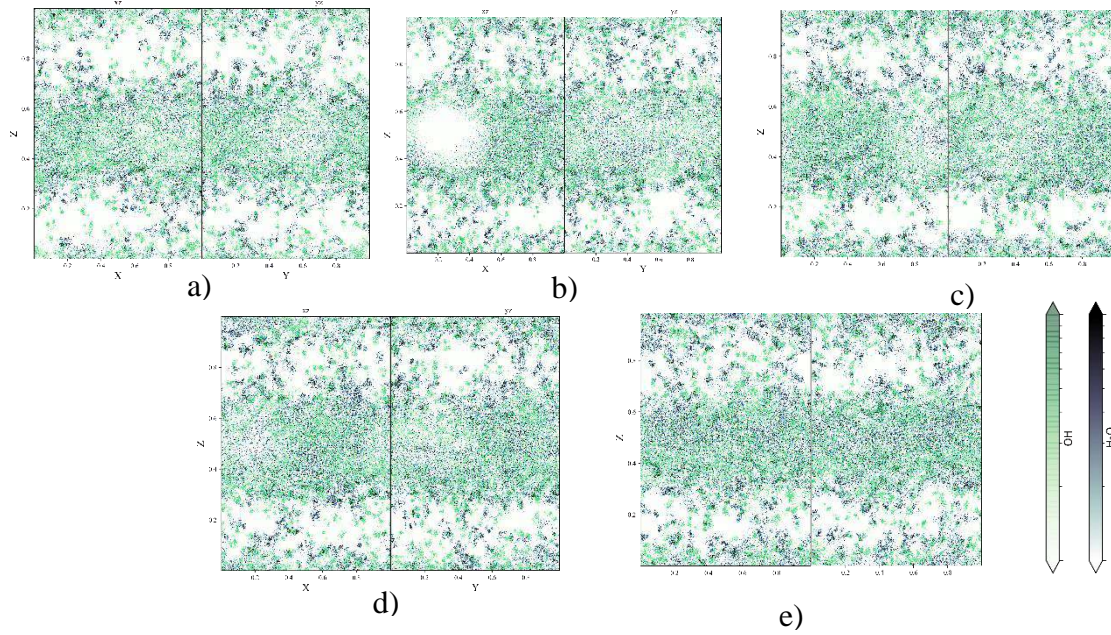


Figura C 4. Mapas de densidad de masa en los planos 100 y 010 del modelo I para la relación C/S 1.9 y W/S a) 1.3, b) 1.5, c) 1.7, d) 1.9 y e)2.1.

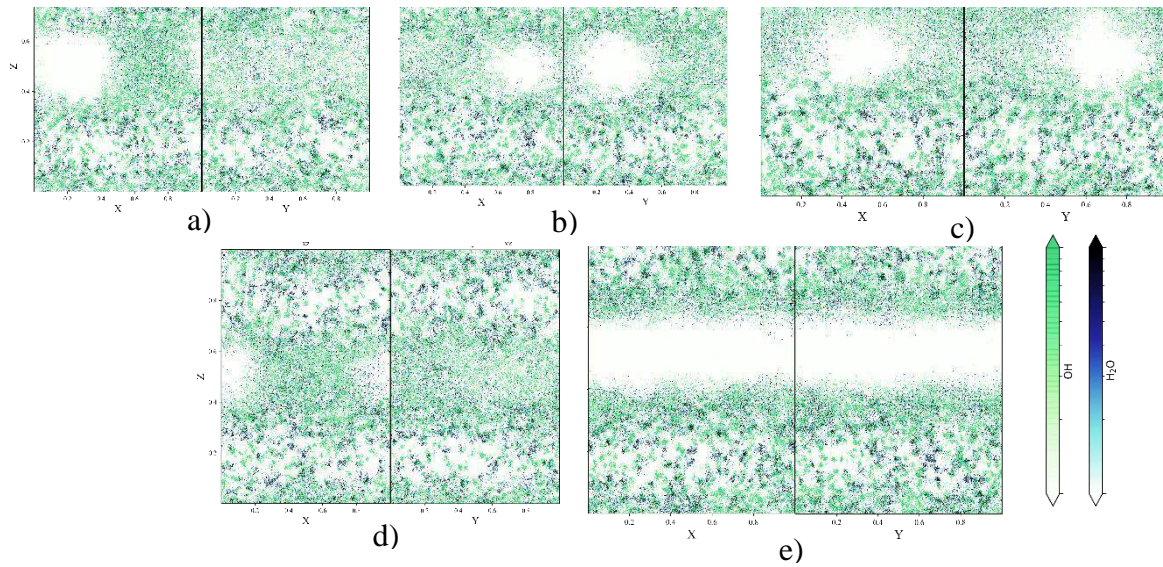


Figura C 5. Mapas de densidad de masa en los planos 100 y 010 del modelo II para la relación C/S 1.1 y W/S a) 1.3, b) 1.5, c) 1.7, d) 1.9 y e) 2.1.

