

CARACTERIZACIÓN Y COMPARACIÓN DE DOS ADITIVOS POLIMÉRICOS PARA SU APLICACIÓN EN POZOS PRODUCTORES DE HIDROCARBUROS

Ramses Meleán, Fedymar Pereira, Manuel Mas.

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

e-mail: ramsesmeleán@gmail.com

RESUMEN

En este estudio se compara el efecto que tienen dos polímeros de diferentes estructuras y solubilidad sobre las propiedades del cemento petrolero Portland clase H, utilizado en la cementación de pozos productores de hidrocarburos, a una temperatura de 300 °F y 3000 psi de presión. Se evalúa un polímero soluble en agua y otro tipo látex, siendo este último una emulsión polimérica de aceite en agua; ambos polímeros son utilizados como aditivos antimigratorios en el proceso de construcción de pozos en la industria petrolera. Las formulaciones fueron evaluadas para determinar la interacción de los polímeros con el cemento y su efecto en las propiedades mecánicas, como la resistencia a la compresión no destructiva y la permeabilidad al agua, a través de sus mecanismos de acción en la lechada de cemento. Los resultados mostraron que el polímero tipo látex afecta las propiedades del cemento produciendo una resistencia a la compresión no destructiva inferior a la 500 psi, sin embargo, permite formar una matriz impermeable al agua con o sin óxido de silicio. Por su parte, el polímero soluble en agua no mostró un efecto que altere la matriz del cemento y presenta una resistencia a la compresión superior a los 3000 psi y una matriz de baja permeabilidad con el óxido de sílice a las 24 horas de fraguado.

Palabras claves: Polímeros, tensoactivo, emulsión polimérica, cemento petrolero.

CHARACTERIZATION AND COMPARISON OF TWO POLYMER ADDITIVES FOR APPLICATION IN HYDROCARBON PRODUCTION WELLS

ABSTRACT

This study compares the effect of two polymers of different structures and solubility on properties of Portland cement class H used in the cementing of hydrocarbon producing wells at a temperature of 300 °F and 3000 psi pressure. Two were polymers evaluated, the first one soluble in water and the second one a polymer latex type emulsion of oil in water. Both polymers are used as anti-fluid migration additives in the well construction process in the oil industry. The formulations were evaluated to determine the interaction of the polymers with the cement and its effect on the mechanical properties, such as non-destructive compressive strength and water permeability, through its mechanisms of action in the cement slurry. The results showed that the latex-type polymer affects the properties of the cement producing a resistance to non-destructive compression lower than 500 psi, however it allows to form a water-impermeable matrix with or without silicon oxide. For its part, the water-soluble polymer did not show an effect that alters the cement matrix and has a compressive strength of more than 3000 psi and a matrix of low permeability with silica after 24 hours of setting

Keywords: Polymers, surfactant, polymer emulsion, oil cement.

INTRODUCCIÓN

Las tareas principales de la cementación de un pozo petrolero son mantener el revestidor en su lugar para evitar la corrosión del agua de formación y, sobre todo, para evitar el flujo de fluidos en el exterior del anular (Erick y Dominique, 2006). Esta migración de fluidos se produce cuando el gas presente en la formación ejerce presión contra la columna de la lechada de cemento, causando la formación de pequeñas fracturas en la matriz cementante, especialmente durante el tiempo de transición de la suspensión (Erick y Dominique, 2006).

Durante el fraguado del cemento se crea una estructura porosa y permeable con presencia de agua la cual continúa el proceso de endurecimiento; la presencia de gases agrios como el sulfuro de hidrógeno y el dióxido de carbono, al entrar en contacto con el cemento, reaccionan con el agua produciendo ácido sulfhídrico y ácido carbónico que atacan a la matriz de cemento produciendo la pérdida de propiedades (Erick y Dominique, 2006).

Las lechadas cementantes (mezcla de agua y cemento) 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. 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 (Erick y Dominique, 2006; Mas, Bastos, Colina y Corona, 2008).

