

DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN ÓPTIMA DE ADITIVOS POLIMÉRICOS PARA LA FORMULACIÓN DE LECHADAS CEMENTANTES

Ramses Meleán*, Fedymar Pereira, Manuel Mas

Instituto de Tecnología Venezolana para el Petróleo, Los Teques 1070, Venezuela. Correo electrónico: ramsesmeleán@gmail.com

Recibido: Abril de 2019; Aceptado: Junio 2019

RESUMEN

La presente investigación buscó determinar la concentración óptima de dos aditivos poliméricos con propiedades antimigratorias en lechadas cementantes, uno soluble en agua y otro un copolímero tipo emulsión aceite en agua (polímero tipo látex) que posee como agente estabilizante un tensoactivo, utilizados en la perforación de pozos en la industria petrolera. La determinación óptima de la concentración se realizó por medio de la adición del polímero a una lechada cementante base. La evaluación se realizó por medio de tres concentraciones, una mínima, una media y una máxima (esta última representa la concentración utilizada comercialmente), para determinar el efecto y posibles mecanismos de acción de estos polímeros en la hidratación del cemento, y por ende, en sus propiedades físicas y mecánicas como son resistencia a la compresión, permeabilidad, control de filtrado, migración de gas entre otras. Tomando como concentración ideal aquella que cumpliera con la mayor cantidad de parámetros óptimos en una lechada para cementación de pozos aplicable en campo, encontrándose que la concentración óptima para el POL.1 fue del 1% y de la emulsión polimérica de 2,5 galon/saco de cemento (gal/sx), estas concentraciones dependerán del tipo de polímero, materia activa y condiciones experimentales a las que son sometidos.

Palabras claves: Polímero, copolímero, emulsión polimérica, cemento petrolero.

ABSTRACT

The present investigation sought to determine the optimal concentration of two polymeric additives with anti-migration properties in cement slurries, one soluble in water and another an oil-in-water emulsion type copolymer (latex polymer) that has a surfactant as a stabilizing agent, used in drilling operation in the oil industry. The optimal determination of the concentration was made by means of the addition of the polymer to a base cement slurry. The evaluation was carried out by means of three concentrations, a minimum, a medium and a maximum (the latter represents the concentration used commercially), for determine the effect and possible mechanisms of action of these polymers in cement hydration, and therefore, in their physical and mechanical properties such compressive strength, permeability, fluid loss, gas migration among others. Taking as ideal concentration the one that would comply with the most optimal parameters in a grout for well cementation applicable in the field. It was found that the optimal concentration for the POL.1 was 1% and polymer emulsion 2,5 gallon/bag of cement (gal/sx), these concentrations will depend on the type of polymer, active material and experimental conditions to which they are subjected.

Key words: Polymer, copolymer, polymer emulsion, oil cement.

INTRODUCCIÓN

Las tareas principales de la cementación de un pozo petrolero son para mantener el revestidor en su lugar, para evitar la corrosión por agua de formación, y, sobre todo, para evitar el flujo de fluidos en el exterior del revestidor. La migración de gas en lechadas de cemento, se refiere a todas las rutas posibles para la entrada de gas al anular y su propagación alrededor del cemento, se produce cuando la presión hidrostática entre el anular y la formación es insuficiente para restringir el paso de gas [1-3].

Las lechadas cementantes han sido formuladas con diferentes aditivos sólidos o líquidos, 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 [4]. Los polímeros se encuentran entre este tipo de aditivos. Las dispersiones de polímeros se han utilizado para modificar los materiales compuestos de cemento *Portland* durante muchos años, éstos 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 potenciadores de la viscosidad” (*Viscosity-enhancing admixtures* “VEAs”) [5–7].

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 la sal y una menor sensibilidad al curado. Éstos pueden ser directamente solubles en agua o venir como una emulsión de aceite en agua [5–7]. Según sus características cada uno tienen su mecanismo de acción, *Mailvaganam* [8] clasificó los aditivos poliméricos identificados como anti-lavado y de ayuda de bombeo en cinco clases de acuerdo a sus acciones físicas. Estas clasificaciones son los siguientes:

- Clase A: polímeros orgánicos sintéticos y naturales solubles en agua que aumentan la viscosidad de la mezcla en agua. Materiales de un tipo clase A incluyen éteres de celulosa, óxidos de polietileno, poliacrilamida, alcohol de polivinilo, etc.
- Clase B: floculantes orgánicos solubles en agua que son adsorbidos sobre los granos de cemento y aumentan la viscosidad debido a una mayor atracción entre las partículas. Los materiales de clase B incluyen copolímeros de estireno con grupos carboxílicos, polielectrólitos sintéticos y gomas naturales.
- Clase C: emulsiones de diversos materiales orgánicos que mejoran la atracción entre partículas y suministran partículas superfinales adicionales en la pasta de cemento. Entre los materiales que pertenecen a la clase C están las emulsiones acrílicas y dispersiones acuosas de arcilla.
- Clase D: materiales inorgánicos hinchables en agua de gran superficie que aumenta la capacidad de retención de agua de la pasta, como bentonitas, humo de sílice y asbesto molido.
- Clase E: 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 [8].

Kawai [9] clasificó los polímeros solubles en agua como polímeros naturales, semi-sintéticos y sintéticos.

- Los polímeros naturales incluyen almidones, goma guar, goma de semilla de algarroba, alginatos, agar, goma arábiga, goma welan, goma xantano, goma rhamsan, 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 [9].

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 secado, 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, esteres 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, parte importante de los autores están de acuerdo en que en todos los casos ocurre una disminución de la porosidad y permeabilidad del cemento [5–7, 10–21].

La determinación del efecto de un aditivo sobre las propiedades de la lechada de cemento y sus propiedades posteriores están establecidas internacionalmente por el Instituto Americano de Petróleo (API, por sus siglas en idioma inglés) y la Organización Internacional de Estandarización (ISO) [22–28].