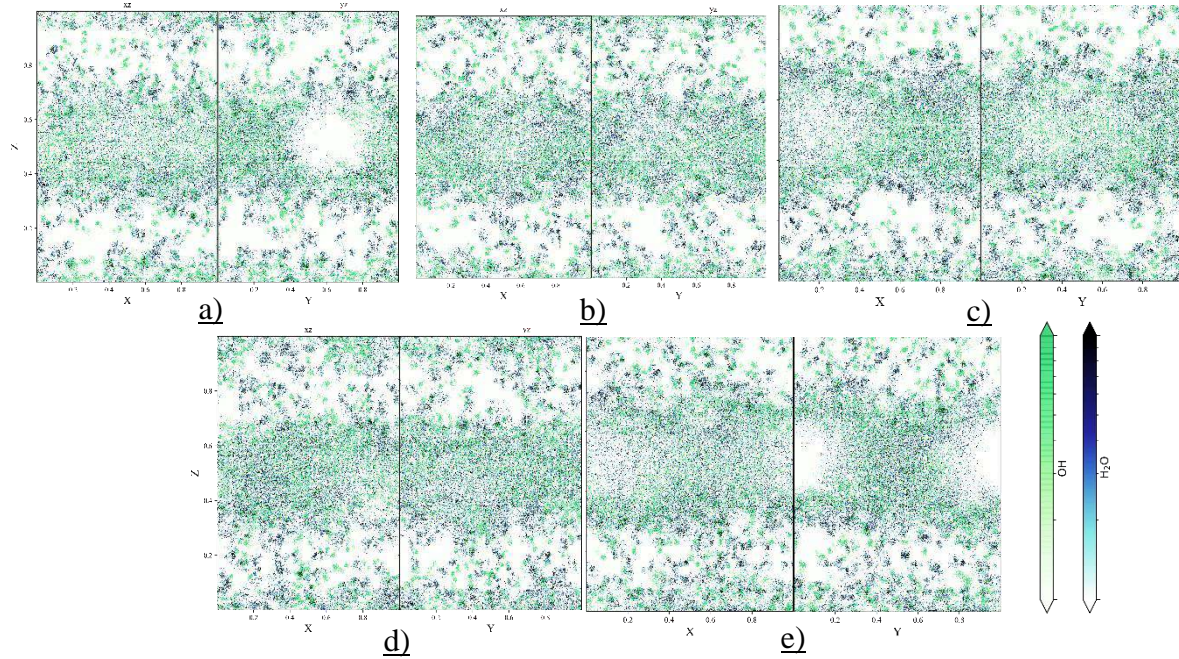


Figura C 6. Mapas de densidad de masa en los planos 100 y 010 del modelo II para la relación C/S 1.3 y W/S a) 1.3, b) 1.5, c) 1.7, d) 1.9 y e) 2.1.

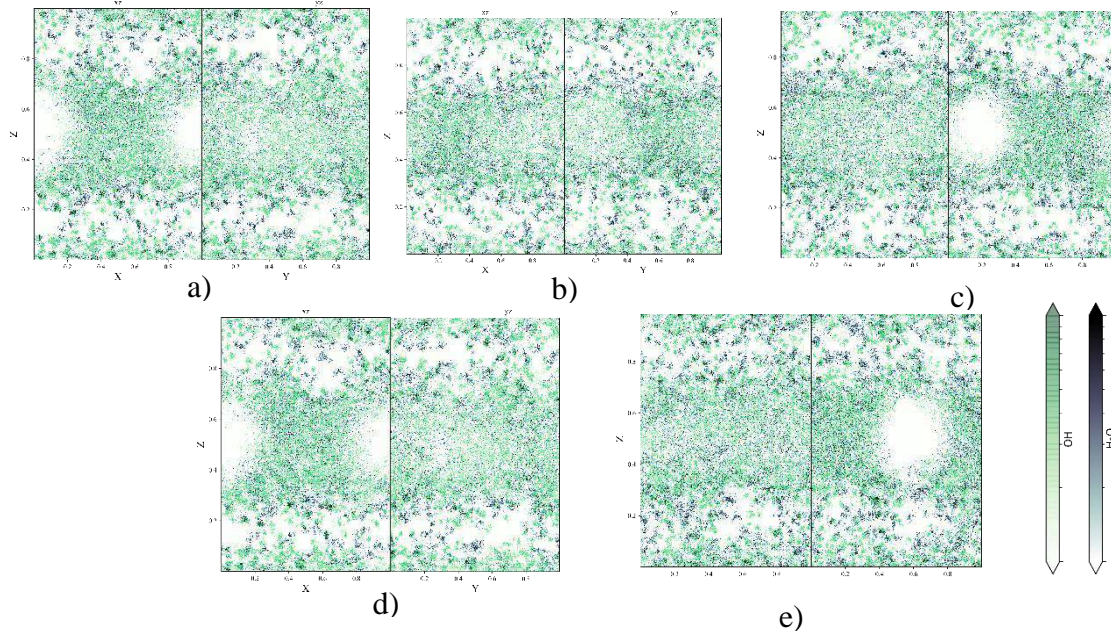


Figura C 7. Mapas de densidad de masa en los planos 100 y 010 del modelo II para la relación C/S 1.5 y W/S a) 1.3, b) 1.5, c) 1.7, d) 1.9 y e) 2.1.

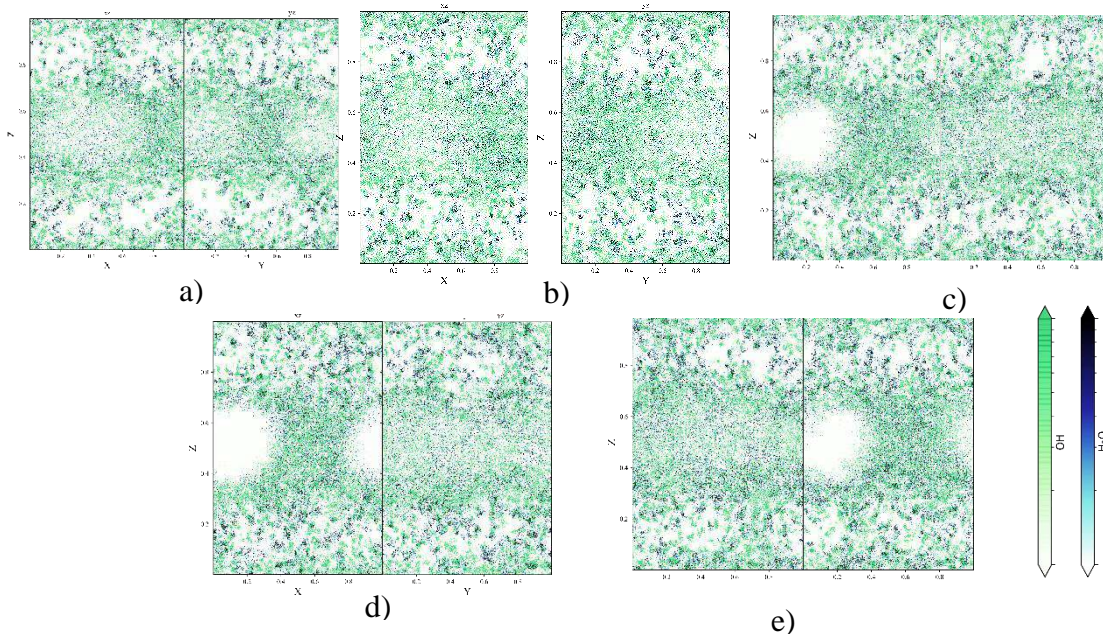


Figura C 8. Mapas de densidad de masa en los planos 100 y 010 del modelo II para la relación C/S 1.7 y W/S a) 1.3, b) 1.5, c) 1.7, d) 1.9 y e) 2.1.