Existen diferentes clasificaciones del tipo de polímero, como las de Mailvaganam quien los clasificó según su acción, mecanismo y propiedad de la lechada en la cual actuaban (Mailvaganam, 1995). Mientras que Kawai clasificó los polímeros solubles en agua utilizados en la formulación de lechadas cementantes como polímeros naturales, semi-sintéticos y sintéticos (Kawai, 1987).

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

- Una de las teorías propone que no hay interacción entre el polímero y el concreto, ya que, 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, ester de poliacrilato (PAE) con los iones calcio (Ca^{2+}) del cemento, y las superficies de los agregados en partículas con la sílice; lo cual crea un tipo de refuerzo en el concreto y produce una membrana semipermeable.

En la actualidad, se acepta que el mecanismo de acción del polímero sobre las propiedades del cemento es mucho más complejo que las dos teorías expuestas anteriormente; si bien se incluyen dentro de unos mecanismos más complejos, todos los autores están de acuerdo que en todos los casos ocurre una disminución de la porosidad y permeabilidad del cemento (Ohama, 1995; Chandra y Ohama, 2000; Ohama, 1998; Chandra y Flodin, 1990; Su, Bijen y Lardi, 1991a; Su, Bijen y Lardi, 1991b; Su, Bijen y Lardi, 1991c; Su, Sujata, Bijen, Jennings y Fraaij, 1996; Silva, Vanderley, Ribero y Román, 2001; Silva y Monteiro, 2005; Gomes y Ferreira, 2005; Gomes Fernández y Ferreira, 2005; Rodríguez y Soto, 1990; Rodríguez, 1994; Kuhlmann y Walters, 1993).

Este estudio evaluó por medio de espectroscopia infrarroja, difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, resistencia a la compresión no

destruictiva y permeabilidad al agua, el efecto de dos aditivos poliméricos sobre una lechada cementante, con el objetivo de comprender cómo son los mecanismos de interacción que se establecen en el proceso de hidratación del cemento con los polímeros utilizados, y su influencia en las propiedades físicas del cemento fraguado, con el propósito final de lograr optimizar la calidad de las lechadas de cemento, permitiendo un uso adecuado de los mismos en función de sus características y condiciones de fondo de pozo.

MARCO METODOLÓGICO

• Materiales

En la Tabla 1 se muestran las especificaciones de los reactivos utilizados en el estudio. En relación a esto, se usó una emulsión polimérica polímero tipo látex en estado líquido de coloración blanquecina, con gravedad específica de 1,06, suministrada por Clariant S.A. El POL 1 polímero soluble en agua, la sílice y el cemento fueron tres sólidos facilitados por CPVEN, con gravedades específicas de 1,41, 2,63 y 3,07 y coloración blanca, beige y gris respectivamente.

Tabla 1. Especificaciones de los aditivos

Muestra	Compuesto activo	
Emulsión polimérica	Copolímero de VA/VeOVA (Emulsión de aceite en agua)	
POL 1	Polímero sulfonado "AMPS", polímero soluble en agua	
Sílice	Oxido de silicio	
	C_3S	53%
Cemento, clase H.	C_2S	22%
	C_3A	5%
"Lote 178"	C_4AF	14%
	$CaSO_4$	6%

• Metodología desarrollada

Para determinar el efecto de los aditivos en el cemento a elevadas temperaturas, se procedió a formular las lechadas bases que se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Lechadas formuladas con aditivos antimigratorios.

Lechada	Componentes
1 (Blanco)	Cemento H + Agua
2 (Blanco)	Cemento H + Sílice (40,0 %) + Agua
3	Cemento H + Agua + Emulsión polimérica (2,5 gal/sx)
4	Cemento H + Sílice (40,0 %) + Agua + Emulsión polimérica (2,5 gal/sx)
5	Cemento H + Agua + POL 1 (1,0 %)
6	Cemento H + Sílice (40,0 %) + Agua + POL 1 (1,0 %)

Las lechadas mencionadas en la Tabla 2 se sometieron a 300 °F de temperatura y 3000 psi de presión por un tiempo de curado de 24 horas, y se prepararon de la siguiente manera: los aditivos sólidos (sílice y POL 1) se agregaron al cemento 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 s en un mezclador (modo automático) a 2000 r.p.m. Luego para garantizar la homogeneidad de la mezcla de manera automática se pasó 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. Las propiedades a evaluar fueron, resistencia a la compresión no destructiva y permeabilidad al agua. Luego de fraguadas y analizadas las lechadas, se caracterizaron por MEB, DRX y FTIR, visualizando por MEB la morfología y estructura de las muestras y por DRX y FTIR la composición química de las mismas.