Esta investigación se centra en determinar el tipo de mecanismo de acción de dos tipos de polímeros, uno soluble en aceite y otro soluble en agua con la finalidad de determinar su efecto en las propiedades físicas y mecánicas del cemento en particular sus propiedades antimigratorias y con ello la concentración óptima de aplicación de los mismos, para así garantizar la integridad del aislamiento zonal del pozo petrolero.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales y condiciones experimentales. En la Tabla 1 se muestran las especificaciones de los reactivos utilizados en el estudio.

Tabla 1. Especificaciones de los aditivos.

Muestra	Estado físico	Gravedad específica	Compuesto activo	Casa Comercial
Emulsión polimérica	Líquido blanco	1,06	Copolímero de VA/VeOVA (Emulsión de aceite en agua)	Clariant S.A
POL.1	Sólido blanco	1,41	Polímero sulfonado “AMPS”, polímero soluble en agua	CPVEN
Sílice	Sólido beige	2,63	Oxido de silicio	CPVEN
Dispersante	Sólido marrón	1,58	Lignosulfonato de sodio	CPVEN
Cemento, clase H. “Lote 178”	Sólido gris	3,07	C ₃ S C ₂ S C ₃ A C ₄ AF CaSO ₄	53% 22% 5% 14% 6% CPVEN

Metodología desarrollada. Para determinar la concentración óptima de los aditivos poliméricos para la formulación de lechadas cementantes se utilizaron las lechadas bases mostradas en la Tabla 2.

Las lechadas mencionadas en la Tabla 2 fueron sometidas a 250°F de temperatura y 3.000 psi de presión por un tiempo de curado de 24 horas, y se prepararon de la siguiente manera: los aditivos sólidos (sílice, dispersante y POL.1) se agregaron al cemento clase H, luego de ello se añadió la mezcla seca en la mezcladora, la cual contenía la cantidad de agua y el aditivo líquido a utilizar (emulsión polimérica), esta adición duró aproximadamente 15 seg en una mezcladora API (modo automático) a 2.000 r.p.m.. Luego para garantizar la homogeneidad de la mezcla de manera automática se pasó de 2.000 a 12.000 r.p.m. por 45 segundos de mezclado. Las propiedades físicas evaluadas fueron densidad, reología, resistencia a la compresión destructiva y no destructiva, permeabilidad al agua, estabilidad y sedimentación, control de filtrado, tiempo de bombeabilidad, fuerza de gel estático y migración de gas.

Tabla 2. Lechadas formuladas con aditivos poliméricos.

Lechada	Componentes
1	Cemento H + Sílice (40%) + Agua
2	Cemento H + Sílice (40%) + Agua + Emulsión polimérica (0,5 gal/sx)
3	Cemento H + Sílice (40%) + Agua + Emulsión polimérica (1,5 gal/sx)
4	Cemento H + Sílice (40%) + Agua + Emulsión polimérica (1,5 gal/sx) + Dispersante (1,0%)
5	Cemento H + Sílice (40%) + Agua + Emulsión polimérica (2,5 gal/sx)
6	Cemento H + Sílice (40%) + Agua + Emulsión polimérica (2,5 gal/sx) + Dispersante (1,5%)
7	Cemento H + Sílice (40%) + Agua + POL. 1 (0,2%)
8	Cemento H + Sílice (40%) + Agua + POL. 1 (1,0%)
9	Cemento H + Sílice (40%) + Agua + POL. 1 (1,0%) + Dispersante (1,0%)
10	Cemento H + Sílice (40%) + Agua + POL. 1 (1,5%) + Dispersante (1,5%)

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

Determinación de la concentración óptima de aditivos antimigratorios en la formulación de lechadas cementantes por medio de sus propiedades físicas. Los resultados muestran las características reológicas del barido de concentración de los polímeros, según su formulación comercial estándar.

La reología de las siete lechadas en estudio se realizó a través del viscosímetro rotacional, utilizando como método reológico el modelo de plástico de *Bingham*, que es el comúnmente utilizado para lechadas de cemento en las operaciones de construcción de pozo [22, 24]. Los datos obtenidos se muestran en la Tabla 3.

Los resultados para las lechadas con emulsión polimérica muestran un incremento en la viscosidad plástica por corte y punto cedente de la mezcla a medida que aumenta la concentración de polímero, que sin el dispersante la lechada resultante es tan viscosa que no puede ser bombeada al anular; este incremento se debe a la interacción de cadenas del polímero con las partículas del cemento en la lechada, lo que genera una mezcla altamente viscosa cuando la concentración del polímero en emulsión es de 2,5 gal/sx y del soluble en agua de 1 y 2%. En las operaciones de campo se trabaja con un rango de viscosidad plástica entre 100 y 250 cP aproximadamente, y un punto cedente en un intervalo operacional que va desde 20 a 70 Lbf/100 pie² de acuerdo a la

composición de la lechada. Los resultados obtenidos para el control de filtrado de las lechadas mencionadas en la Tabla 2 son los siguientes (ver Tabla 4).

Tabla 3. Reología de las lechadas.

