

# Caracterización química y morfológica de la influencia de la temperatura en lechadas cementantes aditivadas con una emulsión polimérica

## Chemical and morphological characterization of the influence of temperature on cementitious slurries additivated with a polymeric emulsion

Meleán, Ramses\* ; Pereira, Fedymar; Mas, Manuel

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

\*ramsesmelean@gmail.com

### Resumen

*El presente estudio muestra cómo la adición de un polímero en emulsión del tipo aceite en agua afecta la velocidad y tiempo de hidratación del cemento a dos temperaturas de fraguado, observando como a una temperatura de 300 °F el aditivo adicionado evita que los granos de cemento se hidraten, producto de una superplastificación de la superficie, gracias a uno de los monómeros que conforma el polímero aplicado; esta falta de hidratación puede transformarse en una disminución en las propiedades mecánicas del cemento, influyendo en su aplicabilidad en campo. Sin embargo, cuando el polímero es añadido a la lechada a una temperatura de 125 °F, las estructuras formadas no se ven afectadas, generando una hidratación aceptable, la cual se traduce en una estructura estable que no afecta las propiedades mecánicas del cemento y su aplicación en el área petrolera.*

**Palabras claves:** Emulsión polimérica, cemento petrolero, propiedades mecánicas.

### Abstract

*The present study shows how the addition of a polymer in an oil/water emulsion affects the hydration speed and time of the cement at two different temperatures, observing as a temperature of 300 °F the added additive avoids the hydration of grains of cement, due to a superplasticization of the surface, thanks to one of the monomers that makes up the polymer applied; this lack of hydration can be transformed into a decrease in the mechanical properties of cement, affecting its applicability in the field. However, when the polymer is added at 125 °F, formed substances don't affect the yield. Acceptable hydration is generated. It means, it's created a stable structure that don't affect mechanical properties of the cement and his application in the oil area.*

**Keywords:** Polymer emulsion, oil cement, mechanical properties

### 1 Introducción

La cementación de pozos se caracteriza por mantener el revestidor en la zona deseada, evitando su corrosión por agua de formación y a su vez evitando la migración de fluidos desde la formación a la superficie. Las propiedades mecánicas de las lechadas cementantes se ven influenciadas por los cambios de temperatura y el uso de diversos aditivos que son capaces de mejorar o empeorar dichas propiedades afectando positiva o negativamente la lechada según sea el caso de aplicación (Erick y col., 2006). Es por ello, que existe una alta variedad de aditivos capaces de afectar las lechadas cementantes, entre estos se encuentran los polímeros, tanto solubles en agua como solubles en aceite, su uso 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, Mas y col., se han aplicado como modificadores del cemento Portland durante muchos años, mejorando sus propiedades mecánicas e incrementando su aplicabilidad en diferentes áreas de la construcción, el nombre que recibieron en sus inicios de aplicabilidad fue como "aditivos mejoradores de la viscosidad" (Viscosity-enhancing admixtures "VEAs") (Yoshihiko 1995, Chandra y col., 2000, Ohama 1998).

Los polímeros en cemento (PCC) son utilizados para los recubrimientos de estructuras viales, pisos, reparaciones y en fibra de vidrio reforzada de hormigón. El polímero

incrementa una serie de propiedades del hormigón como son: 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).

En 1987 Kawai clasificó los polímeros solubles en agua como polímeros naturales, semi-sintéticos y sintéticos (Kawai 1987), luego en 1995 Mailvaganam clasificó los aditivos poliméricos en cinco clases A, B, C, D y E, esto de acuerdo a sus acciones físicas, y sus mecanismos de acción (Mailvaganam 1995).

El proceso y el mecanismo por el que se desarrolla la microestructura formada entre el cemento y los polímeros utilizados como aditivantes, y su relación con las propiedades mecánicas, sigue siendo un tema en investigación, actualmente existen dos teorías utilizadas.

- 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, ester de poliácido (PAE) con los iones calcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) 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.

Hoy en día, se acepta que el mecanismo de acción del polímero sobre las propiedades del cemento es más complejo que las 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, Ohama 1987, 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, Wang y col., 2011).

La presente investigación busca estudiar el efecto de un polímero en emulsión del tipo aceite en agua y cómo afecta las estructuras formadas cuando el cemento fragua a dos temperaturas, este efecto se observará por medio de espectroscopia infrarroja (FTIR), difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB), buscando observar algún cambio en el cemento tanto en su velocidad y tiempo de hidratación como en las estructuras formadas con el aditivo.

## 2 Marco metodológico

### 2.1 Materiales

La Tabla 1 muestra las especificaciones de los reactivos utilizados. La emulsión polimérica fue un líquido blanco con gravedad específica de 1,06, suministrada por Clariant S.A. La sílice y el cemento dos sólidos facilitados por CPVEN, con gravedades específicas de 2,63 y 3,07 y coloración beige y gris respectivamente.

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 <sub>2</sub>	22	C <sub>3</sub> S	53%
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	C <sub>2</sub> S	22%
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	C <sub>3</sub> A	5%
	CaO	65	C <sub>4</sub> AF	14%
	SO <sub>3</sub>	3	CaSO <sub>4</sub>	6%

### 2.2 Metodología desarrollada

Para realizar la caracterización del efecto de un polímero del tipo látex en el cemento Portland clase H, por medio de microscopía electrónica de barrido "MEB", difracción de rayos X "DRX" y espectroscopia infrarroja "FTIR" se procedió a formular las siguientes lechadas cementantes sin y con sílice, manteniendo constante la concentración de polímero en la formulación de 2,5 gal/sx y de sílice, en los casos que aplicaron, una concentración de 40%:

Tabla 2. Lechadas formuladas con aditivos poliméricos

Lechada	Componentes
1	Cemento H + Agua "Blanco"
2	Cemento H + Sílice + Agua "Blanco"
3	Cemento H + Agua + Emulsión polimérica
4	Cemento H + Sílice + Agua + Emulsión polimérica

Las lechadas mencionadas en la Tabla 2 fueron sometidas a diferentes temperaturas (125 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.

