

Evaluación de la influencia de la temperatura en lechadas cementantes aditivadas con una emulsión polimérica

Evaluation of the influence of temperature on cementing growers with a polymeric emulsion

Meleán, Ramses^{1*}; Pereira, Fedymar¹; Mas, Manuel¹

¹Instituto de Tecnología Venezolana para el Petróleo, Los Teques 1070, Venezuela.

*ramsesmelean@gmail.com

Resumen

El presente trabajo muestra el efecto de un polímero en emulsión del tipo aceite en agua en la velocidad y tiempo de hidratación del cemento a diferentes temperaturas de fraguado, para determinar el rango óptimo de aplicación del aditivo. Los resultados demostraron que la emulsión polimérica afecta las reacciones de hidratación del cemento a temperaturas superiores a los 200 °F, afectando la resistencia a la compresión no destructiva a valores menores a 500 psi. Sin embargo, se encontró que posee propiedades impermeabilizantes a cualquier temperatura que se emplee debido a que no permite el paso de agua. Por último, se elucidó que al comenzar la hidratación, la interacción entre el polímero y el cemento es por medio del acetato, proveniente de la hidrólisis del vinil acetato presente en el polímero, con el calcio contenido en el cemento, generando la impermeabilización de los poros en la matriz.

Palabras claves: Emulsión polimérica, cemento petrolero, permeabilidad, resistencia a la compresión.

Abstract

The present work shows the effect of an emulsion polymer of the oil in water type in the speed and time of hydration of the cement at different setting temperatures in order, to determine the range of optimum application of the additive. The results showed that the polymeric emulsion affects the hydration reactions of the cement at temperatures above 200 °F, affecting non-destructive compressive strength at values lower than 500 psi. However, it was found to have waterproofing properties at any temperature that is used because it does not allow the passage of water. Finally, it was elucidated that at the beginning of the hydration, the interaction between polymer and cement, is by means of the acetate, coming from the hydrolysis of the vinyl acetate present in the polymer, with the calcium contained in the cement, when cement begins to hydrates generating the waterproofing of the matrix cement.

Keywords: Polymer emulsion, oil cement, permeability, resistance to compression.

1. Introducción

Las principales funciones de la cementación de un pozo petrolero son para mantener el revestidor en su lugar, para evitar la corrosión del agua de formación y, sobre todo, para evitar el flujo de fluidos en el exterior del anular. Las propiedades mecánicas y antimigratorias de una lechada cementante se ven afectadas por la temperatura y el uso de aditivos, estos aditivos a su vez mejoran la velocidad, el tiempo de hidratación, la porosidad y permeabilidad del cemento una vez fraguado (Erick y col., 2006). Existe una amplia variedad de aditivos entre los cuales se encuentran los polímeros, tanto solubles en agua como solubles en aceite, el uso de ellos permite que el proceso de cementación de pozos productores de hidrocarburos presente una buena adhesión tanto al revestidor como a la pared de la formación, evitando así el flujo de crudo o gas

fuera del anular (Erick y col., 2006). Las lechadas cementantes han sido formuladas con diferentes aditivos sólidos o líquidos, entre los que figuran los polímeros, los cuales le brindan diferentes propiedades útiles que ayudan a mantener la integridad física y una buena adhesión entre el yacimiento y el revestidor para mantener un aislamiento zonal (Erick y col., 2006, Mas y col., 2008). Las dispersiones de polímeros se han utilizado para modificar los materiales compuestos de cemento Portland durante muchos años, estos se utilizaron para mejorar las propiedades del cemento por primera vez en Alemania en la década de 1970 y más tarde en Japón en la década de 1980. En América del Norte, se han utilizado desde la década de 1980 en lechadas de especialidad y en aplicaciones concretas. El nombre dado a esta clase de aditivos fue “aditivos mejoradores de la viscosidad”

(Viscosity-enhancing admixtures “VEAs”) (Yoshihiko 1995, Chandra y col., 2000, Ohama 1998).

Los polímeros en cemento (PCC) son ampliamente utilizados para los recubrimientos de estructuras viales, pisos, reparaciones y en fibra de vidrio reforzada de hormigón. El polímero mejora una serie de propiedades del hormigón: fuerza de adhesión a los sustratos, impermeabilidad, capacidad de deformación, congelación y descongelación, resistencia a los cloruros y una menor sensibilidad al curado; pueden ser directamente solubles en agua o venir como una emulsión de aceite en agua (Yoshihiko 1995, Chandra y col., 2000, Ohama 1998). Según sus características cada uno tienen su mecanismo de acción, Mailvaganam clasificó los aditivos poliméricos en cinco clases de acuerdo a sus acciones físicas (Mailvaganam 1995). Estas clasificaciones son las siguientes:

- Clase A, son polímeros orgánicos sintéticos y naturales solubles en agua que aumentan la viscosidad de la mezcla en agua. Estos pueden ser éteres de celulosa, óxidos de polietileno, poliacrilamida, alcohol de polivinilo, etc.
- Clase B, son floculantes orgánicos solubles en agua que adsorbidos sobre los granos de cemento aumentan la viscosidad debido a una mayor atracción entre las partículas. Los materiales de clase B incluyen copolímeros de estireno con grupos carboxílicos, polielectrolitos sintéticos y gomas naturales.
- Clase C, son emulsiones de diversos materiales orgánicos que mejoran la atracción entre partículas y suministran partículas superfinas adicionales en la pasta de cemento. Se pueden mencionar las emulsiones acrílicas y dispersiones acuosas de arcilla.
- Clase D, son materiales inorgánicos hinchables en agua de gran superficie que aumentan la capacidad de retención de agua de la pasta, como bentonitas, humo de sílice y asbesto molido.
- Clase E, son materiales inorgánicos de alta área superficial que aumentan el contenido de partículas finas en pasta y, con ello, la tixotropía. Estos materiales incluyen cenizas volantes, cal hidratada, caolín, varios polvos de roca y tierra de diatomeas, etc (Mailvaganam 1995).