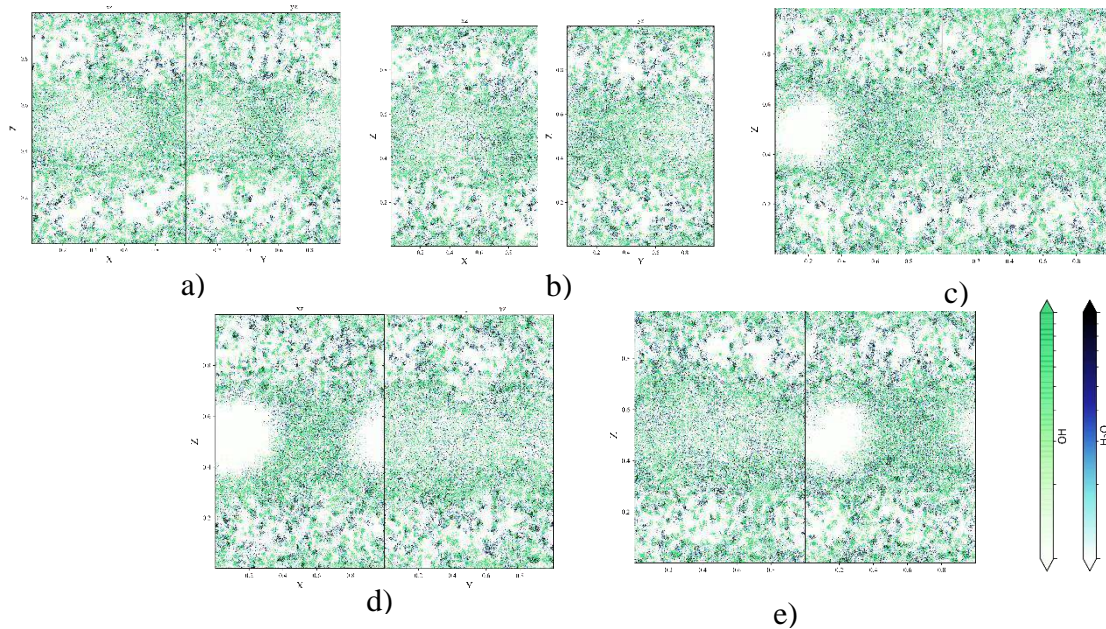


Figura C 9. Mapas de densidad de masa en los planos 100 y 010 del modelo II para la relación C/S 1.9 y W/S a) 1.3, b) 1.5, c) 1.7, d) 1.9 y e) 2.1.

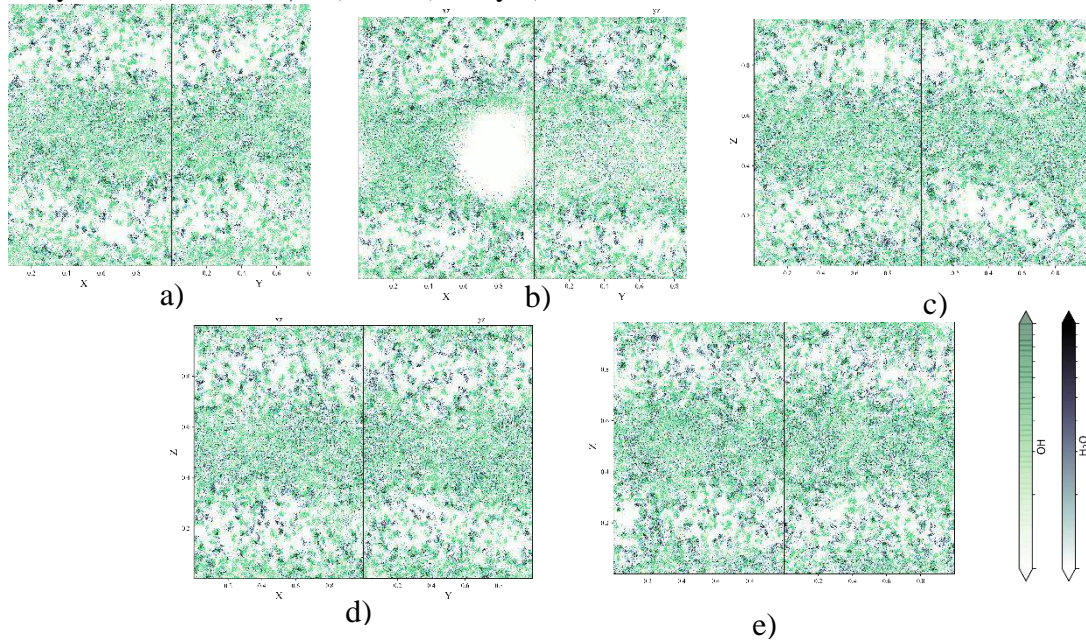


Figura C 10. Mapas de densidad de masa en los planos 100 y 010 del modelo III para la relación C/S 1.1 y W/S a) 1.3, b) 1.5, c) 1.7, d) 1.9 y e) 2.1.