Lechada	Concentración		Modelo plástico de Bingham			Gel 10 seg (± 1)	Gel 10 min (± 1)
	Polímero	Dispers. (%)	Viscosidad plástica (cP) (± 1)	Punto Cedente (Lbf/100pie ²) (± 1)	R ² (± 0,1)		
Blanco	0,0	0,0	134	29	—	—	—
Emulsión polimérica	0,5 gal/sx	0,0	196	37	0,91	15	72
	1,5 gal/sx	1,0	208	25	0,99	45	75
	2,5 gal/sx	1,5	286	74	0,86	80	190
POL.1	0,2 %	0,0	67	12	0,97	10	35
	1,0 %	0,0	305	69	0,78	18	30
	2,0 %	1,5	287	97	0,64	10	15

En la Tabla 4, se observa que la lechada blanco presentó una deshidratación de la lechada de cemento. Se evidenció que los aditivos generan una retención de agua en la mezcla, minimizando su pérdida, ya sea a través de una mejor hidratación del cemento, o por retención del agua por la cadena del polímero. A medida que se incrementó la concentración de la emulsión polimérica en las lechadas cementantes se observó que, el polímero muestra una mayor retención de agua de la mezcla, lo que puede ser causado por una mejor hidratación del cemento. Posteriormente, se obtuvo que la concentración de 2,5 gal/sx fue la mezcla que se ajustó a los requerimientos de campo, los cuales oscilan entre 30 y 50 mL/30 min para la cementación en revestidores intermedios y de producción [22, 24, 25] (ver Tabla 4). El polímero base de la emulsión es un polímero de vinil acetato-versálico vinil éster el cual es soluble en aceite y no es dispersable en agua, al romperse la emulsión el polímero no es estable en el agua, por lo que puede adherirse al cemento para disminuir su interacción con el agua.

Los estudios de *Silva et al.* [16, 29, 30], *Mansur et al.* [31] y *Kim et al.* [32] muestran que el acetato de vinilo se hidroliza en alcohol vinílico y acetato en medio básico, el grupo OH del alcohol vinílico puede adsorberse sobre el cemento generando una membrana semipermeable que afecta su hidratación; así mismo el poli(alcohol vinílico) mejora la adherencia del cemento a otras superficies [16, 30–33].

Tabla 4. Control de filtrado de las lechadas.

Lechada	Concentración		Volumen recolectado (mL) (± 0,01)	Tiempo (min) (± 0,01)	Filtrado (mL/30 min) (± 1)
	Polímero	Dispers. (%)			
Blanco	0,0	0,0	Deshidratación	0,00	224
Emulsión polimérica	0,5 gal/sx	0,0	13,50	0,31	258
	1,5 gal/sx	1,0	32,70	9,17	119
	2,5 gal/sx	1,5	12,55	30,00	25
POL.1	0,2 %	0,0	37,00	0,45	665
	1,0 %	0,0	17,15	30,00	34
	2,0 %	1,5	33,20	18,00	87

Silva et al. [15, 16, 29, 30] en los años 2001, 2002 y 2005 estudiaron el efecto del polietileno-co-vinilacetato o EVA en la hidratación de un C₃S puro utilizando espectroscopía infrarroja por transformada de *Fourier* y microscopía de transmisión de rayos X suave en sistemas altamente diluidos. Las partículas EVA son fácilmente reconocibles por su forma esférica y semitransparencia para rayos X suave. También encontró evidencias de la interacción química entre los aniones acetatos liberados por hidrólisis alcalina de EVA con iones Ca²⁺ en el agua de los poros de las pastas de cemento. Los productos de esta interacción son el acetato de calcio y alcohol polivinílico. El acetato de calcio es una sal orgánica con elevada higroscopidad, y el alcohol polivinílico es soluble en agua. Estos dos factores pueden alterar el funcionamiento de morteros y hormigones modificados con EVA cuando están saturados por el agua, ya que cambian la relación el Ca/Si del CSH y reduciendo la cantidad de hidróxido de calcio [15, 16, 29, 30].

Seguidamente se observó que las partículas poliméricas se adsorben sobre la superficie de hidratación de los granos de C₃S, 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 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 C₃S la cual obstaculiza su dilución, así el crecimiento de los cristales después de unas horas de hidratación, acelerando el proceso de precipitación generando un sellado de las paredes de los poros. La espectroscopía infrarroja por transformada de *Fourier* apoyó las conclusiones que una fase altamente soluble se forma como resultado de interacciones químicas EVA-hidratación C₃S, indicando que el EVA retarda completamente las reacciones de hidratación del cemento [15, 16, 29, 30].

Su et al. [14] estudiaron la evolución de la microestructura de pastas de cemento modificadas con polímeros estireno-acrilato (50% estireno y 50% acrilato de butilo) 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 forma 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 [14].

Sheaker et al. [33] junto a *Yang et al.* [34] 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 porosa, 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 es 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 [33, 34].

Gomes et al. [17, 18] estudiaron la influencia del copolímero de acetato de vinilo-versálico éster de vinilo en polvo en la microestructura de la pasta de cemento a través del uso de diferentes técnicas tales con FTIR, TGA y MEB en siete formulaciones de lechadas de cemento *Portland*, 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 resultaron mostraron una interacción entre los grupos acetatos provenientes de la hidrólisis de los ésteres y su interacción con 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 [17, 18].

Chandra [35] propone 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 por coalescencia forman una película [35].

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 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, 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.

Es de indicar que el uso del dispersante afecta las propiedades de la mezcla polímero cemento, posiblemente debido a un proceso antagonista con el polímero. El dispersante es un producto químico que reduce la viscosidad de las lechadas de cemento y son añadidos para mejorar las propiedades de flujo de las lechadas. Ayudan a obtener regímenes turbulentos con caudales bajos de bombeo y reducen la fricción entre granos y entre estos y las paredes. Las lechadas de cemento adecuadamente dispersadas exhiben un mejoramiento del control de pérdida de fluido, dispersan el fluido de manera más eficiente, y pueden mezclarse y bombearse con éxito con densidades más altas.

La adición del dispersante se realizó debido al aumento de la viscosidad de la lechada de cemento con la adición de los polímeros. En el caso de la emulsión, el incremento de viscosidad está influenciado por la presencia de las gotas de la emulsión, que se comportan como sólidos, y a la interacción del polímero con el cemento y su interacción entre las cadenas de polímero de su estructura hidrofóbica. La adición del dispersante, el cual actúa sobre las partículas de cemento, puede competir con el polímero y alterar las propiedades físicas y mecánicas del cemento.