Kawai clasificó los polímeros solubles en agua como polímeros naturales, semi-sintéticos y sintéticos (Kawai 1987).

- Los polímeros naturales incluyen almidones, goma guar, goma de semilla de algarroba, alginatos, agar, goma arábica, goma welan, goma xantano, goma rhamosan y goma de gelano, así como proteínas vegetales.
- Los polímeros semi-sintéticos incluyen almidón modificado y sus derivados, derivados de éteres de celulosa, tal como hidroxipropil metil celulosa (HPMC), hidroxietil celulosa (HEC), y carboxi metil

celulosa (CMC); así como electrolitos, tales como alginato de sodio y alginato de propilenglicol.

- Por último, los polímeros sintéticos incluyen polímeros basados en etileno, tales como óxido de polietileno, poliacrilamida, poliacrilato, y los basados en vinilo, tales como alcohol de polivinilo (Kawai 1987).

El proceso y el mecanismo por el que se desarrolla la microestructura, y cómo se relaciona con las propiedades, es todavía un tema de investigación en curso. Existen dos teorías sobre el mecanismo de acción de los polímeros en morteros y concretos.

- Una de las teorías propone que no hay interacción entre el polímero y el concreto. Durante la hidratación del polímero, su parte hidrófila está orientada hacia el agua mientras que la parte hidrófoba está dirigida hacia el aire (poros y capilares que no están llenos de agua). Una vez ocurrido el fraguado, el agua es removida y las partículas hidrófobas forman una película por efecto de la coalescencia.
- Otra teoría es que puede ocurrir alguna reacción química entre las moléculas reactivas del polímero, por ejemplo, ésteres de poliacrilato (PAE) con los iones calcio (Ca^{2+}) del cemento, y las superficies de los agregados en partículas con la sílice; lo cual crea un tipo de refuerzo en el concreto y produce una membrana semipermeable.

En la actualidad, se acepta que el mecanismo de acción del polímero sobre las propiedades del cemento es mucho más complejo que las dos teorías expuestas anteriormente; si bien se incluyen dentro de unos mecanismos más complejos, todos los autores están de acuerdo en que en todos los casos ocurre una disminución de la porosidad y permeabilidad del cemento (Yoshihiko 1995, Chandra y col., 2000, Ohama 1998, Chandra y col., 1990, Su y col., 1991, Su y col., 1991, Su y col., 1991, Su y col., 1996, Silva y col., 2001, Silva y col., 2005, Gomes y col., 2005, Gomes y col., 2005, Rodríguez y col., 1990, Rodríguez 1994, Kuhlmann y col., 1993).

El presente trabajo busca estudiar el efecto de un polímero en emulsión del tipo aceite en agua en la velocidad y tiempo de hidratación del cemento a diferentes temperaturas de fraguado, para determinar el rango óptimo de aplicación del aditivo.

2. Marco Metodológico

2.1. Materiales

En la Tabla 1 se muestran las especificaciones de los reactivos utilizados en la investigación. Donde la emulsión polimérica es un líquido blanco que poseía una gravedad específica de 1,06 y fue suministrada por Clariant S.A, la sílice sólida de color beige y el cemento sólido de color gris con gravedades específicas de 2,63 y 3,07

respectivamente, ambos aditivos fueron proveídos por CPVEN.

Tabla 1. Especificaciones de los aditivos

| Muestra | Pureza (%) | Compuesto activo | |
|------------------------------|------------|---|-----|
| Emulsión polimérica | 99 | Copolímero de VA/VeOVA (Emulsión de aceite en agua) | |
| Sílice | 99 | Óxido de silicio | |
| Cemento, clase H. "Lote 178" | | SiO ₂ | 22 |
| | | Al ₂ O ₃ | 5 |
| | | Fe ₂ O ₃ | 5 |
| | | CaO | 65 |
| | | SO ₃ | 3 |
| | | C ₃ S | 53% |
| | | C ₂ S | 22% |
| | | C ₃ A | 5% |
| | | C ₄ AF | 14% |
| | | CaSO ₄ | 6% |

2.2. Metodología desarrollada

Para evaluar el efecto de un polímero del tipo látex en el cemento Portland clase H, se procedió a formular las siguientes lechadas cementantes sin y con sílice, manteniendo constante la concentración de polímero en la formulación, siendo esta de 2,5 gal/sx:

Tabla 2. Lechadas formuladas con aditivos poliméricos

| Lechada | Componentes |
|---------|---|
| 1 | Cemento H + Agua "Blanco" |
| 2 | Cemento H + Sílice (40 %) + Agua "Blanco" |
| 3 | Cemento H + Agua + Emulsión polimérica (2,5 gal/sx) |
| 4 | Cemento H + Sílice (40 %) + Agua + Emulsión polimérica (2,5 gal/sx) |

2.2.1. Evaluación de una lechada cementante aditivada con emulsión polimérica a diferentes temperaturas

Las propiedades a evaluar fueron la resistencia a la compresión no destructiva y permeabilidad al agua, las cuales indicarán la integridad de la lechada al ser sometida a condiciones de yacimiento.

Las lechadas mencionadas en la Tabla 2 fueron sometidas a diferentes temperaturas (125, 180, 200, 250 y 300 °F) con una presión de 3000 psi, por un tiempo de curado de 24 horas. El sílice se adicionó en una proporción en peso del 40 % del peso de cemento H, los sólidos se mezclaron en una mezcladora, la cual contenía la cantidad de agua y el aditivo líquido a utilizar (emulsión polimérica), esta adición duró aproximadamente 15 s a 2000 r.p.m.. Para garantizar la homogeneidad de la mezcla se aumentaron las revoluciones de 2000 r.p.m. a 12000 r.p.m. por 45 s de mezclado, generando lechadas con una densidad de 16,2 Lb/gal.