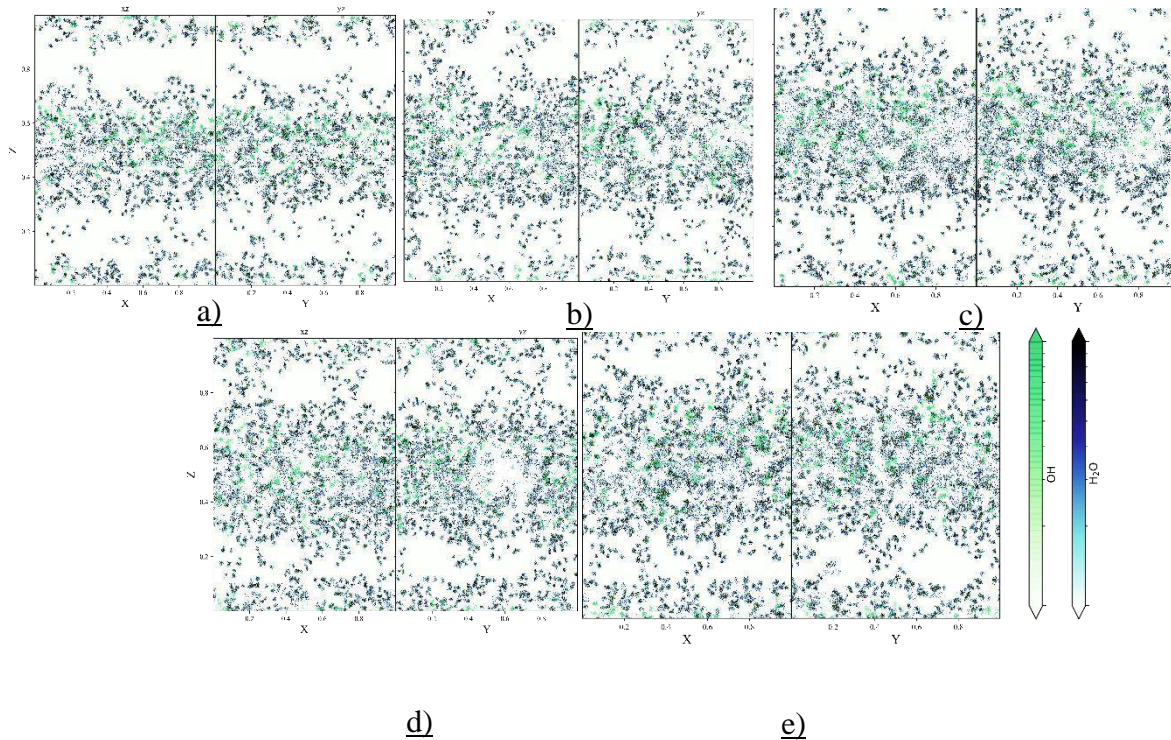


Figura C 11. Mapas de densidad de masa en los planos 100 y 010 del modelo III para la relación C/S 1.3 y W/S a) 1.3, b) 1.5, c) 1.7, d) 1.9 y e) 2.1.

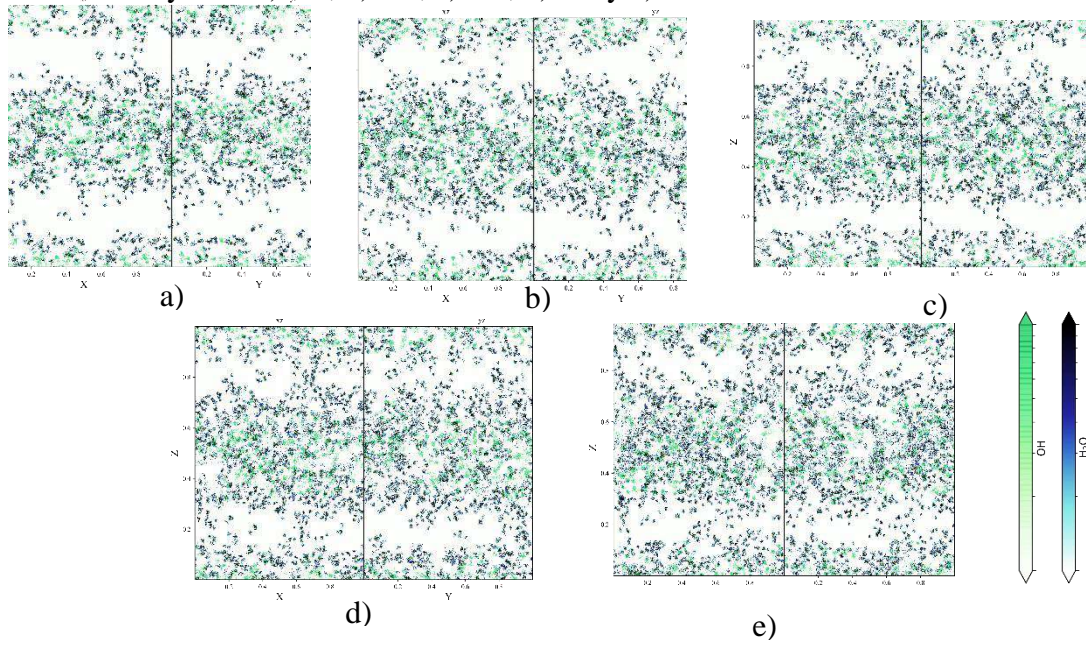


Figura C 12. Mapas de densidad de masa en los planos 100 y 010 del modelo III para la relación C/S 1.5 y W/S a) 1.3, b) 1.5, c) 1.7, d) 1.9 y e) 2.1.

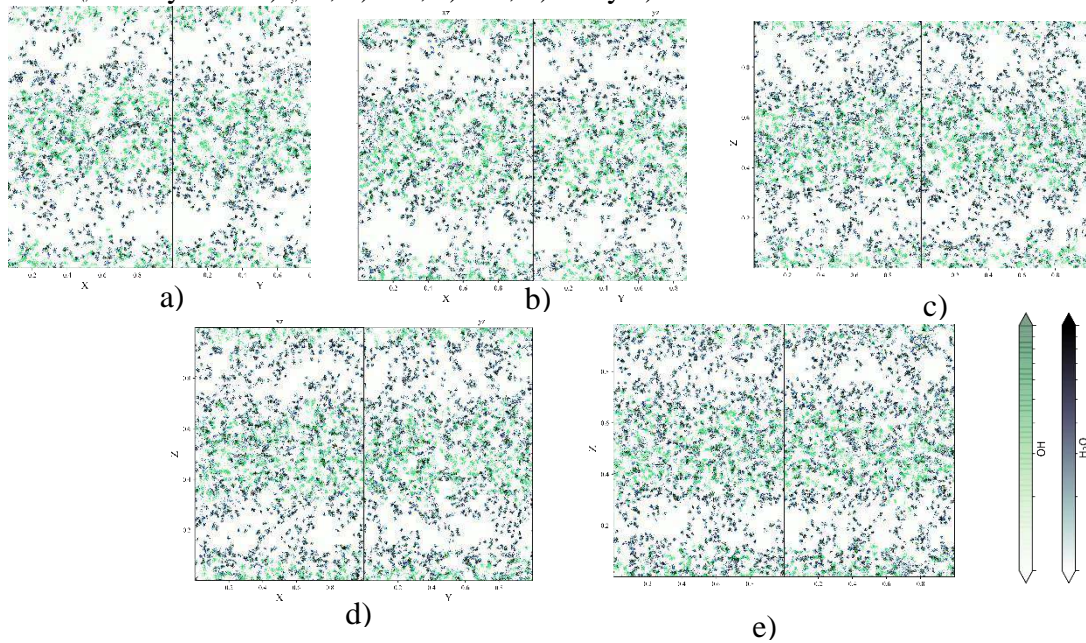


Figura C 13. Mapas de densidad de masa en los planos 100 y 010 del modelo III para la relación C/S 1.7 y W/S a) 1.3, b) 1.5, c) 1.7, d) 1.9 y e) 2.1.