En cuanto a la pérdida de filtrado para el POL.1 se observó que la concentración de 1% de polímero en la lechada fue la única que se ajustó al requerimiento operacional de lechadas antimigratorias. Esto puede deberse a que el polímero adsorbe un exceso de agua que libera en forma retardada o que a esta concentración las interacciones polímero–cemento son óptimas para recubrir las partículas existentes en la matriz, generando una membrana semipermeable que retarda la hidratación de las partículas pequeñas en favor de las más grandes, evitando así la formación de

flóculos irregulares durante el proceso de gelificación que generan una alta porosidad [36]. Mientras que en el caso del 2% la presencia del dispersante afectó la capacidad del polímero de interactuar eficientemente con el cemento (ver Tabla 4).

En las Tablas 5 y 6 se presentan los valores obtenidos para la densidad antes y después de fraguado del cemento mezclado con los dos aditivos antimigratorios; la densidad luego de fraguado se representa como estabilidad y sedimentación. La densidad antes del fraguado es un valor importante, ya que permite verificar la homogeneidad de las lechadas de cemento formuladas con un error aproximado del 20%, el cual se encuentra en el rango estimado para operaciones de campo, esto garantiza que la lechada de cemento sea homogénea a lo largo de toda la columna en el anular, evitando influjos y pérdidas de circulación por variaciones en la densidad y en la presión hidrostática [22, 24]. Como se observa en las Tablas 5 y 6 la densidad del cemento se mantiene antes y después de su fraguado.

Tabla 5. Densidad de las lechadas antes del fraguado.

Lechada	Concentración		Densidad (Lb/gal) ($\pm 0,1$)
	Polímero	Dispers. (%)	
Blanco	0,0	0,0	16,2
Emulsión polimérica	0,5 gal/sx	0,0	16,2
	1,5 gal/sx	1,0	16,2
	2,5 gal/sx	1,5	16,2
POL. 1	0,2 %	0,0	16,2
	1,0 %	0,0	16,2
	2,0 %	1,5	16,2

Tabla 6. Estabilidad y sedimentación de las lechadas luego de 24 horas de fraguado.

Lechada	Concentración		Densidad (Lb/gal)			Dif. T-F prom. (Lb/gal)	Densidad prom. (Lb/gal) ($\pm 0,1$)
	Polímero	Dispers. (%)	Tope	Medio	Fondo		
Blanco	0,0	0,0	16,2	16,2	16,3	0,1	16,2
Emulsión polimérica	0,5 gal/sx	0,0	16,2	16,2	16,3	0,1	16,2
	1,5 gal/sx	1,0	16,2	16,3	16,4	0,2	16,3
	2,5 gal/sx	1,5	16,2	16,4	16,4	0,2	16,3
POL. 1	0,2 %	0,0	16,2	16,3	16,3	0,1	16,3
	1,0 %	0,0	16,2	16,3	16,3	0,1	16,3
	2,0 %	1,5	16,3	16,3	16,3	0,0	16,3

Para considerar que se cuenta con una buena resistencia a la compresión destructiva, las lechadas deben soportar un requerimiento mínimo de 500 psi de presión a 24 horas de curado para ser utilizadas en campo [22, 24]. En todos los casos, las lechadas desarrollaron una resistencia a la compresión destructiva mayor a 500 psi (ver Tabla 7), observándose que a medida que se incrementa la concentración de la emulsión polimérica disminuye la resistencia a la compresión destructiva, así mismo la adición del dispersante indica un efecto antagónico a la del polímero que disminuye aun más la resistencia a la compresión, este efecto no se observó en el caso de las lechadas de cemento con el polímero POL.1, ya que al incrementar su concentración la resistencia aumentó, mejorando la resistencia a la compresión de la lechada, aunque cuando el POL.1 se encontró en presencia del dispersante disminuyó la resistencia, lo que indica un efecto antagónico con los polímeros evaluados [5, 6, 11–13, 17, 18, 37–39]. La diferencia entre las concentraciones estudiadas y su resultado en el cemento es debido a que el POL.1 es soluble en agua con una materia activa de 100%, mientras que el valor de materia activa o polímero en la emulsión fue bajo, por lo que se necesita mayor concentración del aditivo emulsionado que del polímero puro.

En las lecturas de resistencia a la compresión no destructiva a las 24 horas de fraguado [22, 24] se observó variaciones en los resultados según su composición (ver Tabla 8).

Tradicionalmente, los ensayos no destructivos por ultrasonido son aplicados al cemento fraguado para estimar su resistencia a la compresión, ya que el valor de la velocidad de propagación de la onda está estrechamente relacionada 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 la norma correspondiente [1]. 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 señaló anteriormente, la porosidad presente en 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.

En el caso del polímero tipo látex la adición del dispersante presentó una mejora para una relación de 1,5 gal/sx del aditivo y 1% del dispersante, con relación al primero solo. Sin embargo,

para mayor concentración del polímero una mayor concentración del dispersante no mejora esta propiedad (ver Tabla 8) [13].

Tabla 7. Resistencia a la compresión “destructiva” de las lechadas luego de 24 horas de fraguado.

Lechada	Concentración		Resistencia a la compresión (psi)
	Polímero	Dispers. (%)	
Blanco	0,0	0,0	2440 ± 63
Emulsión polimérica	0,5 gal/sx	0,0	2080 ± 83
	1,5 gal/sx	1,0	2003 ± 75
	2,5 gal/sx	1,5	1547 ± 34
POL. 1	0,2 %	0,0	2993 ± 65
	1,0 %	0,0	3846 ± 12
	2,0 %	1,5	3000 ± 43

Tabla 8. Resistencia a la compresión no destructiva de las lechadas luego de 24 horas de fraguado.