2.2.2. Evaluación de una lechada cementante aditivada con emulsión polimérica bajo condiciones de inyección de vapor (Choque térmico)

La lechada 4 mencionada en la Tabla 2, fue sometida a 350 °F para simular condiciones de inyección alterna de vapor y observar su comportamiento mecánico, debido a que en campo se debe garantizar que el cemento mantenga su integridad cuando es sujeto a cambios bruscos de temperatura, esta simulación se esquematiza en la Figura 1.

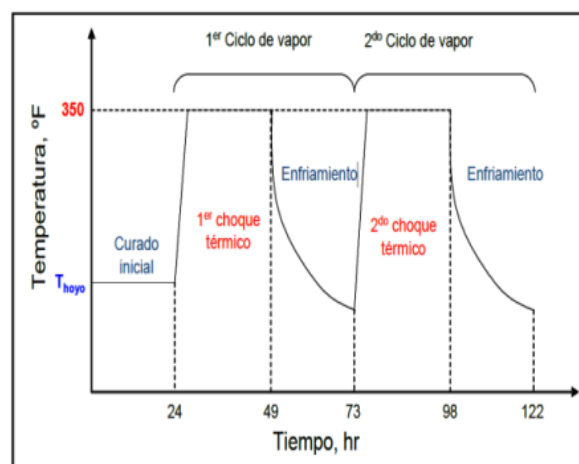


Figura 1. Simulación de las condiciones de los procesos de inyección alterna de vapor.

Para simular las condiciones de los procesos de inyección alterna de vapor en campo mostrado en la Figura 1, se procedió a realizar una serie de ensayos, tomando en consideración los siguientes parámetros experimentales:

- Curado inicial: temperatura estática de fondo de hoyo de 125 °F, una presión de 3000 psi y un tiempo de curado de 24 horas; donde se simuló el proceso de curado después que se ha colocado la lechada de cemento en el pozo. Tomando lecturas de resistencia a la compresión durante 8, 12 y 24 horas del fraguado.
- Primer choque térmico: se incrementó la temperatura hasta 350 °F en 1 hora, manteniendo la presión de 3000 psi y manteniendo la temperatura a 350 °F durante 24 horas; simulando la etapa de inyección de vapor. Tomando lecturas de resistencia a la compresión a las 12 y 24 horas durante la inyección de vapor.
- Primer enfriamiento: Se dejó enfriar el sistema hasta la temperatura estática de fondo de hoyo de 125 °F, manteniendo una presión de 3000 psi por 24 horas; simulando la etapa de remojo o empape del yacimiento y la etapa de producción. Tomando lecturas de resistencia a la compresión durante de las 8 y 24 horas de enfriamiento.
- Segundo choque térmico: se incrementó la temperatura hasta 350 °F en 1 hora, a 3000 psi y manteniendo la temperatura de 350 °F durante 24 horas; simulando una segunda etapa de inyección de vapor después que la producción ha disminuido, generalmente después de 6 meses a 1 año luego de la primera inyección de vapor. Tomando lecturas de resistencia a la compresión a las 12 y 24 horas durante la inyección de vapor.

- Segundo enfriamiento hasta temperatura ambiente y desmontaje. Tomando lecturas de resistencia a la compresión durante las 2 horas de enfriamiento.

3. Resultados Experimentales y Discusiones

3.1. Evaluación de una lechada cementante aditivada con emulsión polimérica a diferentes temperaturas

En la Tabla 3 se presentan los valores obtenidos para la resistencia a la compresión no destructiva para las diferentes temperaturas utilizadas de las lechadas formuladas con emulsión polimérica con y sin sílice. Los ensayos no destructivos por ultrasonido fueron aplicados al cemento fraguado para estimar su calidad, ya que el valor de la velocidad de propagación de la onda está estrechamente relacionado con sus propiedades mecánicas, más directamente con el módulo de Young. Hasta el momento no existe una fórmula teórica que establezca una relación entre la velocidad de propagación y la resistencia a la compresión del material. Lo que sí puede determinarse es el módulo elástico o módulo de Young y tratar de relacionar este módulo con la resistencia a la compresión o flexión por cualquiera de las fórmulas expuestas en N Erick y G Dominique (Erick y col., 2006). Por lo cual, en la medida en que mejor se estime el módulo de elasticidad, más fiables serán las estimaciones de la resistencia a la compresión.

Como se indicó, la porosidad de la pasta de cemento es el principal determinante de las características mecánicas, por lo que en este análisis se indicará el comportamiento de las propiedades mecánicas con la porosidad. Cabe destacar que para que una lechada sea aplicable en campo debe poseer valores de resistencia iguales o mayores a 500 psi (ISO 10426-2 2003, API 10B 1997).

Para estabilizar las reacciones de hidratación del cemento cuando estas se aceleran con la temperatura y evitar el fenómeno de retrogresión se agrega al sistema óxido de silicio, para estabilizar la relación CaO/SiO₂ la cual debe ser igual a 1 y no mayor a 1,5, consiguiendo una estructura estable de gel CSH con menor cantidad de hidróxido de calcio libre (Erick y col., 2006, Taylor 1990, Galindo 2006).

En la Tabla 3 se puede observar la lechada blanco sin sílice fraguada a 125 °F en un tiempo de 24 horas, la cual presenta un valor de resistencia de 2727 psi, mientras que al aumentar la temperatura su resistencia disminuyó, mostrando el fenómeno de retrogresión del cemento por incremento de la temperatura, mejorando cuando se adicionó sílice con el valor más alto de 300 °F. Esta disminución de la resistencia a la compresión en el tiempo fue producto de la generación del alfa silicato dicálcico hidratado por el incremento de la temperatura y aceleración de las reacciones de hidratación del cemento, lo que evitó la formación de portlandita y carbonato de calcio. Cabe destacar que la adición de la arena de sílice en la formulación tuvo un efecto a temperaturas superiores a los

250 °F, ya que la sílice únicamente reacciona con el cemento sobre los 230 °F. Por tanto, la adición de la sílice a la formulación sometida a temperaturas inferiores a 250 °F solo tiene como objetivo mantener un análisis homogéneo del sistema (Erick y col., 2006, Taylor 1990, Galindo 2006).