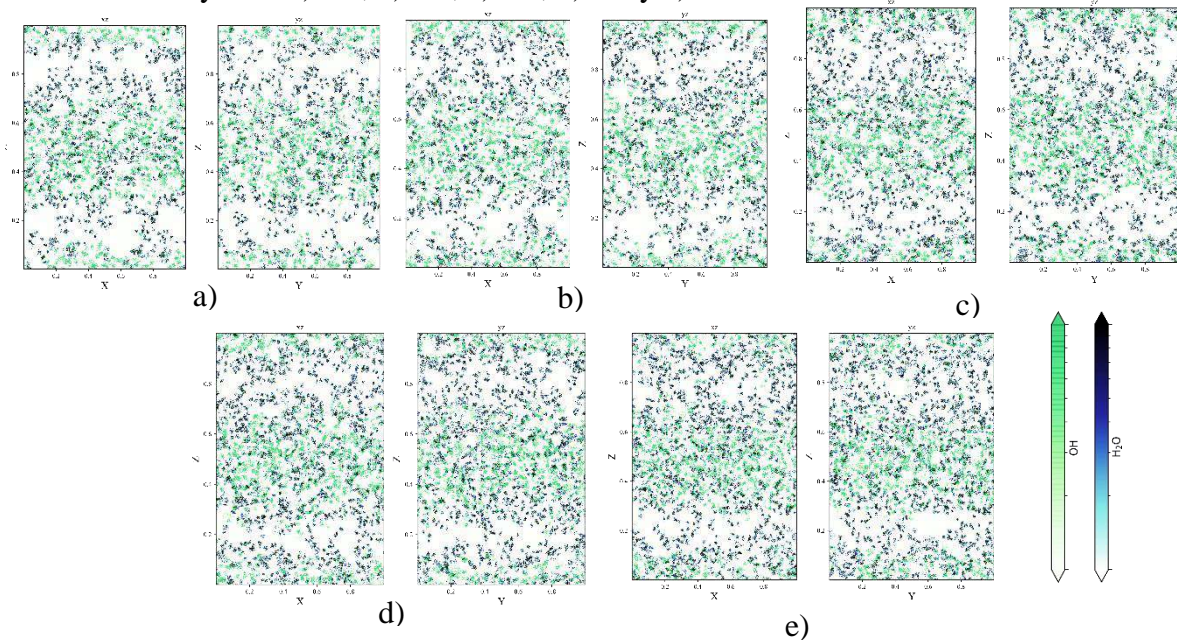


Figura C 14. Mapas de densidad de masa en los planos 100 y 010 del modelo III para la relación C/S 1.9 y W/S a) 1.3, b) 1.5, c) 1.7, d) 1.9 y e) 2.1.

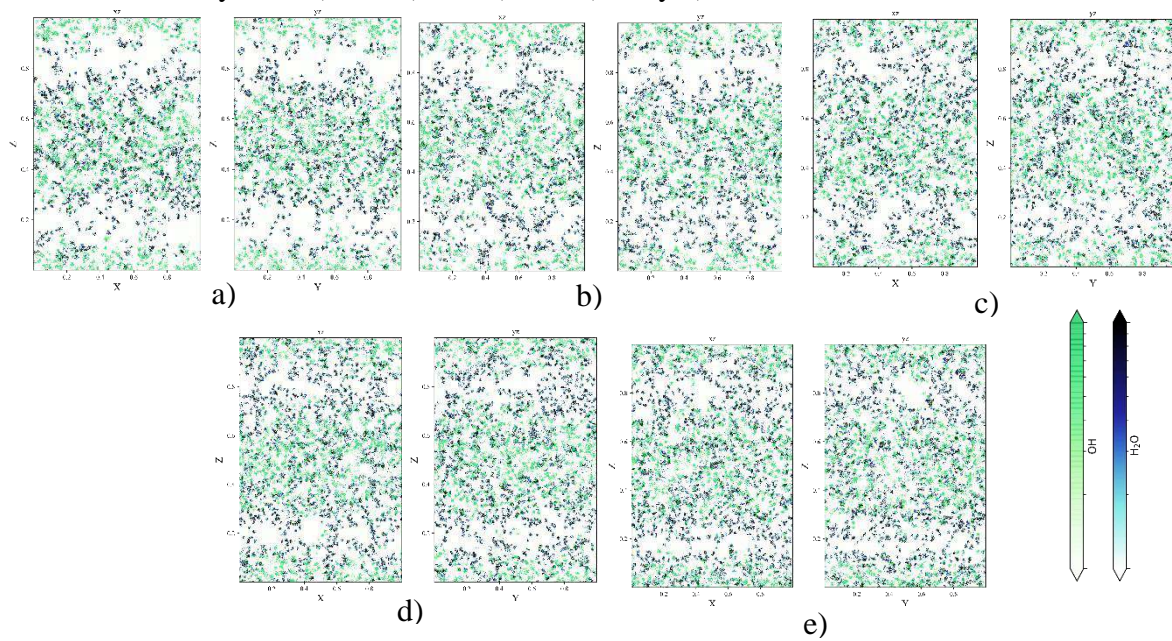


Figura C 15. Mapas de densidad de masa en los planos 100 y 010 del modelo IV para la relación C/S 1.1 y W/S a) 1.3, b) 1.5, c) 1.7, d) 1.9 y e)2.1.