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIONES

• Determinación de las propiedades físicas de las lechadas formuladas con aditivos poliméricos

Para realizar el estudio comparativo de estos polímeros a altas temperaturas se procedió a determinar las propiedades mecánicas de mayor impacto para una lechada cementante como son: resistencia a la compresión no destructiva y permeabilidad al agua (ISO 10426-2, 2003; API 10B, 1997).

La Tabla 3 presenta los valores obtenidos para la resistencia a la compresión no destructiva a las 24 horas de fraguado el cemento, estableciendo que el mínimo requerido para la aplicación de una formulación en campo es de 500 psi (ISO 10426-2, 2003; API 10B, 1997).

Tradicionalmente, los ensayos no destructivos por ultrasonido son aplicados al cemento fraguado para estimar su calidad, ya que el valor de la velocidad de propagación de la onda está estrechamente relacionado con sus propiedades mecánicas, más directamente con el módulo de Young. Hasta el momento no existe una fórmula teórica que establezca una relación entre la velocidad de propagación y la resistencia a la compresión del material, lo que sí puede determinarse es el módulo elástico o módulo de Young y tratar de relacionar este módulo con la resistencia a la compresión o flexión por cualquiera de las fórmulas expuestas en Erick y Dominique (2006). Por lo cual, en la medida en que mejor se estime el módulo de elasticidad, más fiables serán las estimaciones de la resistencia a la compresión.

Tabla 3. Resistencia a la compresión no destructiva de las lechadas luego de 24 horas de fraguado

Lechada/ Conc. de polímero	Resistencia a la compresión (psi) (± 1)					
	Sin Sílice			Con Sílice		
	8 h	12 h	24 h	8 h	12 h	24 h
Blanco/ 0,0	1152	919	795	850	1731	3449
Emulsión polimérica/ 2,5 gal/sx	151	165	201	267	350	485
POL 1/ 1,0 %	849	658	652	866	1609	3465

En la Tabla 3 se observan, en un primer lugar, los ensayos realizados sin la adición de sílice. En este experimento, la resistencia a la compresión disminuye con el tiempo tanto para el blanco, como para el POL 1, debido a un fenómeno conocido como retrogresión del cemento, sin embargo, para la emulsión polimérica la resistencia se mantiene estable, con valores por debajo de lo necesario para su aplicación en campo.

Las lechadas formuladas con la emulsión polimérica presentan resistencias a la compresión a las 24 horas de fraguado menor a los 250 psi, lo que indica que no pueden ser aplicadas en campo. Este fenómeno puede deberse a que, a elevadas temperaturas el cemento presenta fases diferentes que alteran sus propiedades mecánicas, las cuales no se mejoran con la presencia de la emulsión polimérica. En cambio, las formulaciones con el POL 1 muestran resistencias superiores a los 500 psi permitiendo su aplicación, lo que indica que el polímero tampoco evita la aparición de fases retrogradadas.

Esta disminución de la resistencia a la compresión en el tiempo observada con la adición del POL 1 es producto de la generación del alfa silicato dicálcico hidratado, debido al incremento de la temperatura y aceleración de las reacciones de hidratación del cemento, lo que evita la formación del gel CSH responsable de la estabilidad del cemento (Erick y Dominique, 2006; Taylor, 1990; Galindo, 2006).

La disminución de la resistencia a la compresión con el polímero tipo látex puede ser causada por la interacción de uno de los monómeros, contenidos en el polímero, con las partículas de cemento, lo cual afecta la hidratación de estas. El mecanismo de acción del vinilacetato-versaticoviniléster es parecido al de un tensoactivo, el viniléster se hidroliza dando polivinilalcohol e iones acetatos, mientras que los grupos hidroxilo actúan con los granos de cemento.