Tabla 3. Resistencia a la compresión para lechadas formuladas con emulsión polimérica con y sin sílice a diferentes temperaturas

| Lechada | Temp. (°F) | Resistencia a la compresión (psi) (± 1) | | |
|---------------------|------------|---|------|------|
| | | Sin Sílice | | |
| | | 8 h | 12 h | 24 h |
| Blanco | 125 | 1044 | 1809 | 2727 |
| | 300 | 1152 | 919 | 795 |
| Emulsión polimérica | 125 | 637 | 953 | 1286 |
| | 180 | 591 | 721 | 976 |
| | 200 | 522 | 679 | 867 |
| | 250 | 502 | 543 | 564 |
| | 300 | 151 | 165 | 201 |

| Lechada | Temp. (°F) | Resistencia a la compresión (psi) (± 1) | | |
|---------------------|------------|---|------|------|
| | | Con Sílice | | |
| | | 8 h | 12 h | 24 h |
| Blanco | 125 | 475 | 642 | 1200 |
| | 300 | 885 | 1643 | 3430 |
| Emulsión polimérica | 125 | 636 | 871 | 1139 |
| | 180 | 602 | 856 | 988 |
| | 200 | 554 | 743 | 879 |
| | 250 | 539 | 595 | 630 |
| | 300 | 267 | 350 | 485 |

Si se comparan estos valores con las formulaciones con emulsión polimérica que mostró una resistencia a la compresión de 1286 psi, se observa una caída de 53 % aproximadamente, esto indica que el polímero está afectando las propiedades mecánicas del cemento. El uso de polímeros solubles en aceite puede variar las propiedades si son usados según el estudio en forma de emulsión o en sólido.

Los resultados expuestos en la Tabla 3 indican que cuando se coloca la sílice en la formulación de la lechada a 300 °F, el blanco evidencia una resistencia a la compresión de 3430 psi, mostrando un incremento del 400 % aproximadamente a las 24 horas de fraguado, en comparación al blanco sin sílice a la misma temperatura. Seguidamente, se muestran los valores de resistencia para la formulación con polímero, donde se observa una resistencia de 485 psi, esta se encuentra por debajo de lo requerido en campo para aplicación, y presentó un incremento de 120 % en comparación a la formulación sin sílice, manteniendo un incremento progresivo de la propiedad en el tiempo, esto puede deberse a que la interacción del polímero con la sílice y el cemento cuando la emulsión se rompe es mayor, adhiriéndose a ambas partículas y evitando una hidratación acelerada del sistema. Los siguientes autores indican cómo puede ser ese mecanismo de acción entre la emulsión polimérica y el cemento.

Los estudios realizados con polietilvinilacetato (EVA) o polivinilalcohol (PVA) de Silva y col, en 2001, 2002, 2005 y 2006, de Mansur y col, en 2007 y de Kim y col en 1999 muestran que en cada caso los resultados pueden presentar diferencias según el uso del EVA o del PVA. El EVA es capaz de hidrolizarse en vinilalcohol y acetato en medio básico, mientras que el grupo OH del vinilalcohol se puede adsorber sobre el cemento generando una membrana semipermeable que afecta su hidratación, el acetato reacciona con el Ca del cemento; así mismo el polivinilalcohol mejora la adherencia del cemento a otras superficies (Silva y col. 2001, Silva y col. 2002, Silva y col. 2005, Silva y col. 2006, Mansur y col. 2007, Kim y col. 1999). Mientras que el uso de PVA con diferentes grados de hidrólisis muestra resultados de recubrimiento y mejor adherencia del cemento, sin interacción con el Ca presente en la mezcla.

Silva y col en el 2001, 2002, 2005 y 2006 estudiaron el efecto del EVA en la hidratación de un C_3S puro utilizando espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier y microscopía electrónica de transmisión en sistemas altamente diluidos. La interacción del EVA hidrolizado o el PVA forman un recubrimiento semitransparente. También encontraron evidencias de la interacción química entre los aniones acetatos liberados por hidrólisis alcalina del EVA con iones Ca^{2+} en el agua ubicada en los poros de las pastas de cemento. Los productos de esta interacción fueron el acetato de calcio y alcohol polivinílico. El acetato de calcio es una sal orgánica con elevada higroscopicidad, y el alcohol polivinílico es soluble en agua., estos dos factores pueden alterar el funcionamiento de morteros y hormigones modificados con el EVA cuando están saturados por el agua, ya que cambian la relación Ca/Si del CSH y reducen la cantidad de hidróxido de calcio (Silva y col., 2001, Silva y col., 2002, Silva y col., 2005, Silva y col., 2006).

Seguidamente, observaron que las partículas poliméricas se adsorben sobre la superficie de hidratación de los granos de C_3S , y actúan como agentes de nucleación en el desarrollo de la microestructura interna de la matriz de cemento. Los análisis infrarrojos muestran que la hidrólisis alcalina no es completa, y el EVA cambia de copolímero a un terpolímero formado por etileno, acetato de vinilo y alcohol polivinílico. Por otra parte, se observó la formación de una película polimérica en las partículas de C_3S la cual inhibe su dilución, así se promueve el crecimiento de los cristales después de unas horas de hidratación, acelerando el proceso de precipitación y generando un sellado de las paredes de los poros. La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier apoyó las conclusiones de que una fase altamente soluble se formó como resultado de interacciones químicas EVA-hidratación C_3S , indicando que el EVA retarda completamente las reacciones de hidratación del cemento (Silva y col., 2001, Silva y col., 2002, Silva y col., 2005, Silva y col., 2006).