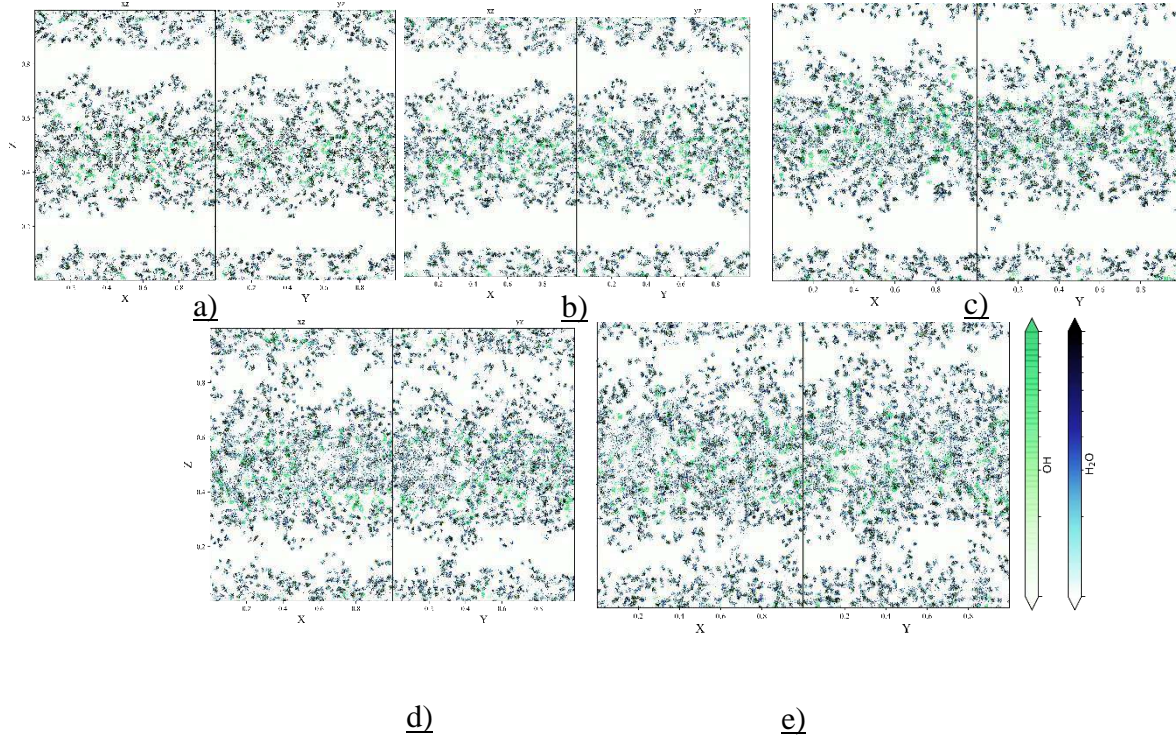


Figura C 16. Mapas de densidad de masa en los planos 100 y 010 del modelo IV para la relación C/S 1.3 y W/S a) 1.3, b) 1.5, c) 1.7, d) 1.9 y e)2.1.

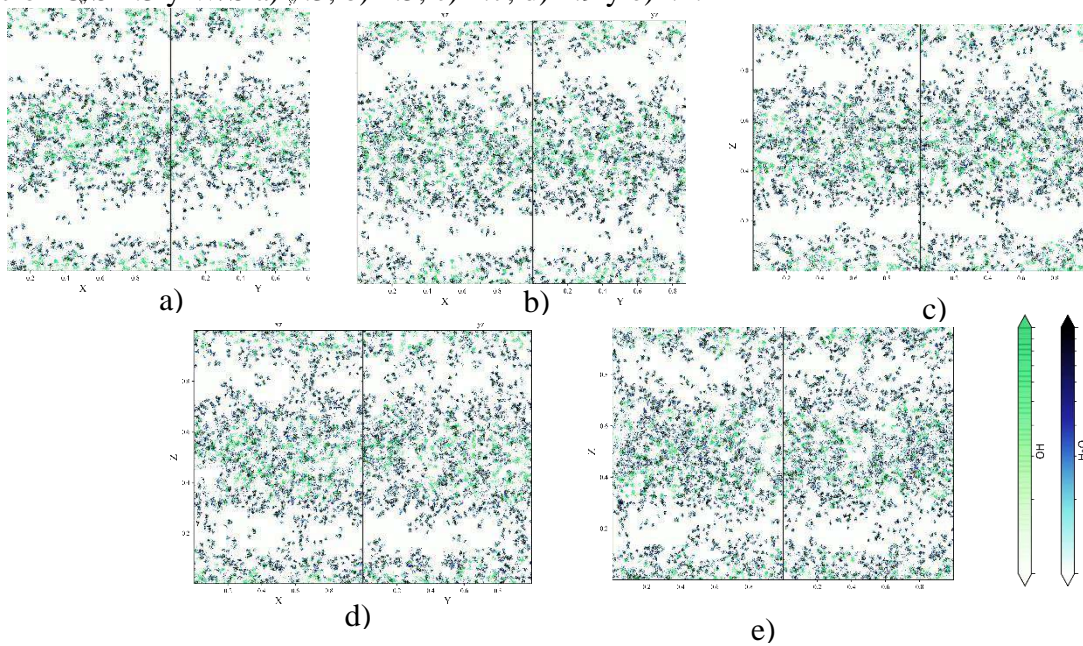


Figura C 17. Mapas de densidad de masa en los planos 100 y 010 del modelo IV para la relación C/S 1.5 y W/S a) 1.3, b) 1.5, c) 1.7, d) 1.9 y e) 2.1.