No se utilizó un rango de temperatura más amplio para la caracterización de las lechadas debido a que estudios anteriormente realizados muestran que estas son las temperaturas que presentan un cambio significativo en las

propiedades mecánicas de las lechadas formuladas y las observaciones encontradas pueden extrapolarse a temperaturas intermedias, sin afectar los resultados (Meleán y col., 2019).

La adición de sílice se realizó para evitar el fenómeno de retrogresión del cemento, este ocurre cuando las reacciones de hidratación se aceleran por efecto de la temperatura, generando una estructura cristalina de baja estabilidad y alta porosidad, la adición del óxido de silicio estabiliza la relación  $\text{CaO/SiO}_2$  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 y baja porosidad (Erick y col., 2006, Taylor 1990, Galindo 2006).

Cabe destacar que la adición de la arena de sílice en la formulación tuvo un efecto a la temperatura de 300 °F, ya que la sílice únicamente reacciona con el cemento sobre los 230 °F. Por tanto, la adición de la misma a la formulación sometida a 125 °F solo tiene como objetivo mantener un análisis homogéneo del sistema (Erick y col., 2006, Taylor 1990, Galindo 2006), evaluando únicamente el comportamiento del polímero.

La caracterización de las matrices obtenidas se realizó por MEB, donde se visualizó la morfología, porosidad y estructura de la muestra, además por DRX y FTIR donde se elucidó la composición química de las muestras.

### 3 Resultados experimentales y discusiones

#### 3.1 Caracterización química por espectrometría infrarroja y difracción de rayos X para el estudio de un aditivo polimérico y su interacción con el cemento

Luego de realizar el estudio de propiedades mecánicas para formulaciones aditivadas con emulsión polimérica y observar su efecto en las mismas (Meleán y col., 2019), se realizó un análisis comparativo entre las formulaciones blanco y las lechadas con emulsión polimérica con y sin sílice mencionadas en la Tabla 2, únicamente a dos temperaturas de trabajo 125 y 300 °F, con la finalidad de comparar con la temperatura cómo el polímero puede afectar las reacciones de hidratación del cemento y las estructuras formadas cuando este se encuentra en el sistema, para ello se analizó la emulsión polimérica y el cemento por separado para obtener sus señales químicas características y luego continuar las formulaciones estudiadas, tanto por espectroscopia infrarroja como por difracción de rayos X.

La Figura 1 muestra el espectro obtenido para la emulsión polimérica donde se identificaron los grupos funcionales de los monómeros que conforman el látex utilizado, el espectro obtenido presenta las bandas básicas del vinil éster de acetato y el vinil éster de ácido versático (VA/VeOVA). En este espectro se pueden destacar la vibración del anión carboxílico proveniente del vinil acetato a  $1576 \text{ cm}^{-1}$  que compone el copolímero analizado, así como las bandas de vibración de tensión y deformación

de los enlaces C-O, que componen los dos monómeros que conforman el copolímero utilizado, en 1730, 1228, 1098, 1020, 631,  $603 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente.

Cuando se comparan las bandas obtenidas con las del copolímero vinil éster de acetato utilizado por Silva D.A. y col (Silva y col., 2002), se observan bandas similares en esta región a las obtenidas para la emulsión polimérica. Finalmente, tomando las señales obtenidas en el espectro se elucidó una posible estructura del copolímero utilizado en la investigación (ver Figura 1).

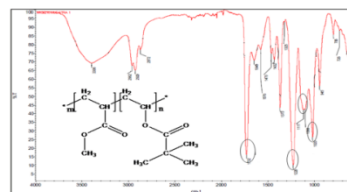


Figura 1. Espectro infrarrojo y estructura para la emulsión polimérica (VA/VeOVA)

A continuación, se muestran los espectros y difractogramas obtenidos para el cemento anhidro y las matrices cementantes aditivadas con y sin sílice además de con la emulsión polimérica.

La Figura 2 presenta el espectro y difractograma para el cemento anhidro, identificándose las bandas características del cemento cuando no está en contacto con agua en la Figura 2A, acá se pueden mencionar las bandas para el sulfato de calcio a  $3611 \text{ cm}^{-1}$  provenientes de las vibraciones de tensión, a  $3546 \text{ cm}^{-1}$  vibraciones de tensión del agua en el yeso y a  $1150 \text{ cm}^{-1}$  las vibraciones de deformación de sulfato. Para el carbonato de calcio en el cemento se observaron las vibraciones de tensión a  $3067$ ,  $2921$ ,  $2853$ ,  $1458$  y  $1427 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente. Por último, las bandas de interés para el cemento anhidro son las de tensión del silicato tricálcico conocida como Alita a  $927$  y  $523 \text{ cm}^{-1}$  y las del silicato dicálcico conocida como Belita a  $874$  y  $460 \text{ cm}^{-1}$ , estas bandas fueron visualizadas por Piqué y col, en el año 2012 (Piqué y col., 2012).

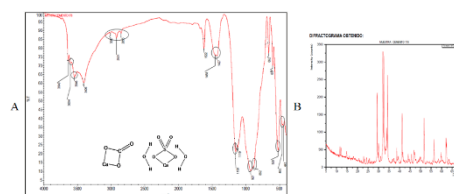
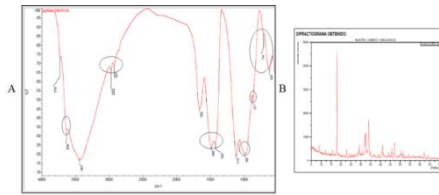


Figura 2. A) Espectro infrarrojo y estructura y B) Difractograma para el cemento anhidro.