Su y col en 1996, estudiaron la evolución de la microestructura de pastas de cemento modificadas con

polímeros estireno-acrilato (50 % estireno y 50 % butilacrilato) durante los primeros momentos de la hidratación del cemento utilizando el microscopio electrónico de barrido ambiental (ESEM). Las investigaciones mostraron que el polímero influye en la microestructura en al menos dos formas:

- Parte del polímero se adsorbe sobre los granos de cemento directamente después de la mezcla y forman una película que retarda las reacciones.
- La parte restante de polímero se dispersa en el agua de los poros y forma una película después de que el agua libre se elimina de manera suficiente, por la hidratación y la evaporación (Su y col. 1996).

Sheaker y col en 1997 junto a Yang y col en 2009, estudiaron la durabilidad del concreto modificado con látex de estireno-butadieno (LMC), encontrando que el polímero provocaba una microestructura densa, poros pequeños y discontinuos, además de zonas de transición menos porosas, una mejor unión entre el agregado y la matriz de cemento, y por último microgrietas puenteadas (selladas) con respecto al hormigón convencional. La impermeabilidad al agua con el aditivo fue superior a la del hormigón convencional, esta permeabilidad fue medida por pruebas de penetración de agua y de adsorción, donde mostraron que la adición del polímero mejoraba la protección contra la corrosión inducida por cloruro en las estructuras al medio ambiente, por último midieron la resistencia a la abrasión y a los sulfatos, encontrando que la adición del polímero mejoraba estas propiedades en comparación con el hormigón convencional (Shaker y col., 1997, Yang y col., 2009).

Gomes y col en 2005 estudiaron la influencia del copolímero de vinilacetato-versático viniléster en polvo en la microestructura de la pasta de cemento en siete formulaciones de lechadas de cemento Portland, a través del uso de diferentes técnicas, tales con espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier "FTIR", análisis termogravimétrico "TGA" y microscopía electrónica de barrido "MEB", en donde mantuvieron constante la concentración de polímero y variaron la relación agua/cemento, buscando una alta resistencia a la compresión inicial a 28 días de fraguado.

Los resultados mostraron una interacción entre los grupos acetatos provenientes de la hidrólisis de los ésteres y el ión calcio proveniente de la hidratación de las fases silicato dicálcico (C_2S) y silicato tricálcico (C_3S) indicando un retardo en las reacciones de hidratación del cemento. La magnitud del decrecimiento de la formación de portlandita está directamente afectada por la relación agua/cemento. Los estudios por MEB mostraron la formación de una matriz de polímero en forma de película recubriendo los poros del cemento, debido a la coalescencia de las moléculas hidrófobas (Gomes y col., 2005, Gomes y col., 2005).

Chandra y col en 2000 y Ohama en 1987 proponen que no hay interacción entre el polímero y el concreto sino que durante la hidratación del polímero la parte hidrófila está orientada hacia el agua mientras que la parte hidrófoba está dirigida hacia el aire (poros capilares que no están llenos de agua). Una vez ocurrido el secado, el agua es removida y las partículas hidrófobas forman una película por coalescencia (Chandra y col., 2000, Ohama 1987).

Tomando estos resultados en consideración, la emulsión polimérica puede tener un comportamiento semejante al estudiado por Chandra. El polímero en estudio es soluble en aceite y cuando se adhiere a las partículas del cemento, las más pequeñas sufren un recubrimiento por parte del polímero que retarda su hidratación, provocando una hidratación más homogénea de las partículas y evitando la floculación de aquellas que no se hidrataron homogéneamente, mejorando de esta manera la dispersión y reduciendo el agua libre, mientras que la parte más hidrofóbica se va a interactuar en el aire sellando los poros. Así mismo la acción del grupo acetato puede reaccionar con el calcio influenciando en su velocidad de reacción.

La Figura 2A muestra uno de los mecanismos probables del polímero utilizado, considerando que el polivinilacetato es uno de los dos monómeros o moléculas que conforma este polímero, se puede esperar que en la primera etapa interaccione el ión acetato del EVA, proveniente de la hidrólisis del grupo amido del vinil acetato, con el ión calcio libre. Seguidamente, la Figura 2B presenta la interacción con el gel CSH y el ión acetato para la formación óptima de la estructura amorfa (Yoshihiko 1995, Chandra y col., 2000, Silva y col., 2001, Gomes y col. 2005, Gomes y col., 2005, Ohama 1987, Wang y col., 2011).

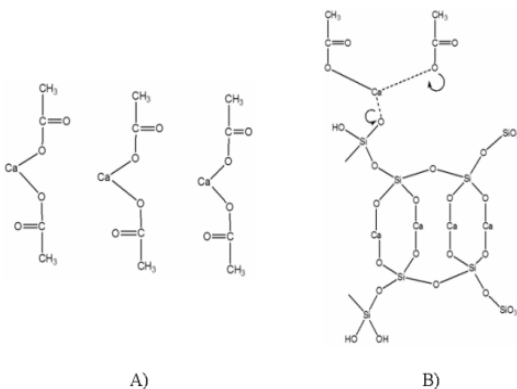


Figura 2. A) Mecanismo de adsorción del ión Acetato de la Emulsión polimérica en solución con Calcio y **B)** Mecanismo del efecto del acetato con el calcio sobre la matriz del gel CSH

La siguiente etapa se muestra en la Figura 3, donde se observa el mecanismo de interacción entre el alcohol vinílico y el cemento, formándose una capa de polímero sobre el gel CSH. El grupo OH de la molécula del vinilalcohol polímero libre en la fase acuosa interactúa por puentes de hidrógeno con el óxido de silicio de la Tobermorita, estructura que forma el gel CSH. En este mecanismo el polímero adsorbido afecta la interacción de

agua a través de la matriz y su velocidad de fraguado (Yoshihiko 1995, Chandra y col., 2000, Silva y col., 2001, Gomes y col., 2005, Gomes y col., 2005, Ohama 1987, Wang y col., 2011).