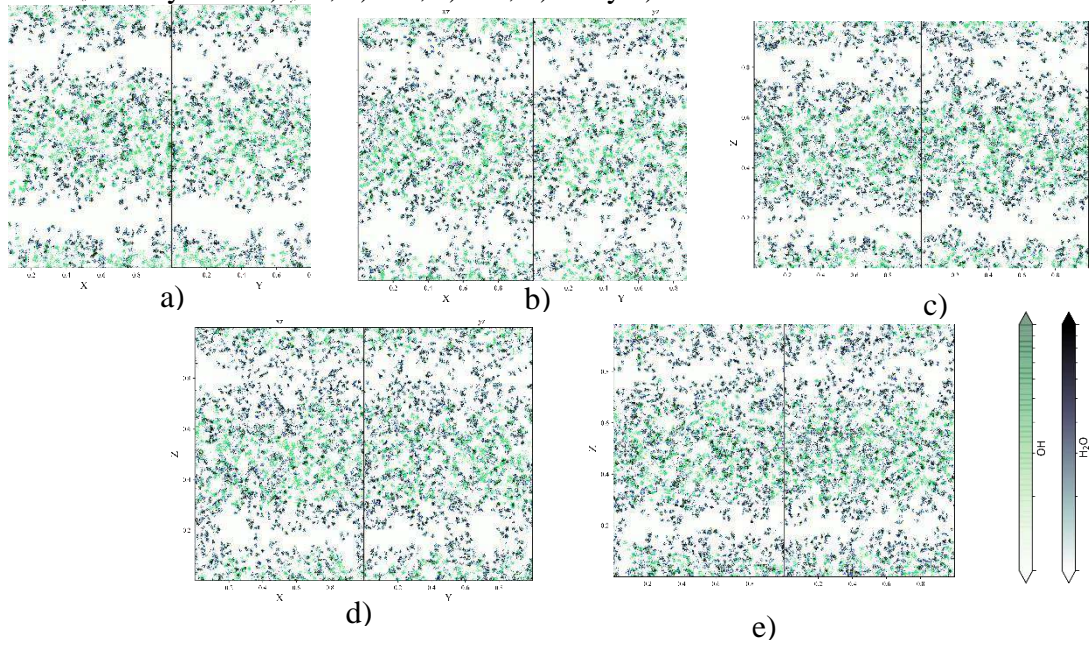


Figura C 18. Mapas de densidad de masa en los planos 100 y 010 del modelo IV para la relación C/S 1.7 y W/S a) 1.3, b) 1.5, c) 1.7, d) 1.9 y e) 2.1.

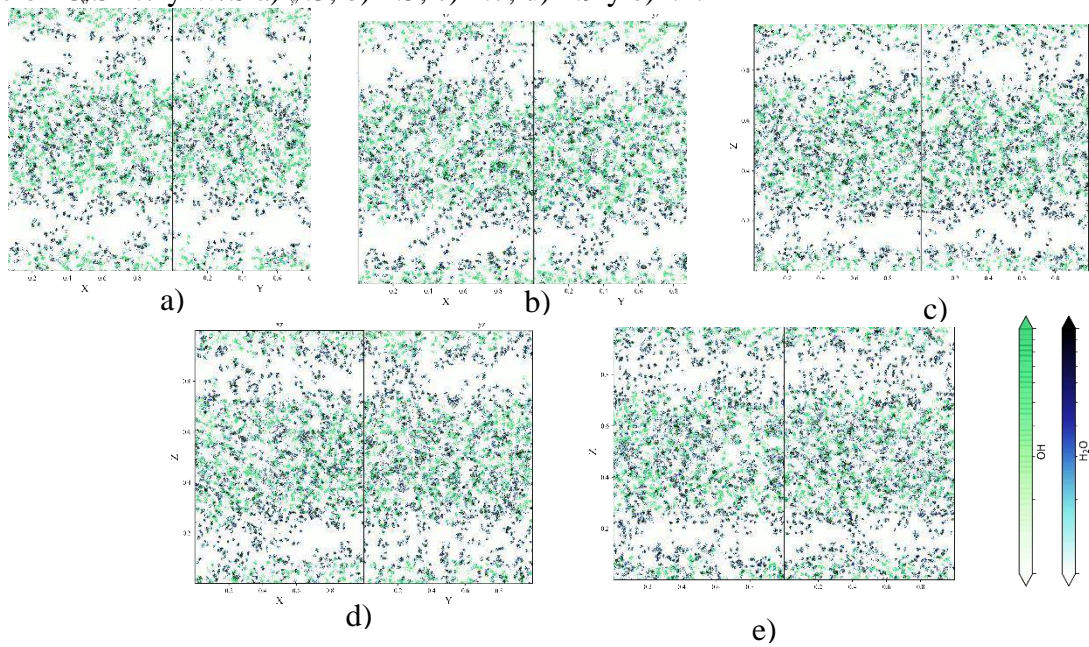


Figura C 19. Mapas de densidad de masa en los planos 100 y 010 del modelo IV para la relación C/S 1.9 y W/S a) 1.3, b) 1.5, c) 1.7, d) 1.9 y e) 2.1.

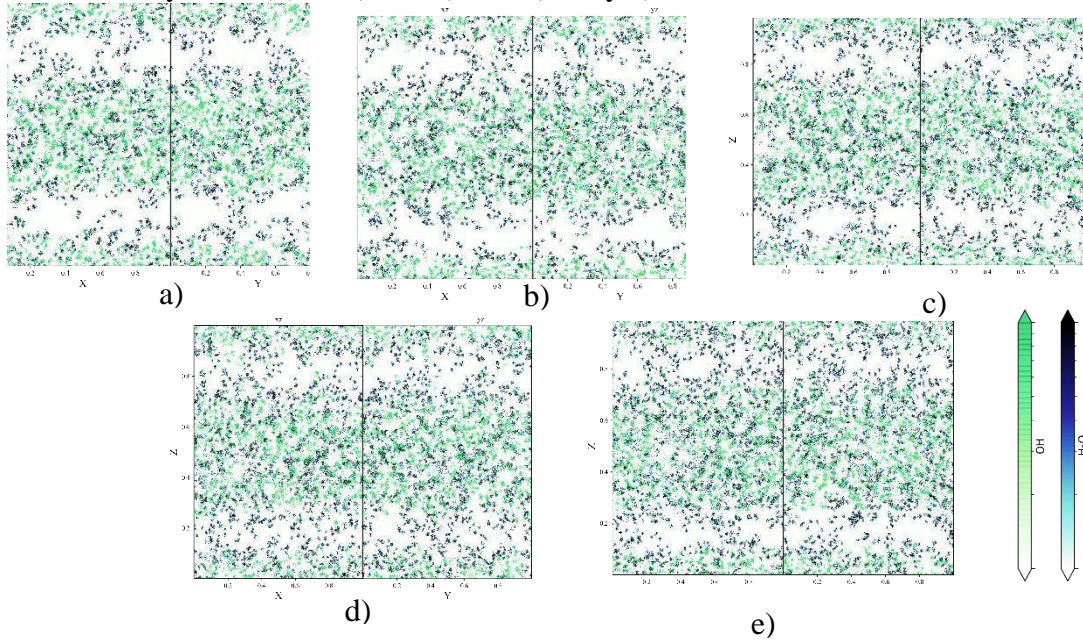


Figura C 20. Mapas de densidad de masa en los planos 100 y 010 de los modelos gel C-S-H y OG para la relación C/O 2.5 y W/S a) 1.3, b) 1.5, c) 1.7, d) 1.9 y e) 2.1.