La Figura 2B presenta el difractograma del cemento anhidro, donde se obtuvieron las señales de alita, belita, sulfato de calcio dihidratado y anhidro, todas estas señales características del cemento sin presencia de agua, estas señales son parecidas a las observadas por Giraldo en el año 2006 (Giraldo y col., 2006).

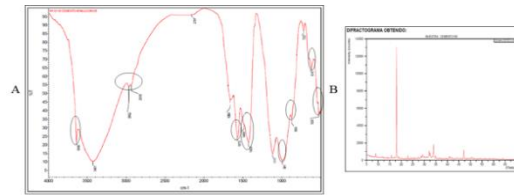


**Figura 3.** A) Espectro infrarrojo y B) Difractograma para la formulación cementante blanco sin sílice a 125 °F.

La Figura 3A muestra el espectro para la formulación blanco fraguado sin sílice, donde se destacan la banda del gel CSH a  $988\text{ cm}^{-1}$  y la portlandita a  $3636\text{ cm}^{-1}$ , ambos productos de la hidratación del cemento; también se observan las bandas características del cemento anhidro como es la belita ( $\text{C}_2\text{S}$ ) a  $871\text{ cm}^{-1}$  y carbonato de calcio a  $2975, 2927, 1485, 712, 624\text{ cm}^{-1}$ . La portlandita es uno de los dos productos resultantes de la hidratación del silicato dicálcico (belita) y del silicato tricálcico (alita) del cemento Portland. Siendo el otro producto resultante de esta hidratación la tobermorita (gel CSH). La portlandita es responsable de la protección de las armaduras del hormigón armado frente a la corrosión, debido al pH muy básico (alrededor de pH 13) que origina su presencia en el hormigón.

Los difractogramas presentes en la Figura 3B indican la aparición de portlandita y belita, confirmando las señales encontradas en el FTIR, además de la presencia de etringuina producto de la hidratación del cemento, el cual no se observó en el FTIR, quizás porque se encontraba solapada con la banda de sílice gel a  $1118\text{ cm}^{-1}$ . Cabe destacar que el difractograma también indicó la señal de alita, uno de los compuestos del cemento anhidro, compuesto que tampoco aparece en el FTIR de la formulación, esta señal puede encontrarse solapada por la señal del gel CSH la cual es ancha y se encuentra cercana a donde aparece la banda de alita.

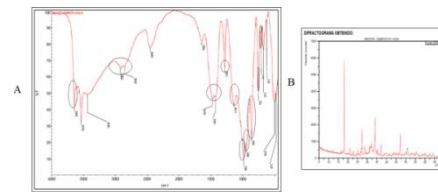
Seguidamente, en la Figura 4A se encuentra el espectro para la formulación con emulsión polimérica y sin sílice a  $125\text{ °F}$ , donde se pueden destacar las señales a  $3643\text{ cm}^{-1}$  de portlandita, a  $2935$  y  $1425\text{ cm}^{-1}$  de carbonato de calcio y las bandas a  $1570, 991, 872, 616, 538\text{ cm}^{-1}$ , las cuales pertenecen al anión carboxílico, gel CSH, belita, óxido de silicio y alita, respectivamente. Al igual que en los espectros mostrados en las Figura 3A, las señales del cemento hidratado y anhidro se observan claramente, así como la señal del anión carboxílico proveniente del polímero, la cual es característica de la hidrólisis del vinil éster de acetato. Es importante indicar que las bandas que aparecen en un espectro no necesariamente aparecen en el otro, por lo que los análisis comparativos deben hacerse entre espectros de la misma técnica.



**Figura 4.** A) Espectro infrarrojo y B) Difractograma para la formulación cementante con Emulsión polimérica y sin sílice a  $125\text{ °F}$ .

Al observar los difractogramas de la Figura 4B, se puede apreciar que, al igual que en el blanco (Figura 3B), la aparición de las estructuras anhidras del cemento, alita y belita, son indicativo que el cemento no se hidrató apropiadamente. Al comparar ambos difractogramas se tiene que las fases anhidras se encuentran en una mayor proporción con la emulsión polimérica, aun cuando hubo hidratación y fraguado del cemento, lo cual se observa en la presencia de etringuina y portlandita. Los resultados con la emulsión polimérica indican que esta afecta la hidratación del cemento.

Por otro lado, se analizó la formulación blanco cemento-agua a  $300\text{ °F}$ , obteniendo el espectro presentado en la Figura 5A, donde se destacan las bandas del gel CSH ( $982\text{ cm}^{-1}$ ), la portlandita, etringuina y aluminosilicatos a  $3642, 1282$  y  $754\text{ cm}^{-1}$  para ambas formulaciones, todos productos de la hidratación del cemento. De igual forma, muestra bandas características del cemento anhidro como son la alita ( $\text{C}_3\text{S}$ ) a  $945$  y  $519\text{ cm}^{-1}$ , belita ( $\text{C}_2\text{S}$ )  $862$  y  $460\text{ cm}^{-1}$ , carbonato de calcio  $2922, 2852, 1474, 1425, 710\text{ cm}^{-1}$  y a  $1137\text{ cm}^{-1}$  la aparición de deformación de  $\text{SO}_4$ .



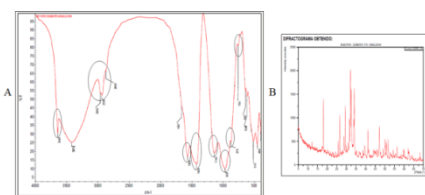
**Figura 5.** A) Espectro infrarrojo y B) Difractograma para la formulación cementante blanco sin sílice a  $300\text{ °F}$ .