El grupo versaticoviniléster interactúa con el aire atrapado en el cemento sellando los poros una vez fraguado. Mientras los grupos acetatos reaccionan con

los iones calcio afectando la producción de portlandita, carbonato de calcio y gel CSH. Si bien, la aplicación del polímero tipo látex aumenta la viscosidad de la lechada, muestra un fenómeno de floculación por la alta interacción del polímero y los granos de cemento, originando una estructura que no presenta las características mecánicas adecuadas.

Por otra parte, se tienen las formulaciones con óxido de sílice, el cual se añade con el objeto de estabilizar las reacciones de hidratación del cemento cuando ehidratación del cemento cuando éstas se ven afectadas por las altas temperaturas, evitando el fenómeno de retrogresión al estabilizar la relación CaO/SiO_2 . Esta relación debe ser igual a 1 y no mayor a 1,5, para de esta manera conseguir una estructura estable de gel CSH con menor cantidad de hidróxido de calcio libre (Erick y Dominique, 2006; Taylor, 1990; Galindo, 2006).

La Tabla 3 muestra que cuando se emplea sílice en la formulación de la lechada el blanco obtiene una resistencia a la compresión de 3449 psi, mostrando un incremento del 400 % aproximadamente a las 24 horas de fraguado, en comparación al blanco sin sílice.

Seguidamente, el POL 1 presenta una resistencia de 3465 psi que, al igual que el blanco, presenta una estructura de gel CSH estable, asimismo, presenta un incremento de aproximadamente 450% en comparación a su homóloga sin sílice. Este comportamiento se deriva del mecanismo de reacción. En este sentido, se proponen dos mecanismos para el POL 1, uno plantea que el polímero adsorbe un exceso de agua que se libera en forma retardada y el otro, que a la concentración de trabajo las interacciones polímero-cemento son óptimas para recubrir las partículas existentes en la matriz, generando una membrana semipermeable que retarda la hidratación de la partículas pequeñas en favor de la más grandes, evitando así la formación de flóculos irregulares durante el proceso de gelificación que dan como resultado una matriz porosa, además controla la hidratación de los granos generando un gel CSH estable con una elevada resistencia a la compresión (Ohama, 1995; Chandra y Ohama, 2000; Ohama, 1998; Chandra y Flodin, 1990).

En el caso de la emulsión polimérica se observa una resistencia de 485 psi, por lo cual, se encuentra por debajo de lo requerido en campo para su aplicación; por otra parte, presentó un incremento de un 120% en comparación a la formulación sin sílice, manteniendo un aumento progresivo de la resistencia a la compresión en el tiempo. Si se comparan los estudios del polietileno-co-vinilacetato o EVA con la literatura donde se utiliza en polvo y los de tipo látex como los de estireno butadieno, existen diferentes mecanismos que pueden incluir el efecto del tipo de tensoactivo utilizado en la emulsión y su interacción con los

granos de cemento y su velocidad de hidratación. Los siguientes autores indican cómo puede ser ese mecanismo de acción entre polímeros dispersables en aceite, emulsión polimérica y el cemento.

Los estudios de Silva et al. (2001), Silva, Román y Gleize (2002), Silva y Monteiro (2005, 2006), Mansur, Santos y Mansur (2007) y Kim, Robertson y Naaman (1999) muestran que el vinilacetato se hidroliza en vinilalcohol y acetato en medio básico, el grupo OH del vinilalcohol puede adsorberse sobre el cemento generando una membrana semipermeable que afecta su hidratación; así mismo el polivinilalcohol mejora la adherencia del cemento a otras superficies.

Silva et al. (2001), Silva, Román y Gleize (2002) y Silva y Monteiro (2005) estudiaron el efecto del EVA en la hidratación de un C_3S puro utilizando espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier y microscopía electrónica de transmisión en sistemas altamente diluidos.