Lechada	Concentración		Resistencia a la compresión (psi)		
	Polímero	Dispers. (%)	8 horas (± 1)	12 horas (± 1)	24 horas (± 1)
Blanco	0,0	0,0	854	1741	3439
Emulsión polimérica	0,5 gal/sx	0,0	999	1264	1520
	1,5 gal/sx	0,0	688	777	832
	1,5 gal/sx	1,0	535	867	1044
	2,5 gal/sx	0,0	539	595	630
	2,5 gal/sx	1,5	292	466	550
	0,2 %	0,0	1448	1786	2982
POL. 1	1,0 %	0,0	942	1182	3644
	1,0 %	1,0	553	1817	3326
	2,0 %	1,5	1442	1767	2926

En el caso del POL.1 a medida que aumentó la concentración del aditivo la resistencia a la compresión no destructiva se mantiene entre los 3000 psi, teniendo una disminución de la propiedad al aplicar el dispersante, ya que el aditivo presenta una competencia con el polímero en la hidratación de cemento (ver Tabla 9) [40].

Por otra parte, los resultados de la evaluación de fuerza de gel estática de las lechadas de cemento se tabularon en la Tabla 9, en donde el desarrollo de la fuerza de gel estática para la emulsión polimérica y POL.1 se expresan en el tiempo que la mezcla tarda en desarrollar una fuerza de gel entre 0 – 100 Lbf/100 pie² y entre 100 – 500 Lbf/100 pie² [26].

Tabla 9. Fuerza de gel estático (SGS) de las lechadas durante el fraguado.

Lechada	Concentración		Tiempo (min)	
	Polímero	Dispers. (%)	0 – 100 (Lbf/100 pie ²) (± 0,3)	100 – 500 (Lbf/100 pie ²) (± 0,3)
Blanco	0,0	0,0	36,5	28,0
Emulsión polimérica	0,5 gal/sx	0,0	65,0	21,0
	1,5 gal/sx	1,0	210,0	15,0
	2,5 gal/sx	1,5	213,0	16,0
POL. 1	0,2 %	0,0	72,0	09,0
	1,0 %	0,0	95,0	06,0
	2,0 %	1,5	80,0	07,0

La Tabla 9 refleja los tiempos en donde la lechada pasa de un estado semilíquido a sólido o gel, periodo en el cual existe el riesgo de que pasen fluidos a través de la matriz de cemento, según el valor de la fuerza de gel estático desarrollado, debido a que el cemento en estado de gel se ve afectado por la fuerza hidrostática que se ejerce sobre la formación. La primera etapa de desarrollo de gel estático es conocida como “*Tiempo de cero gel*” y está representada por el lapso de tiempo que transcurre mientras la lechada se encuentra entre 0 y 100 Lbf/100 pie², donde aún la lechada se encuentra en estado líquido [1, 24, 26]. La segunda etapa es conocida como “*Tiempo de transición*”, el cual comprende el intervalo de tiempo desde que la lechada comienza a pasar de un estado líquido hasta que el cemento desarrolla un valor mínimo de fuerza de gel, es decir, el tiempo que tarda de pasar de 100 Lbf/100 pie² a 500 Lbf/100 pie² [1, 24, 26].

La Tabla 9 muestra que para la emulsión polimérica, a medida que aumenta la concentración de polímero, el tiempo de cero gel se va incrementando hasta llegar a 2,5 gal/sx y 1,5% de dispersante, en donde el tiempo se mantiene igual al de 1 gal/sx con 1% de dispersante. Esto se debe a que la aplicación del dispersante en esta formulación influye negativamente en el tiempo de cero gel, ya que compite con el polímero afectando la hidratación del cemento.

Así mismo, el incremento del tiempo de cero gel se debe a que el polímero y el dispersante compiten entre sí, para interactuar con el cemento, lo que evita que este se hidrate rápidamente para alcanzar el tiempo de transición óptimo.

Por su parte, las lechadas con el polímero POL. 1 presentaron menores lapsos de tiempo en la etapa de tiempo de cero gel, al igual que en el tiempo de transición o desarrollo de gel, en comparación con la emulsión polimérica, indicando que el polímero POL.1 no afecta negativamente la hidratación del grano de cemento de la misma manera que el látex, favoreciendo su rápida hidratación y la generación de gel CSH, pasando de un estado semilíquido a sólido con menor tiempo que la emulsión polimérica, lo que evitaría el paso de fluidos por la matriz cementante.

Seguidamente, la propiedad de permeabilidad al agua de las lechadas en estudio mostraron los resultados presentados en la Tabla 10.

Tabla 10. Permeabilidad al agua de las lechadas luego de 24 horas de fraguado.

Lechada	Concentración		Permeabilidad (mD) ($\pm 0,01$)
	Polímero	Dispers. (%)	
Blanco	0,0	0,0	0,51
	0,5 gal/sx	0,0	0,00
	1,5 gal/sx	0,0	0,00
	1,5 gal/sx	1,0	0,02
	2,5 gal/sx	0,0	0,00
	2,5 gal/sx	1,5	0,01
Emulsión polimérica	0,2 %	0,0	0,01
	1,0 %	0,0	0,01
	2,0 %	1,5	0,04
POL. 1	0,2 %	0,0	0,01
	1,0 %	0,0	0,01
	2,0 %	1,5	0,04

Al comparar las lechadas aditivadas con la lechada blanco, se puede observar que estas disminuyen la permeabilidad del cemento mejorando dicha propiedad y favoreciendo su aplicabilidad [22, 24]. Con respecto a la emulsión polimérica, a medida que aumentaba la concentración de aditivo la permeabilidad disminuía, esto puede deberse a la interacción entre las partículas impermeabilizantes que posee el polímero en los espacios porosos del cemento, que generan a su vez una matriz menos porosa que impide el paso del agua (ver Tabla 10).