Los difractogramas en la Figura 5B indican la presencia de portlandita y belita, confirmando las señales encontradas en el FTIR, además de la katoita un producto de hidratación del cemento que solo se observa a elevadas temperaturas y es responsable junto al gel CSH del incremento de la resistencia a la compresión y la permeabilidad de la matriz. Cabe destacar que el difractograma no muestra indicios de alita, etringuina y carbonato de calcio, pero sí el FTIR; la aparición de la etringuina puede deberse al fenómeno de retrogresión que sufrió la matriz por estar sometida a elevadas temperaturas, lo cual produjo que en parte del cemento se generara este producto de hidratación.

La Figura 6A exhibe el espectro para la formulación con emulsión polimérica y sin sílice a  $300\text{ °F}$ , donde se pueden destacar las señales de portlandita a  $3643\text{ cm}^{-1}$ , carbonato de calcio a  $2935$  y  $1424\text{ cm}^{-1}$ , seguida de las bandas a  $1567, 1144, 968, 878, 760, 539\text{ cm}^{-1}$  las cuales pertenecen al anión carboxílico, anión de sulfato, gel CSH, belita, aluminosilicatos y alita, respectivamente. Al igual que en

el espectro mostrado en la Figura 4A, son señales pertenecientes al cemento hidratado y anhidro, la señal del anión carboxílico proveniente del polímero es característico de la hidrólisis del vinil éster de acetato.

Al observar los difractogramas de la Figura 6B, se puede ver la presencia de las estructuras anhidras del cemento como son alita, belita, carbonato de calcio y sulfato de calcio, seguidamente se muestra la katoita y portlandita, indicativo que el cemento presenta hidratación y diferentes fases a la del cemento sin el polímero en emulsión, se nota principalmente que la katoita no es tan intensa como en la Figura 5B. Se puede observar que las fases anhidras se encuentran en una mayor proporción, ya que son apreciables en el difractograma y en el FTIR.



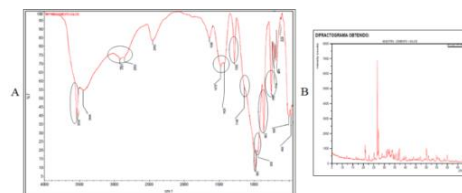
**Figura 6.** A) Espectro infrarrojo y B) Difractograma para la formulación cementante con Emulsión polimérica y sin sílice a 300 °F.

Al comparar la Figura 4AB con la Figura 6AB, ambas lechadas formuladas con emulsión polimérica sin sílice a 125 y 300 °F respectivamente, se puede observar que al incrementar la temperatura ocurre un proceso de aumento de la hidrólisis del acetato del monómero vinilacetato, similar a la observada por Silva y col., en 2002, 2005 y 2006, Mansur y col., en 2007 y Kim y col., en 1999 en sus respectivas investigaciones (Silva y col., 2002, 2005, 2006, Mansur y col., 2007, Kim y col., 1999).

A continuación, se mostrarán los espectros de las formulaciones antes mencionadas con la adición de la sílice para observar las diferencias en la composición química de las matrices obtenidas.

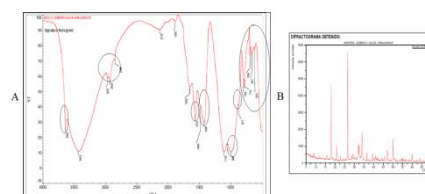
La Figura 7A presenta el espectro FTIR para la formulación blanco añadiéndole la sílice a 300 °F, no se realizó el análisis a 125 °F pues el efecto de retrogresión no ocurre a esa temperatura. Las señales que destacan en el espectro son 3585 y 1148  $\text{cm}^{-1}$  para el sulfato de calcio, 2921 y 1478  $\text{cm}^{-1}$  para carbonato de calcio, 1281  $\text{cm}^{-1}$  etringuita, 982  $\text{cm}^{-1}$  gel CSH, 948  $\text{cm}^{-1}$  alita, 863  $\text{cm}^{-1}$  belita y 753  $\text{cm}^{-1}$  los aluminosilicatos. Cabe destacar que no se observó en el FTIR la señal de portlandita (suele mostrarse aproximadamente a 3642  $\text{cm}^{-1}$ ) lo cual puede deberse a que, la amplitud de la banda de los OH del agua de hidratación solapa la menor intensidad del grupo OH del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , ya que, la sílice al evitar el efecto de retrogresión del cemento reacciona con el hidróxido disminuyendo la producción de portlandita.

La Figura 7B muestra los difractogramas para la lechada blanco con la harina de sílice, en donde se detallan las estructuras de mayor proporción que posee la muestra, en este caso katoita y belita.



**Figura 7.** A) Espectro infrarrojo y B) Difractograma para la formulación cementante blanco con sílice a 300 °F.

Seguidamente, se muestra el espectro para la formulación con emulsión polimérica y con sílice a 125 °F (ver Figura 8A), donde se pueden destacar las señales de portlandita a 3643  $\text{cm}^{-1}$ , a 2930 y 1426  $\text{cm}^{-1}$  del carbonato de calcio y, por último, las bandas del anión carboxílico, gel CSH, belita y óxido de silicio a 1570, 995, 877, 661  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. La señal del anión carboxílico es característica de la hidrólisis del vinil éster de acetato, proveniente del polímero utilizado.

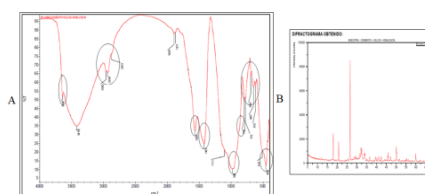


**Figura 8.** A) Espectro infrarrojo y B) Difractograma para la formulación cementante Emulsión polimérica con sílice a 125 °F.