De esta investigación, se obtuvo que la interacción del EVA hidrolizado o el PVA forma un recubrimiento semitransparente. También se encontraron evidencias de la interacción química entre los aniones acetatos liberados por hidrólisis alcalina del EVA con iones Ca^{2+} en el agua ubicada en los poros de las pastas de cemento. Los productos de esta interacción fueron el acetato de calcio y alcohol polivinílico. El acetato de calcio es una sal orgánica con elevada higroscopicidad, y el alcohol polivinílico es soluble en agua.

Estos dos factores pueden alterar el funcionamiento de morteros y hormigones modificados con el EVA cuando están saturados por el agua, ya que cambian la relación el Ca/Si del CSH y reducen la cantidad de hidróxido de calcio (Silva et al, 2001; Silva, Román y Gleize, 2002; Silva y Monteiro, 2005).

Seguidamente, los autores observaron que las partículas poliméricas se adsorben sobre la superficie de hidratación de los granos de C_3S , y actúan como agentes de nucleación en el desarrollo de las microestructuras internas de la matriz de cemento. El análisis infrarrojo muestra que la hidrólisis alcalina no es completa, y el EVA cambia de copolímero a un terpolímero formado por etileno, acetato de vinilo y alcohol polivinílico.

Por otra parte, se observó la formación de una película polimérica en las partículas de C_3S la cual inhibe su dilución, así se promueve el crecimiento de los cristales después de unas horas de hidratación, acelerando el proceso de precipitación generando un sellado de las paredes de los poros. La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier apoyó las conclusiones de que una fase altamente soluble se formó como resultado de interacciones químicas

EVA-hidratación C_3S , indicando que el EVA retarda completamente las reacciones de hidratación del cemento (Silva et al, 2001; Silva, Román y Gleize, 2002; Silva y Monteiro, 2005; Silva y Monteiro, 2006).

Su et al. (1996) estudiaron la evolución de la microestructura de pastas de cemento modificadas con polímeros estireno-acrilato (50% estireno y 50% butilacrilato) durante los primeros momentos de la hidratación del cemento utilizando el microscopio electrónico de barrido ambiental (ESEM). Las investigaciones mostraron que el polímero influye en la microestructura en al menos dos formas:

- Parte del polímero se adsorbe sobre los granos de cemento directamente después de la mezcla y 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.

Shaker, El-Dieb y Reda (1997) junto a Yang, Shin, Creighton y Peterson (2009) estudiaron la durabilidad del concreto modificado con látex de estireno-butadieno (LMC), encontrando que el polímero provocaba una microestructura densa, poros pequeños y discontinuos, además de zonas de transición menos porosas, una mejor unión entre el agregado y la matriz de cemento, y por último microgrietas puenteadas (selladas) con respecto al hormigón convencional.

Asimismo, la impermeabilidad al agua con el aditivo fue superior a la del hormigón convencional, esta permeabilidad fue medida por pruebas de penetración de agua y de adsorción, donde mostraron que la adición del polímero mejoraba la protección contra la corrosión inducida por cloruro en las estructuras al medio ambiente. Por último, midieron la resistencia a la abrasión y a los sulfatos, encontrando que la adición del polímero mejoraba estas propiedades en comparación con el hormigón convencional.

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

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

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

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

Así mismo la acción del grupo acetato puede reaccionar con el calcio influenciando en su velocidad de reacción (Ohama, 1995; Chandra y Ohama, 2000; Silva et al., 2001; Gomes y Ferreira, 2005; Gomes Fernández y Ferreira, 2005; Ohama, 1987; Wang y Wang, 2011).

Seguido de la resistencia a la compresión no destructiva se procedió a medir la permeabilidad al agua de las lechadas en estudio.

Los resultados de permeabilidad al agua de las formulaciones mencionadas en la Tabla 2 se muestran en la Tabla 4, acá se observa que las formulaciones cementantes sin sílice, como son el blanco y el aditivo POL 1, presentaron permeabilidades superiores a los 0,1 mD. El valor de permeabilidad estipulado para la aplicación en campo debe ser inferior a 0,1 mD (ISO 10426-2, 2003; API 10B, 1997).