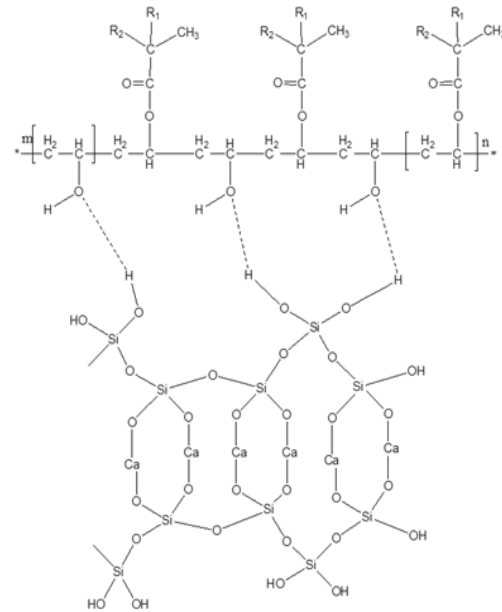


Figura 3. Mecanismo de adsorción Tobermorita (cemento hidratado “gel CSH”)-polímero.

Los procesos ilustrados en las Figuras 2B y 3 pueden resumirse en tres fases conjuntas, las cuales explican las propiedades físicas obtenidas para la formulación emulsión polimérica – Cemento H, junto al mecanismo propuesto. En la primera fase, el polímero una vez rota la emulsión se dispersa en el cemento y la arena de sílice, iniciándose el proceso de hidrólisis del grupo acetato, al mismo tiempo los grupos OH del polímero se depositan en las partículas del cemento, donde las partículas más pequeñas sufren un recubrimiento por parte del polímero que retarda su hidratación, provocando una hidratación más homogénea de las partículas y evitando la floculación de aquellas que no se hidrataron homogéneamente. A su vez, el agua de mezcla saturada de hidróxido de calcio reacciona en parte con los grupos acetatos, y el resto con el óxido de silicio del medio para formar silicatos de calcio, que a su vez formarán gel CSH.

En una segunda fase, el avance de la hidratación provoca la ocupación progresiva y el sellado de los poros presentes en el gel CSH por parte del polímero debido a los grupos hidrófobos del monómero. En la tercera y última fase, una vez consumida el agua en el proceso de hidratación e hidrólisis, el polímero endurecido envuelve al cemento hidratado y el gel CSH formando una membrana en los poros del cemento, creando una estructura responsable de las propiedades físicas finales del cemento fraguado, entre las que se pueden mencionar la resistencia a la compresión y la permeabilidad. Una diferencia importante con los resultados de Gomes es que este último utilizó el polímero sólido y no en emulsión (Yoshihiko 1995, Chandra y col., 2000, Silva y col., 2001, Gomes y col., 2005, Gomes y col., 2005, Ohama 1987, Wang y col., 2011).

La Tabla 4 muestra el estudio de permeabilidad al agua, de las formulaciones mencionadas en la Tabla 2. Acá se observa que la matriz de cemento sin sílice, denominada blanco, a 300 °F presentó una permeabilidad superior a los 0,1 mD, por lo que no es aplicable en campo, ya que debe tener una permeabilidad inferior a 0,1 mD (ISO 10426-2 2003, API 10B 1997). Para la formulación a 125 °F, la permeabilidad se encuentra por debajo de 0,1 mD por lo que es aplicable, ya que evita la percolación del agua a través de la matriz de cemento, sin embargo para la formulación a 300 °F esta elevada permeabilidad (2,0219 mD) es característica de la formación del alfa silicato dicálcico hidratado, generado por la retrogresión del cemento a elevadas temperaturas, ya que esta estructura es altamente cristalina y más densa que la de la fase de silicato de calcio hidratado. Esto trae como consecuencia la disminución de la resistencia a la compresión (ver Tabla 3) e incremento a la permeabilidad (Erick y col., 2006, Taylor 1990, Galindo 2006).

Tabla 4. Permeabilidad al agua para lechadas formuladas con emulsión polimérica con y sin sílice a diferentes temperaturas

| Lechada | Temp. (°F) | Permeabilidad prom. (mD) |
|---------------------|------------|--------------------------|
| | | Sin Sílice |
| Blanco | 125 | 0,0154 ± 0,0007 |
| | 300 | 2,0219 ± 0,0009 |
| Emulsión polimérica | 125 | 0,0000 ± 0,0000 |
| | 180 | 0,0000 ± 0,0000 |
| | 200 | 0,0000 ± 0,0000 |
| | 250 | 0,0000 ± 0,0000 |
| | 300 | 0,0011 ± 0,0000 |

| Lechada | Temp. (°F) | Permeabilidad prom. (mD) |
|---------------------|------------|--------------------------|
| | | Con Sílice |
| Blanco | 125 | 0,0224 ± 0,0009 |
| | 300 | 0,0820 ± 0,0002 |
| Emulsión polimérica | 125 | 0,0005 ± 0,0001 |
| | 180 | 0,0000 ± 0,0000 |
| | 200 | 0,0000 ± 0,0000 |
| | 250 | 0,0000 ± 0,0000 |
| | 300 | 0,0007 ± 0,0001 |

Con respecto a las matrices con emulsión polimérica, las lechadas no presentaron permeabilidad al agua, esto puede deberse al sello del polímero en los poros a través del monómero hidrófobo que posee el copolímero, lo que provoca la formación de una película que evita el paso del agua independientemente de la pérdida de resistencia a la compresión que presentó la matriz de cemento.

Por otra parte, cuando se añadió el óxido de silicio a las formulaciones se observó cómo mejoró la impermeabilidad al agua, el blanco presentó una permeabilidad de 0,0820 mD para los 300 °F, la cual es aceptable en campo. Al adicionar el polímero se observaron mejoras con respecto a la impermeabilidad.