La Figura 8B muestra la presencia de alita, belita, portlandita y etringuita, estos dos últimos productos de la hidratación del cemento. La etringuita no mostró señal en el FTIR, ya que pudo estar solapada por otras señales en el espectro.

Por último, se analizó la formulación con emulsión polimérica y sílice a 300 °F, encontrando el espectro y difractogramas que muestra la Figura 9. El espectro para esta lechada mostró las siguientes bandas de importancia, portlandita a 3642  $\text{cm}^{-1}$ , carbonato de calcio a 2962 y 1423  $\text{cm}^{-1}$ , anión carboxílico a 1568  $\text{cm}^{-1}$ , gel CSH a 980  $\text{cm}^{-1}$ , aluminosilicatos a 760  $\text{cm}^{-1}$ , alita a 519  $\text{cm}^{-1}$  y belita a 454  $\text{cm}^{-1}$ .

Los difractogramas obtenidos para esta formulación, Figura 9B, confirman la presencia de katoita, hidróxido de calcio, alita y belita, indicativos que parte del cemento se hidrató parcialmente.



**Figura 9.** A) Espectro infrarrojo y B) Difractograma para la formulación cementante con Emulsión polimérica y con sílice a 300 °F.

Al comparar las técnicas de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier "FTIR" y difracción de rayos X "DRX" para las tres formulaciones, se puede observar, tanto en el blanco como en la lechada con emulsión

polimérica a 300 °F, la aparición de fases no hidratadas como la alita, el principal compuesto para la formación de gel CSH estable, además de la formación de portlandita, la cual no debería mostrar una banda tan intensa, ya que la sílice disminuye su concentración por reacción entre ambos. Estos resultados arrojan que las propiedades mecánicas se ven afectadas por la presencia del polímero, ya al comparar formulaciones aditivadas a diferentes temperaturas 125 y 300 °F, se observó que las intensidades de las bandas para la lechada a 300 °F fueron mayores que las observadas a 125 °F, lo que se traduciría en que el polímero retarda la hidratación del cemento generando una estructura un poco frágil a temperaturas elevadas, que desfavorecen la propiedad de resistencia a la compresión.

Sin embargo, para confirmar la suposición anterior, se procedió a realizar una tabla comparativa de las estructuras anhidras observadas por DRX, contrastando así, las intensidades de las señales obtenidas para cada formulación, junto a los cambios por presencia del polímero.

Se debe tener en consideración que cada estructura observada en el DRX presenta un teta ( $\theta$ ) asociado y, este a su vez, una intensidad específica (Blanco y col., 1992, Gaspar-Tabar y col., 1981, Giraldo y col., 2006, Santillán y col. 2016, Trezza y col., 2016; Flores y col., 2012).

**Tabla 3.** Tabla comparativa de la intensidad de señales obtenidas por DRX para las formulaciones de la Tabla 2 de los compuestos anhidros.

Muestra	Compuesto Anhidro					
	Alita		Belita		Yeso	
	$\theta$	Int.	$\theta$	Int.	$\theta$	Int.
C	29,35	68,56	32,11	100	12,1	6,58
C-125	29,31	2,12	32,09	5,27	12,1	1,20
C-300	29,38	2,67	32,16	9,47	12,1	2,57
CEP-125	29,32	9,67	32,08	20,82	12,1	3,56
CEP-300	29,34	46,89	32,09	100	12,1	6,32
CS-300	29,33	0	32,14	6,01	12,1	1,09
CSEP-125	29,33	3,84	32,06	10,34	12,1	1,51
CSEP-300	29,30	23,04	32,04	29,76	12,1	4,86

En la Tabla 3 se encuentran las intensidades de los compuestos encontrados en cada formulación, donde C es el cemento anhidro con intensidades de alita, belita y yeso de 68,56, 100 y 6,58, respectivamente, siendo este el blanco para comparar todas las formulaciones posteriores.

Seguidamente, se observa las formulaciones sin polímero y sílice, donde C-125 corresponde a la mezcla cemento-agua a una temperatura de fraguado de 125 °F, con intensidades de 2,12, 5,27 y 1,20 de alita, belita y yeso respectivamente. Acá se evidencia que en presencia de agua la mayoría de los compuestos responsables del gel CSH reaccionan formando la estructura deseada, sin embargo, por el tiempo de fraguado parte de los reactivos no reaccionan.

Luego se encuentra la formulación cemento-agua a 300 °F, denominada C-300, la cual presenta intensidades de 46,89 de alita, 100 de belita y 6,32 de yeso, esto a causa de que la temperatura de fraguado aceleró las reacciones de hidratación, evitando la formación del gel CSH estable, y produciendo una estructura inestable conocida como alfa silicato dicálcico hidratado, la cual es un producto cristalino de alta porosidad (Erick y col., 2006, Taylor 1990, Galindo 2006).

Por su parte, las mezclas CEP-125 fraguada a 125 °F correspondiente a cemento-agua-emulsión polimérica se obtienen cuando se agrega el polímero a las formulaciones sin sílice; esta muestra presentó intensidades de 9,67, 20,82 y 3,56 para alita, belita y yeso, respectivamente, dejando en evidencia que la presencia del polímero en la formulación retarda las reacciones de hidratación del cemento, sin embargo, permite una alta producción de gel CSH.