Por su parte, para las lechadas aditivadas con el polímero POL.1, se tiene que a medida que incrementaba la concentración del polímero la permeabilidad aumentaba, este incremento de permeabilidad se puede atribuir a la participación del dispersante en la formulación, ya que este puede contrarrestar el efecto del polímero en la mezcla evitando su interacción con el cemento, lo que ocasiona un aumento en el tamaño de poro, provocando el paso del agua e incrementando la permeabilidad de la matriz. Sin embargo, las lechadas formuladas con POL.1 que no poseían dispersante presentaron una permeabilidad menor, lo que indica que la interacción polímero-cemento favorece la hidratación del cemento, generando el gel CSH homogéneo que disminuye la porosidad de la matriz y por ende su permeabilidad al agua (ver Tabla 10).

Por último, se evaluó la propiedad de migración de fluidos a través de la matriz cementante antes de fraguar, con el equipo de simulación de caída de presión, es importante recalcar que las formulaciones seleccionadas para esta prueba fueron las lechadas que demostraron el mejor

desempeño en las propiedades mecánicas como control de filtrado y fuerza de gel estático, ya que las formulaciones que no cumplieron con estas propiedades no cumplen con los parámetros necesarios para someterse a esta prueba. Es necesario acotar que cuando una lechada cementante posee la propiedad física de controlar filtrado y fuerza de gel estático no son necesariamente antimigratorias, por lo que esta prueba es importante para la selección de este tipo de lechadas [26].

Las concentraciones elegidas para la prueba fueron 2,5 gal/sx para la emulsión polimérica y 1% para el polímero POL.1 de antimigratorio. Para la realización de las pruebas se tomaron las siguientes condiciones experimentales: temperatura de 180°F, en vez de 250°F como en todas las pruebas anteriores por limitaciones del equipo utilizado.

En las Figuras 1 y 2 se muestran las gráficas experimentales obtenidas por la prueba de migración de gas para cada aditivo antimigratorio a las concentraciones ya mencionadas, es importante señalar que cada gráfica se reportó en intervalos de 30 min.

La Figura 1 representa el gráfico obtenido en la prueba de migración de fluidos para la lechada con una concentración de emulsión polimérica de 2,5 gal/sx. En esta prueba se observó el momento en que ocurre la igualación de las presiones (elipse amarillo), entre la presión de formación (línea negra) y la presión hidrostática (línea roja), este momento representa el punto potencial de invasión de gas. Seguidamente, se igualaron las presiones a las 3 horas y 30 minutos, momento en el cual, la lechada se encuentra en la etapa de transición de líquido a sólido, según la prueba de SGS (ver Tabla 10), de manera que se inyectó nitrógeno a una presión de 300 psi en la parte inferior de la celda para simular el influjo de gas hacia la lechada y se mantuvo por un tiempo prudencial para conocer la capacidad antimigratoria de la lechada.

La línea azul en la gráfica del FMA representa la recolección de filtrado, el cual generalmente coincide con el que se realiza en el filtro prensa. Se observa en la gráfica cómo la lechada fue perdiendo filtrado a través del tiempo. Posterior a la inyección de nitrógeno, se observó la migración de gas a las 3 horas y 40 minutos, el cual es representado por la línea de color verde, no cumpliendo así con el criterio de evaluación, ya que la lechada debió soportar 4 horas, tiempo en el que alcanza las 1.200 Lbf/100 pie² según la evaluación del SGS (punto donde comienza a adquirir la resistencia a la compresión). Por lo que, la lechada formulada aunque presentó un control de filtrado estable y la fuerza de gel estático estuvo dentro de lo esperado, no fue antimigratoria (ya que presentó migración de gas), esto se puede atribuir a que la calidad de los geles en el tiempo de cero gel fueron muy suaves debido a la competencia antagónica entre el dispersante y el polímero, por lo que no puede ejercer su capacidad de superplastificante (llenar con polímero los poros del cemento) a través de la matriz no fraguada.

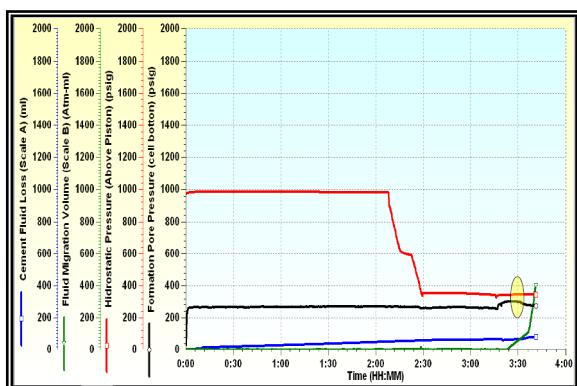


Figura 1. Comportamiento antimigratorio para la lechada con una concentración de emulsión polimérica de 2,5 gal/sx.

La Figura 2 representa la prueba de migración de gas realizada para la lechada con el polímero POL.1, con una concentración de 1%, en la cual se observa una disminución de la presión hidrostática (línea roja) cuando la lechada comienza su tiempo de transición (elipse amarillo), en este caso a 1 hora y 45 minutos según la evaluación del SGS (ver Tabla 10). Se observó a lo largo de la prueba que la lechada formulada no perdió filtrado (línea azul) y se mantuvo estable, de esta manera la lechada aditivada con POL.1 no presentó migración de gas (línea verde), concluyendo la prueba a las 2 horas cuando alcanzó las 1.200 Lbf/100 pie², momento en el cual comienza a adquirir resistencia a la compresión. El POL.1, posee un mecanismo diferente en la hidratación del cemento al que presentó la lechada con emulsión polimérica, lo que permite su hidratación y evita el paso de fluidos a través de la matriz de cemento obteniendo una lechada antimigratoria.