Al comparar los valores expuestos en las Tablas 3 y 4, se puede evidenciar que la emulsión polimérica desfavorece la propiedad de resistencia a la compresión no destructiva a medida que incrementa la temperatura, al punto de generar una matriz no aplicable en campo a los 300 °F, ya que el polímero en emulsión afectaría la formación de estructuras estables a altas presiones. Este resultado puede deberse a que el polímero recubre el grano de cemento y retarda su hidratación, debido al tipo de tensoactivo utilizado en la emulsión. No obstante, los resultados de permeabilidad muestran que el polímero evita el paso de agua por la matriz cementante, por lo que se recomienda la utilización de la emulsión como aditivo impermeabilizante (Yoshihiko 1995, Chandra y col. 2000, Ohama 1998, Silva y col. 2001, Gomes y col. 2005, Gomes y col. 2005, Silva y col. 2006, Ohama 1987, Wang y col. 2011).

3.2. Evaluación de una lechada cementante aditivada con emulsión polimérica bajo condiciones de inyección de vapor (Choque térmico)

La simulación de inyección alterna de vapor aplicando un choque térmico a 350 °F a la lechada 4 generó los resultados mostrados en la Tabla 5.

Tabla 5. Resistencia a la compresión no destructiva de las lechadas luego de la aplicación de dos choques térmicos

| Lechada | Ciclos del proceso de inyección alterna de vapor | Tiempo (h) | Resistencia a la compresión (psi) (± 1) |
|---------------------|--|------------|---|
| Emulsión polimérica | Curado Inicial | 8 | 731 |
| | | 12 | 1038 |
| | | 24 | 1409 |
| | Primer Choque Térmico | 36 | 742 |
| | | 48 | 957 |
| | | 56 | 1853 |
| | Segundo Choque Térmico | 72 | 1884 |
| | | 85 | 1122 |
| | | 95 | 1160 |

Los resultados del choque térmico muestran que el primer choque produce una caída en la resistencia de casi un 50 % en comparación a la generada a las 24 horas de curado inicial, esto se debe a que el material se dilata por efecto de la temperatura. Una vez enfriado se observa un aumento en la resistencia debido a la contracción del cemento, con posibles reacciones que mejoran los valores de compresión. Al culminar con el segundo choque térmico se observaron resistencias a la compresión aceptables por encima de los 500 psi (ISO 10426-2 2003, API 10B 1997), indicando que la formulación puede ser utilizada en campo para inyecciones alternas con vapor, destacando que las primeras 24 horas de fraguado para una formulación con emulsión polimérica deben realizarse a temperaturas

inferiores a los 180 °F, para garantizar la formación del gel CSH necesaria para obtener una resistencia a la compresión mayor a los 500 psi (Yoshihiko 1995, Silva y col., 2001, Gomes y col., 2005, Gomes y col., 2005, Wang y col., 2011).

Observando los resultados generales se puede concluir que la emulsión polimérica es un aditivo tipo impermeabilizante, debido a que en cualquier temperatura la matriz de cemento presentó impermeabilidad al agua, gracias a un buen sellado de los poros por su efecto del monómero superplastificante. Por tanto, es un aditivo que debería ser utilizado a temperaturas inferiores a los 200 °F, ya que a temperaturas mayores se ve afectada significativamente la resistencia a la compresión del cemento, con valores inferiores a los 500 psi, motivado a que el polímero se hidroliza y reacciona con los iones calcio del cemento, afectando la formación del gel CSH.

Las características de este sistema y su interacción con las partículas de cemento requieren un estudio más profundo que establezca la concentración óptima de polímero menor a 2,5 gal/sx en función de la temperatura (rango comprendido entre 125 y 350 °F) y que no afecte las propiedades físicas de la lechada de cemento para ser empleada en campo. De igual forma se recomienda realizar una caracterización química y morfológica por espectroscopia infrarroja, difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido a las formulaciones estudiadas en este trabajo, con la intención de observar si las interacciones afectan las estructuras de las matrices y la hidratación del cemento.

4. Conclusiones

La emulsión polimérica afecta el proceso de hidratación del cemento a temperaturas superiores a los 200 °F, debido a que el ión acetato, proveniente de la hidrólisis del polímero, reacciona con el calcio del cemento, provocando una distribución uniforme de la macromolécula sobre la superficie, retardando su hidratación.

El polímero en emulsión tiene una aplicabilidad en campo a temperaturas inferiores a los 200 °F, ya que no afecta significativamente la resistencia a la compresión.

El polímero funciona como aditivo impermeabilizante a un amplio rango de temperaturas, ya que genera una matriz impermeable al agua, con un buen sellado de poros.

La resistencia a la compresión de la lechada con el polímero en emulsión a temperaturas menores a los 200 °F, incrementa luego de la aplicación de la inyección alterna de vapor, soportando así los cambios bruscos de temperatura.

La presencia o ausencia de sílice en la formulación de lechadas con emulsión polimérica no generó cambios significativos en las propiedades mecánicas, ya que es un aditivo únicamente utilizado para que a elevadas

temperaturas se mantenga la integridad del cemento fraguado.