Para el caso de la muestra CEP-300, lechada cemento-agua polímero a 300 °F, se obtienen intensidades para la alita de 46,89, para la belita de 100 y el yeso de 6,32, esto indica que aunque se aceleran las reacciones de hidratación del cemento por la temperatura, la reacción con el polímero también se ve afectada evitando la producción de gel CSH, ya que la emulsión polimérica se hidroliza recubriendo las partículas de cemento impidiendo su interacción con el agua, es decir, actuando como un agente de nucleación en el desarrollo de la matriz deseada, y de esta forma retardando su hidratación, esto coincide con lo observado por Silva y col, en sus diferentes investigaciones de los años, 2001, 2002, 2005 y 2006 (Silva y col., 2001, 2002, 2005, 2006). Cabe destacar que los valores de alita, belita y yeso observados para la muestra CEP-300 son bastante cercanos al cemento anhidro (C) indicando que prácticamente ninguna de las especies reaccionó con el agua producto del polímero.

Finalmente, se tienen las formulaciones con sílice, denominadas CS-300, CSEP-125 y CSEP-300, donde la lechada CS-300 pertenece al cemento-agua a 300 °F, presentando intensidad de 0 para la alita, indicando que toda la alita reaccionó, 6,01 de belita, indicativo que más de 90% reaccionó hacia la formación de gel CSH, al igual que el yeso con una intensidad de 1,09, todo esto se debe a que la presencia de sílice estabiliza la reacción de hidratación de cemento con la temperatura, permitiendo la formación de una estructura estable con las características que favorecen las propiedades mecánicas de la matriz (Erick y col., 2006, Taylor 1990, Galindo 2006).

Por su parte, la lechada cemento-sílice-emulsión polimérica a 125 °F, CSEP-125, presenta intensidades de 3,84, 10,34 y 1,51 para la alita, belita y yeso, respectivamente, donde se observa que al igual que su homólogo sin sílice (CP-125), se retarda la interacción de los compuestos con el agua, ya que presentan intensidades mayores al blanco sin polímero (CS-300). Sin embargo, se

observa que con la presencia de sílice las reacciones de hidratación se favorecen, ya que la intensidad de bandas disminuye aún más en comparación a cuando no se tiene la sílice en el medio (a esta temperatura de 125 °F).

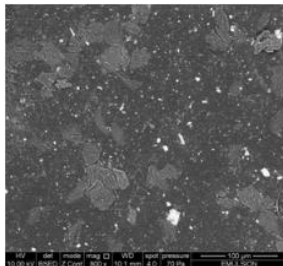
Por último, se tiene la matriz cemento-sílice-emulsión polimérica a 300 °F (CSEP-300), donde los resultados muestran, que al igual que la muestra CEP-300, un incremento en la intensidad de bandas de alita, belita y yeso, de 23,04, 29,76 y 4,86 respectivamente, indicativo que el polímero interactuó con los granos de cemento evitando su hidratación y retardando el proceso.

Al comparar todos los resultados por DRX se evidencia que, al incrementar la temperatura en las formulaciones con presencia de polímero, estas se ven afectadas negativamente debido a que el polímero se hidroliza envolviendo las partículas de cemento, evitando su interacción con el agua e impidiendo la formación óptima de gel CSH; este comportamiento es similar al observado por Gomes y col en 2005 (Gomes y col., 2005).

### 3.2 Microscopía electrónica de barrido para el estudio de lechadas cementantes aditivadas con emulsión polimérica a diferentes temperaturas

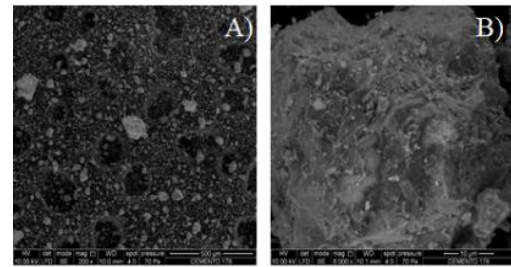
Por medio de la microscopía electrónica de barrido se pudieron observar las morfologías de las matrices cementantes obtenidas junto a la emulsión polimérica.

La Figura 10 presenta una microfotografía del polímero empleado a 800X donde se detalla una superficie lisa y homogénea, a su vez, las características de la película no muestran ningún tipo de estructura.



**Figura 10.** Micrografía de la película del polímero empleado tomada a 800X.

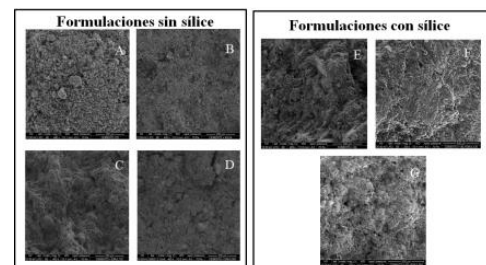
La Figura 11 presenta dos microfotografías del cemento anhidro; la microfotografía A muestra una visión global de los granos de cemento sin hidratar a 200X, en esta se detalla la morfología superficial de la muestra, compuesta por partículas con diferentes formas irregulares y heterogéneas. La imagen B tomada a 6000X, es el acercamiento a un grano de cemento, donde se aprecia con mayor detalle las características expuestas anteriormente.



**Figura 11.** Micrográficas para el cemento anhidro clase H. **A)** Tomada a 200X. **B)** Tomada a 6000X.

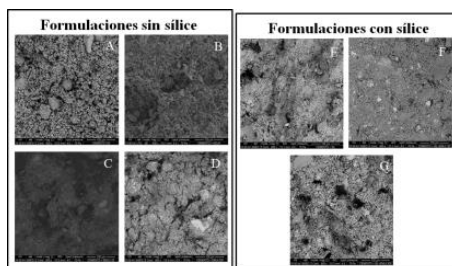
La Figura 12 muestra 7 microfotografías tomadas a 400X y 200X, donde se evidencia la morfología de las siete formulaciones estudiadas. Las lechadas sin sílice vienen representadas por las imágenes A, B, C y D; la A proveniente del blanco a 125 °F, la B blanco a 300 °F, las imágenes C y D pertenecientes a las formulaciones con emulsión polimérica a 125 °F y 300 °F, respectivamente. Seguidamente, se presentan las lechadas con sílice, en la imagen E se muestra el blanco y en las fotografías F y G la emulsión polimérica a 125 °F y 300 °F, respectivamente.