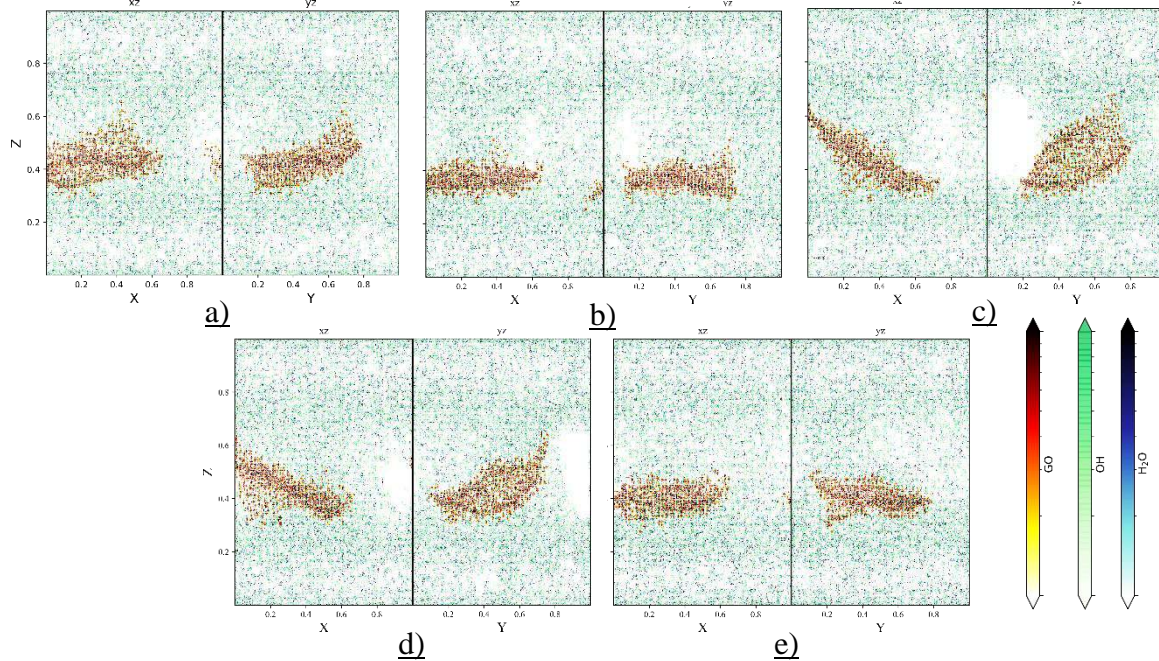


Figura C 21. Mapas de densidad de masa en los planos 100 y 010 de los modelos gel C-S-H y OG para la relación C/O 3.0 y W/S a) 1.3, b) 1.5, c) 1.7, d) 1.9 y e)2.1

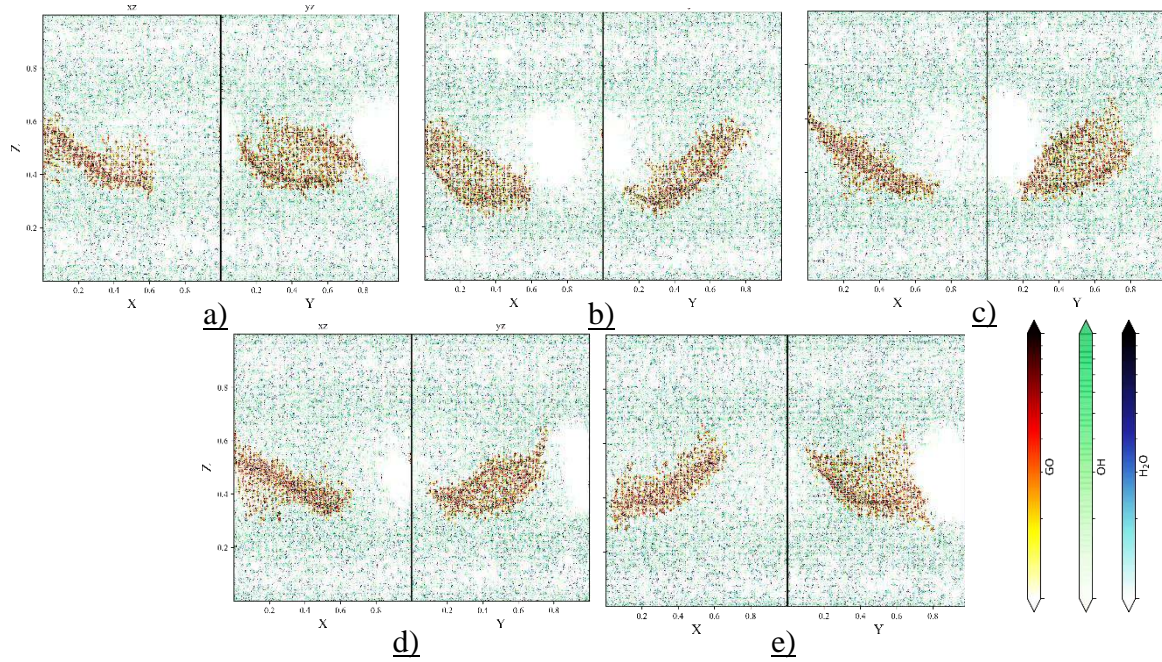


Figura C 22. Mapas de densidad de masa en los planos 100 y 010 de los modelos gel C-S-H y OG para la relación C/O 3.5 y W/S a) 1.3, b) 1.5, c) 1.7, d) 1.9 y e)2.1.