5. Referencias Bibliográficas

- Chandra S, Flodin P, 1990, Interaction of polymer and organic admixtures of Portland cement hydration, *Cement and Concrete Research*, Vol 17, pp 875-890.
- Chandra S, Ohama Y, 2000, *Polymer in Concrete*, Boca Raton-Estados Unidos, CRC Press, Corporate Blvd.
- Erick N, Dominique G, 2006, *Well Cementing*. Texas-Estados Unidos, Schlumberger.
- Galindo C, 2006, *Retrospección térmica en los cementos petroleros (Tesis de Pregrado)*, Universidad Central de Venezuela, Caracas-Venezuela.
- Gomes C, Ferreira O, 2005, Analyses of microstructural properties of VA/VeoVA copolymer modified cement pastes, *Polímeros: Ciencia e Tecnología*, Vol 15, N° 3, pp 193-198.
- Gomes C, Fernandez M, Ferreira O, 2005, Influence of vinyl acetate versatic vinylester copolymer on the microstructural characteristic of cement paste, *Material Research*, Vol 8, N° 1, pp 51-56.
- Institute American Petroleum "API", 1997, *Recommended Practice for Testing Well Cements*, API 10B, Estados Unidos, Editorial American Petroleum Institute.
- International Organization for Standardization "ISO", 2003, *Petroleum and natural gas industries-cement materials for well cementing, Part 2, ISO 10426-2*, Editorial International Organization for Standardization, pp 1-170.
- Kawai T, 1987, Non-dispersible underwater concrete using polymers, *International Congress on Polymers in Concrete*, Brighton-UK, Chapter 11.
- Kim JH, Robertson RE, Naaman AE, 1999, Structure and properties of poly(vinylalcohol)-modified mortar and concrete, *Cement and Concrete Research*, Vol. 29, N° 3, pp 407-415.
- Kuhlmann LA, Walters DG, 1993, *Polymer-modified hydraulic-cement mixtures*, Philadelphia-Estados Unidos, Editorial American society for testing and materials.
- Mailvaganam N, 1995, *Miscellaneous admixtures*, Chapter 1, En Ramachandran V.S, *Concrete Admixtures Handbook*, 2nd edition, pp 994-995, Park Ridge, NJ, Editorial Noyes Publications.
- Mansur AAP, Santos DB, Mansur HS, 2007, A microstructural approach to adherence mechanism of poly(vinyl alcohol) modified cement systems to ceramic tiles, *Cement and Concrete Research*, Vol 37, pp 270-282.
- Mas M, Bastos V, Colina A, Corona O, 2008, Aditivos poliméricos como mejoradores de las propiedades de las lechadas de cemento, SEA-0087, Los Teques-Venezuela, Editorial PDVSA-Intevep.
- Ohama Y, 1987, Principle of latex modification and some typical properties of latex-modified mortars and concretes, *Aci Materials Journal*, Vol. 84. N° 6, pp 511-518.

Ohama Y, 1998, Polymer-based admixtures, Cement and Concrete Composites, Vol 20, N° 2-3, pp 189-212.

Rodríguez W, Soto J, 1990, Evaluación de aditivos para mezclas de cemento látex, INT-02271, Los Teques-Venezuela, Editorial PDVSA-Intevep.

Rodríguez W, 1994, Tecnología Emulsión Polimérica, INT-02826, Los Teques-Venezuela, Editorial PDVSA-Intevep.

Shaker FA, El-Dieb AS, Reda MM, 1997, Durability of styrene-butadiene latex modified concrete, Cement and Concrete Research, Vol. 27, N° 5, pp 711-720.

Silva DA, Vanderley J, Ribero JLD, Roman HR, 2001, Pore size distribution of hydrated cement pastes modified with polymer, Cement and Concrete Research, Vol 31, N° 8, pp 1177-1184.

Silva DA, Roman HR, Gleize PJP, 2002, Evidences of chemical interaction between EVA and hydrating Portland cement, Cement and Concrete Research, Vol. 32, pp 1383-1390.

Silva DA, Monteiro PJM, 2005, Hydration evolution of C3S-EVA composites analyzed by soft X-ray microscopy, Cement and Concrete Research, Vol 35, pp 351-357.

Silva DA, Monteiro PJM, 2006, The influence of polymer on the hydration of Portland cement phases analyzed by soft X-ray transmission microscopy, Cement and Concrete Research, Vol 36, pp 1501-1507.

Su Z, Bijen JMJM, Larbi JA, 1991, Influence of polymer modification on the hydration of portland cement, Cement and Concrete Research, Vol 21, N° 4, pp 535-544.

Su Z, Bijen JMJM, Larbi JA, 1991, The influence of polymer modification on the adhesion of cement pastes to aggregates, Cement and Concrete Research, Vol 21, N° 5, pp 727-736.

Su Z, Bijen JMJM, Larbi JA, 1991, The interace between polymer-modified cement paste and aggregates, Cement and Concrete Research, Vol 21, N° 6, pp 983-990.

Su Z, Sujata K, Bijen JMJM, Jennings HM, Fraaij ALA, 1996, Evolution of the microstructure in styrene acrylate polymer-modified cement pastes at the early stage of cement hydration, Advanced Cement Based Materials, Vol 3, N° 3-4, pp 87-93.

Taylor H, 1990, Cement Chemistry. Londres-Inglaterra, Academic Press Limited.

Yang Z, Shi X, Creighton AT, Peterson MM, 2009, Effect of styrene-butadiene rubber latex on the chloride permeability and microstructure of Portland cement mortar, Construction and Building Materials, Vol. 23, pp 2283-2290.

Yoshihiko O, 1995, Handhook of Polymer-Modified Concrete and Mortars, Properties and Process Technology, New Jersey-Estados Unidos, Editorial Noves Publications.

Wang R, Wang PM, 2011, Action of redispersible vinyl acetate and versatate copolymer powder in cement mortar, Construction and Building Materials, Vol. 25. pp 4210-4214.

Recibido: 13 de marzo de 2019

Aceptado: 20 de octubre de 2019

Meleán, Ramses: Magister en Química Aplicada, mención Polímeros, Universidad de Los Andes 2016. Licenciada en Química, Universidad de Los Andes 2013. Gerencia General de Producción PDVSA-Intevep, Los Teques 1070, Venezuela.

Pereira, Fedymar: Magister en Ingeniería Química, Universidad Central de Venezuela 2012. Ingeniera Química, Universidad Central de Venezuela 2003. Gerencia General de Producción PDVSA-Intevep, Los Teques 1070, Venezuela, Correo electrónico: fedymarpereira@gmail.com.

Mas, Manuel: Magister en BioQuímica, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas 1982. Licenciada en Química, Universidad Simón Bolívar 1978. Gerencia General de Producción PDVSA-Intevep, Los Teques 1070, Venezuela, Correo electrónico: masn@pdvsa.com.