El fraguado sin el polímero muestra una estructura interfacial principalmente heterogénea (Fig. 12A y 12B), mientras que con el polímero muestra una superficie de mayor cohesión y homogeneidad del fraguado (Fig. 12C), en especial a 300 °F, donde el cemento tiene una estructura más fracturada y porosa (Fig. 12D). En el caso de las formulaciones con sílice, la lechada que contiene el polímero a 125 °F (Fig. 12F) mostró menor porosidad que la de 300 °F (Fig. 12G) y que el blanco (Fig. 12E).



**Figura 12.** Microfotografías comparativas para las formulaciones cementantes con y sin sílice a 125 y 300 °F para la emulsión polimérica y el blanco. **A)** Blanco sin sílice a 125 °F tomada a 400X. **B)** Blanco sin sílice a 300 °F tomada a 400X. **C)** Con emulsión polimérica sin sílice a 125 °F tomada a 400X. **D)** Con emulsión polimérica sin sílice a 300 °F tomada a 400X. **E)** Blanco con sílice a 300 °F tomada a 400X. **F)** Con emulsión polimérica con sílice a 125 °F tomada a 200X. **G)** Con emulsión polimérica con sílice a 300 °F tomada a 200X.

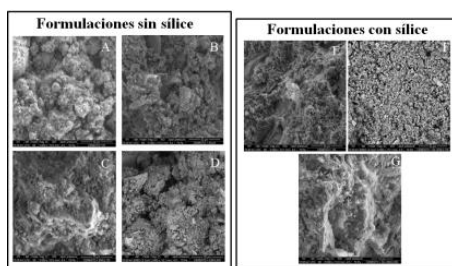
La Figura 13 muestra la microfotografía del acercamiento para las formulaciones de la Tabla 2, donde la imagen fue tomada a 800X con un detector BSED, para poder comparar la porosidad de las matrices cementantes y las estructuras obtenidas.



**Figura 13.** Microfotografías comparativas para las formulaciones cementantes con y sin sílice a 125 y 300 °F para la emulsión polimérica y el blanco tomadas a 800X. **A)** Blanco sin sílice a 125 °F. **B)** Blanco sin sílice 300 °F. **C)** Con emulsión polimérica sin sílice a 125 °F. **D)** Con emulsión polimérica sin sílice a 300 °F. **E)** Blanco con sílice a 300 °F. **F)** Con emulsión polimérica con sílice a 125 °F. **G)** Con emulsión polimérica con sílice a 300 °F.

Las imágenes 13A y 13B que pertenecen a formulaciones del Blanco sin sílice a 125 y 300 °F, muestran una superficie con alta porosidad. Mientras que las imágenes 13C y 13D para la emulsión polimérica sin sílice presenta una matriz porosa, donde los poros a 125 °F (13C) se muestran sellados por el polímero, no obstante, este efecto no se observó con la misma eficiencia a 300 °F (13D). Seguidamente, la imagen 13F, que representa la lechada con sílice y emulsión polimérica a 125 °F, muestra una porosidad mucho menor en comparación a las imágenes 13E y 13G del blanco con sílice y cemento-sílice-polímero a 300 °F, respectivamente. Al comparar las microfotografías se observa que en las de 125 °F los poros están sellados, por lo que puede ser una cubierta interna formada por el polímero.

Para las siete imágenes mostradas en Figura 14 se observó el gel CSH en forma de algodón de azúcar. Además, se observaron estructuras en forma de aguja, las cuales pertenecen a la etringita, ambas producto de la hidratación del cemento.



**Figura 14.** Microfotografías comparativas para las formulaciones cementantes con y sin sílice a 125 y 300 °F para la emulsión polimérica y el blanco. **A)** Blanco sin sílice a 125 °F tomada a 3000X. **B)** Blanco sin sílice a 300 °F tomada a 3000X. **C)** Con emulsión polimérica sin sílice a 125 °F tomada a 3000X. **D)** Con emulsión polimérica sin sílice a 300 °F tomada a 3000X. **E)** Blanco con sílice a 300 °F tomada a 3000X. **F)** Con emulsión polimérica con sílice a 125 °F tomada a 4000X. **G)** Con emulsión polimérica con sílice a 300 °F tomada a 6000X.

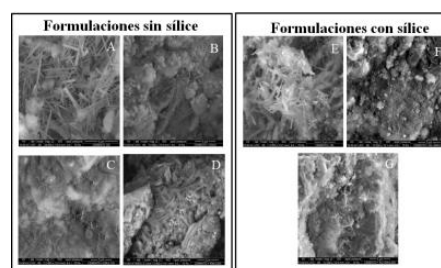
En la imagen 14B, perteneciente al blanco a 300 °F, se observaron láminas hexagonales, las cuales pertenecen a la portlandita que se encontraba en el medio.

Los resultados obtenidos para las formulaciones con emulsión polimérica sin sílice fueron consecuentes con los resultados mostrados por DRX, mostrando que la matriz a

125 °F presentó una mayor proporción de sitios con gel CSH que la lechada a 300 °F y que la formulación fraguada a 300 °F presentó porosidad y un menor fraguado (ver Tabla 3), esto debido a la baja interacción entre las partículas, lo cual puede describirse como una desmejora en las propiedades mecánicas para esta última lechada.