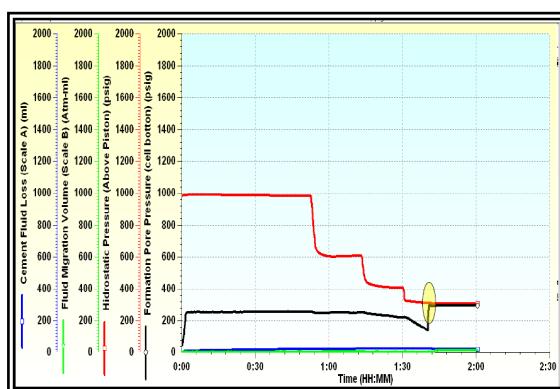


Figura 2. Comportamiento antimigratorio para la lechada con una concentración de POL.1 de 1%

El mecanismo propuesto para POL.1 favorece la hidratación del cemento, permitiéndole formar un gel CSH homogéneo, debido a que el polímero por ser soluble en agua es capaz de absorber el agua de la formulación y liberarla de forma homogénea a lo largo del tiempo de

hidratación del cemento, así mismo la interacción de los puentes de hidrógeno del grupo amida del POL.1 con las cargas negativas del cemento generaron una suspensión más homogénea y menos porosa durante la gelificación y fraguado del cemento.

Con la finalidad de obtener las concentraciones óptimas para ensayos posteriores se compararon todas las propiedades físicas y mecánicas evaluadas. Se estableció que para la emulsión polimérica la concentración óptima para ensayos posteriores fue de 2,5 gal/sx de aditivo con dispersante, ya que fue la que presentó un mejor control en la pérdida de filtrado, además de mostrar una resistencia a la compresión destructiva y no destructiva aceptable, una estabilidad y sedimentación dentro de los parámetros establecidos, así como una buena permeabilidad al agua, seguidamente mantuvo una fuerza de gel estático dentro los parámetros aceptables para su aplicación en campo. No obstante, la lechada formulada con emulsión polimérica de 2,5 gal/sx presentó excelentes propiedades físicas mas no mostró capacidad antimigratoria.

Los resultados obtenidos en las propiedades físicas para las lechadas formuladas con POL. 1 presentaron los mejores resultados en las pruebas de control de filtrado, estabilidad y sedimentación, resistencia a la compresión destructiva y no destructiva, permeabilidad y fuerza de gel estático. Adicionalmente, la lechada que contenía una concentración de 1% con dispersante fue la que presentó capacidad antimigratoria, siendo esta la concentración óptima para este aditivo.

CONCLUSIONES

La concentración óptima para utilizar la emulsión polimérica fue de 2,5 gal/sx y 1,5% de dispersante, ya que cumple con las propiedades físicas como control de filtrado, densidad, estabilidad y sedimentación, resistencia a la compresión destructiva y no destructiva, permeabilidad al agua y fuerza de gel estático.

La formulación 2,5 gal/sx de emulsión polimérica y con 1,5 % de dispersante no mostró capacidad antimigratoria.

Las formulaciones con emulsión polimérica y dispersante pueden afectar las reacciones de hidratación del cemento debido a efectos antagónicos entre los sustratos.

La concentración óptima para utilizar el POL.1 fue de 1%, ya que cumple con las propiedades físicas como reología, control de filtrado, densidad, estabilidad y sedimentación, resistencia a la compresión destructiva y no destructiva, permeabilidad al agua, fuerza de gel estático y migración de fluidos, sin afectar negativamente la hidratación del cemento.

La formulación de emulsión polimérica a 2,5 gal/sx, muestra un mayor tiempo de gelificación, lo que se traduce en una menor velocidad de hidratación del cemento.

Agradecimientos. Este trabajo fue apoyado por el equipo de cementación de pozos a través del proyecto de Asistencia técnica especializada de la *Gerencia de Construcción de Pozos de PDVSA–Intevep*.