Seguidamente, se tienen las microfotografías de lechadas con sílice. Donde la imagen 14F muestra la lechada con emulsión polimérica a 125 °F con estructuras circulares sobre toda la superficie, las cuales se atribuyen a un agregado del polímero. La formulación a 300 °F, microfotografía 14G, muestra una estructura granular, que al igual que la formulación anterior, posee estructuras circulares atribuidas al polímero agregado, estas estructuras son similares a las observadas por Gomes col en 2005, donde muestran la formación de una matriz de polímero en forma de película recubriendo los poros del cemento, debido a la coalescencia de las moléculas hidrófobas, traduciendo esto en 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 (Gomes y col., 2005).

La Figura 15 muestra siete imágenes tomadas a 12000X aproximadamente, donde la microfotografía A, B y E pertenecen a la formulación blanco sin sílice a 125 °F y 300 °F y con sílice a 300 °F, respectivamente. Las imágenes C y D pertenecen a las formulaciones con emulsión polimérica sin sílice a 125 y 300 °F. Mientras que las imágenes, F y G representan lechadas con sílice a 125 y 300 °F. En estas nuevas microfotografías se observan con mejor definición las estructuras discutidas anteriormente.



**Figura 15.** Microfotografías comparativas para las formulaciones cementantes con y sin sílice a 125 y 300 °F para la emulsión polimérica y el blanco. **A)** Blanco sin sílice a 125 °F tomada a 12000X. **B)** Blanco sin sílice a 300 °F tomada a 12000X. **C)** Con emulsión polimérica sin sílice a 125 °F tomada a 12000X. **D)** Con emulsión polimérica sin sílice a 300 °F tomada a 12000X. **E)** Blanco con sílice a 300 °F tomada a 12000X. **F)** Con emulsión polimérica con sílice a 125 °F tomada a 13000X. **G)** Con emulsión polimérica con sílice a 300 °F tomada a 12000X.

#### 4Conclusiones

Por espectroscopia infrarroja se confirmó la presencia de compuestos anhidros y productos de hidratación del cemento, en las formulaciones con presencia del polímero.

Por difracción de rayos X, se confirmó la variación de hidratación del cemento por presencia del polímero, ya que



se evidenció cómo la alita y belita disminuyen su interacción con el agua cuando el polímero está en el medio.

Por microscopia electrónica de barrido, se confirmó la presencia de morfologías con agregados irregulares, amorfos y heterogéneos, además de la presencia de gel CSH en todas las muestras indicativo de su formación independientemente de la adición de polímero.

Por microscopia electrónica de barrido, se confirmó la presencia del polímero como un gránulo de forma circular el cual se distribuía por toda la superficie de cemento uniformemente.

La emulsión polimérica afecta el proceso de hidratación del cemento tanto a 125 °F como a 300 °F, mostrando que a mayor temperatura 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 puede funcionar como aditivo impermeabilizante, ya que genera una matriz impermeable al agua, con un buen sellado de poros sobre toda la matriz de cemento.

La presencia o ausencia de sílice en la formulación de lechadas con emulsión polimérica no generó cambios significativos en las estructuras formadas de las lechadas, ya que es un aditivo únicamente utilizado para que a elevadas temperaturas se mantenga la integridad del cemento fraguado.

## Referencias

Blanco MT, Puertas F, Vázquez T, 1992, Técnicas y métodos más adecuados para la identificación de cemento aluminoso y de cemento de base Portland en hormigones, *Materiales de construcción*, Vol 42, N° 228, pp 51-64.

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.

Flores A, Barceló F, Bucio L, Arenas J, Ruvalca J, 2016, Análisis químico elemental y de fases por medio de PIXE, DSC, TGA y DRX en MTA Ángelus® y un cemento Portland blanco, *Revista Odontológica Mexicana*, Vol 20, N° 3, pp 187-192.

Galindo C, 2006, *Retrogresión térmica en los cementos petroleros (Tesis de Pregrado)*, Universidad Central de Venezuela, Caracas-Venezuela.

Gaspar-Tebar D, Sagrera-Moreno J, 1981, Influencia de la adición de escoria a un cemento Portland. Estudio por DRX del sistema cemento 3/escoria-agua potable filtrada, *Materiales de construcción*, N° 183, pp 33-44.

Giraldo M, Tobón J, 2006, Evolución mineralógica del cemento portland durante el proceso de hidratación, *Dyna*, Vol 73, N° 148, pp 69-81.

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.

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*, 2<sup>nd</sup> 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.

Meleán R, Pereira F, Mas M, 2020, Evaluación de la influencia de la temperatura en lechadas cementantes aditivadas con una emulsión polimérica, *Revista Ciencias e Ingeniería*, Vol 41, N° 1, pp. 81-90.

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.

Piqué TM, Vázquez A, 2012, Uso de espectroscopia infrarroja con transformada de fourier (FTIR) en el estudio de la hidratación del cemento, *Concreto y Cemento. Investigación y Desarrollo*, Vol 3, N° 2, pp 62-71.

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.

Santillán LR, Villagrán YA, Alderte NM, Zega CJ, De Belie N, 2016, Cuantificación mineralógica de cementos mediante análisis Rietveld de DRX. Análisis cruzado de difractogramas experimentales y programas de

refinamiento, Asociación Argentina de Tecnología del Hormigón, VII Congreso Internacional – 21° Reunión Técnica de la AATH, pp 529-536.

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.

Trezza MA, Crozes AE, Scian AN, 2012, Cenizas de carbón sedimentadas: su efecto puzolánico en clinker Portland. Revista Materia, Vol 17, N° 3, pp 1045-1054.

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:** 15 de agosto de 2019

**Aceptado:** 05 de enero de 2020

**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@gmail.com.