BIBLIOGRAFÍA

1. Nelson E. y Guillot D. *Well Cementing*. Texas–Estados Unidos. Editorial Schlumberger. 2006.
2. Taylor H. *Cement Chemistry*. Londres–Inglaterra. Academic Press Limited. 1990.
3. Bolívar R, Centeno M, Ciccola V y Rodríguez W. Fuentes de fallas en la tecnología de cementos de pozos. Visión tecnológica PDVSA Intevep. 2003; 10 (2): 169–190.
4. Mas M, Bastos V, Colina A y Corona O. Aditivos poliméricos como mejoradores de las propiedades de las lechadas de cemento, Informe Confidencial: SEA–0087. Los Teques–Venezuela. Editorial PDVSA–Intevep. 2008.
5. Ohama Y. *Polymer-based admixtures*. *Cement and Concrete Composites*. 1998; 20 (2–3): 189–212.
6. Chandra S, Ohama Y “*Polymer in Concrete*”. Boca Raton–Estados Unidos. CRC Press, 2000.
7. Ohama Y. *Handhook of Polymer–Modified Concrete and Mortars. Properties and Process Technology*. New Jersey–Estados Unidos. Editorial Noyes Publications. 1995.
8. Mailvaganam N. *Miscellaneous admixtures*. Chapter 1. En Ramachandran V.S. *Concrete Admixtures Handbook*. 2nd edition. 994–995. Park Ridge, NJ. Editorial Noyes Publications. 1995.
9. Kawai T. Non-dispersible underwater concrete using polymers. International Congress on Polymers in Concrete. Brighton–UK. Chapter 11. 1987.
10. Chandra S, Flodin P “*Interacción de polymer and organic admixtures of Portland cement hydration*”, *Cement and Concret Research*. 1990; 17: 875–890.
11. Su Z, Bijen J.M.J.M. y Larbi J.A. Influence of polymer modification on the hydration of portland cement. *Cement and Concret Research*. 1991; 21 (4): 535–544.
12. Su Z, Bijen J.M.J.M. y Larbi J.A. The influence of polymer modification on the adhesion of cement pastes to aggregates. *Cement and Concret Research*. 1991; 21 (5): 727–736.
13. Su Z, Bijen J.M.J.M. y Larbi J.A. The interface between polymer–modified cement paste and aggregates. *Cement and Concret Research*. 1991; 21 (6): 983–990.
14. Su Z, Sujata K, Bijen J.M.J.M., Jennings H.M. y Fraaij A.L.A. Evolution of the microstructure in styrene acrylate polymer–modified cement pastes at the early stage of cement hydration. *Advanced Cement Based Materials*. 1996; 3 (3–4): 87–93.
15. Silva D.A., Vanderley J, Ribeiro J.L.D. y Roman H.R. Pore size distribution of hydrated cement pastes modified with polymer. *Cement and Concrete Research*. 2001; 31 (8): 1177–1184.
16. Silva DA, Monteiro PJM “*Hydration evolution of C3S–EVA composites analyzed by soft X-ray microscopy*”, *Cement and Concrete Research*. 2005; 35: 351–357.
17. Gomes C. y Ferreira O “*Analyses of microstructural properties of VA/VeOVA copolymer modified cement pastes*”, *Polímeros: Ciencia e Tecnología*, 15(3), 193 (2005).
18. Gomes C., Fernandez M. y Ferreira O. Influence of vinyl acetate versatic vinyl ester copolymer on the microstructural characteristic of cement paste. *Material Research*. 2005; 8 (1): 51–56.
19. Rodríguez W. y Soto J. Evaluación de aditivos para mezclas de cemento látex, Informe Confidencial: INT–02271. Los Teques–Venezuela. Editorial PDVSA–Intevep. 1990.
20. Rodríguez W. *Tecnología Emulsión Polimérica*, Informe Confidencial: INT–02826. Los Teques–Venezuela. Editorial PDVSA–Intevep. 1994.
21. Kuhlmann LA, Walters DG “*Polymer–modified hydraulic–cement mixtures*” Philadelphia, Estados Unidos. Editorial American Society for Testing and Materials, 1993.
22. Institute American Petroleum. Recommended Practice for Testing Well Cements. API 10B. Estados Unidos. Editorial American Petroleum Institute. 1997.
23. Institute American Petroleum. Specification for cements and materials for well cementing. API 10A. Estados Unidos. Editorial American Petroleum Institute. 2002.
24. International Organization for Standardization. Petroleum and natural gas industries– cement materials for well cementing, Part 2, ISO 10426–2. Estados Unidos. Editorial International Organization for Standardization. 2003; 1–170.
25. Carruyo J. An innovative methodology for well integrity success in fractured reservoirs and high water production – Motatan Field – Venezuela. VIII INGEPET. Lima–Perú. 2014.
26. International Organization for Standardization. Petroleum and natural gas industries. Cements and materials for well cementing, ISO 10426–6. Estados Unidos. Editorial International Organization for Standardization. 2008.

27. International Organization for Standardization. Petroleum and natural gas industries. Cements and materials for well cementing, ISO 10426-2. Estados Unidos. Editorial International Organization for Standardization. 2005.
28. FONDONORMA. Cemento y materiales para la cementación de pozos petroleros, Requisitos, Fondonorma 3866:2005. Venezuela. 2005.
29. Silva DA, Roman HR, Gleize PJP “Evidences of chemical interaction between EVA and hydrating Portland cement”, *Cement and Concrete Research*. 2002; 32: 1383–1390.
30. Silva DA, Monteiro PJM “The influence of polymer on the hydration of Portland cement phases analyzed by soft X-ray transmission microscopy”, *Cement and Concrete Research*.; 36: 1501 (2006).
31. Mansur AAP, Santos DB, Mansur HS “A microstructural approach to adherence mechanism of poly(vinyl alcohol) modified cement systems to ceramic tiles”, *Cement and Concrete Research*, 37, 270 (2007).
32. Kim JH, Robertson RE, Naaman AE “Structure and properties of poly(vinyl alcohol)-modified mortar and concrete”, *Cement and Concrete Research*. 1999; 29 (3): 407–415.
33. Shaker F.A., El-Dieb A.S. y Reda M.M. “Durability of styrene–butadiene latex modified concrete”, *Cement and Concrete Research*. 1997; 27 (5): 711–720.
34. Yang Z, Shi X, Creighton AT, Peterson MM “Effect of styrene–butadiene rubber latex on the chloride permeability and microstructure of Portland cement mortar”, *Construction and Building Materials*, 23, 2283 (2009).
35. Ohama Y. “Principle of latex modification and some typical properties of latex–modified mortars and concretes”, *ACI Materials Journal*. 1987; 84 (6): 511–518.
36. Lombois–Burger H, Colombet P, Halary JL, Van Damme H. “On the frictional contribution to the viscosity of cement and silica pastes in the presence of adsorbing and non adsorbing polymers”. *Cement and Concrete Research*, 38(11), 1306 (2008).
37. Bentz D. A Three–Dimensional Cement Hydration and Microstructure Program. I. Hydration Rate, Heat of Hydration, and Chemical Shrinkage. Maryland–Estados Unidos. Building and Fire Research Laboratory National Institute of Standards and Technology. 1995.
38. Bentur A, Berger RL, Kung JH, Milestone NB, Young JF “Structural properties of calcium silicate pastes: II, Effect of curing temperature”, *J. American Ceramic Society*, 62(7–8), 362(1979).
39. Thomas J, Rothstein D, Jennings H, Christensen B “Effect of hydration on the solubility behavior of Ca–, S–, Al–, and Si–bearing solid phases in Portland cement pastes”, *Cement and Concrete Research*, 33(12), 2037 (2003).
40. Mollah MYA, Wenhong Y, Schennach R, Cocke DL “A fourier transform infrared spectroscopic investigation of the early hydration of Portland cement and the influence of sodium lignosulfonate”, *Cement and Concrete Research*, 30(2), 267 (2000).