Estas permeabilidades superiores a 0,1 mD (2,0219 mD y 2,8178 mD respectivamente) son características de la formación del alfa silicato dicálcico hidratado, generado por la retrogresión del cemento a elevadas

temperaturas, ya que esta estructura es altamente cristalina y más densa que el de la fase de silicato de calcio hidratado, pero debido a que es mucho más compacto aumenta la porosidad de la matriz de cemento.

Esto trae como consecuencia la disminución de la resistencia a la compresión e incremento a la permeabilidad, como se observó en la Tabla 4 (Erick y Dominique, 2006; Taylor, 1990; Galindo, 2006).

Tabla 4. Permeabilidad al agua de las lechadas luego de 24 horas de fraguado

Lechada/ Conc. de polímero	Permeabilidad prom. (mD)	
	Sin Sílice	Con Sílice
Blanco/ 0,0	2,0219 ± 0,0009	0,0820 ± 0,0002
Emulsión polimérica/ 2,5 gal/sx	0,0011 ± 0,0000	0,0007 ± 0,0001
POL 1/ 1,0 %	2,8178 ± 0,0005	0,0030 ± 0,0007

Con respecto a la emulsión polimérica, la lechada no presentó permeabilidad al agua; esto puede deberse a la impermeabilización del cemento al producir la plastificación y sello de los poros de la matriz, evitando el paso del agua a través de la misma, independientemente de la pérdida de resistencia a la compresión que presentó la matriz de cemento (ver Tabla 3) (Erick y Dominique, 2006; Taylor, 1990; Galindo, 2006).

Por otra parte, cuando se añade el óxido de silicio a las formulaciones se observa cómo mejora la permeabilidad al agua en las tres formulaciones, el blanco presenta una permeabilidad 0,0820 mD la cual es aceptable en campo, sin embargo al añadir los polímeros se observan mejoras razonables con respecto a esta propiedad, donde el POL 1 produce una matriz prácticamente impermeable de 0,0030 mD, debido a que favorece que su mecanismo de acción no sella los poros como el tipo látex, sino que va dirigido a la hidratación del cemento, permitiéndole formar un gel CSH homogéneo, en donde 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; asimismo la interacción de los puentes de hidrógeno del grupo amida del POL 1 con las cargas negativas del cemento forman una estructura estable del gel CSH (Lombois-Burger, Colombet, Halary y Van Damme, 2008).

Al estudiar la matriz con la emulsión polimérica se observa que el cemento es prácticamente impermeable (0,0007 mD) manteniendo las características de cuando la formulación no tiene sílice, indicando que el copolímero impermeabilizante que posee la emulsión, genera una superficie plástica que une los poros del

cemento a medida que va fraguando evitando el paso del agua (Ohama, 1995; Chandra y Ohama, 2000; Ohama, 1998; Silva et al., 2001; Gomes y Ferreira, 2005; Gomes Fernández y Ferreira, 2005; Silva y Monteiro, 2006; Ohama, 1987; Wang y Wang, 2011).

Al comparar los valores expuestos en las Tablas 3 y 4, se puede evidenciar que el polímero POL 1 no parece influir en la generación del gel CSH y permite el desarrollo óptimo de las propiedades mecánicas necesarias para que las lechadas aditivadas con este polímero sean aplicables en campo. Por su parte, las aditivadas con emulsión polimérica desfavorecen la propiedad de resistencia a la compresión lo que evita que las lechadas formuladas con este polímero sean aplicables en campo a estas condiciones, ya que el polímero afectaría la formación de estructuras estables. No obstante, los resultados de permeabilidad muestran que el polímero tipo látex ejerce un excelente trabajo evitando el paso de agua por la matriz cementante, por lo que se recomienda la utilización de la emulsión como aditivo impermeabilizante (Ohama, 1995; Chandra y Ohama, 2000; Ohama, 1998; Silva et al., 2001; Gomes y Ferreira, 2005; Gomes Fernández y Ferreira, 2005; Silva y Monteiro, 2006; Ohama, 1987; Wang y Wang, 2011; Lombois-Burger et al., 2008).

- **Caracterización química por espectrometría infrarroja y difracción de rayos X para el estudio de dos aditivos poliméricos y su interacción con el cemento**

Luego de obtener las lechadas formuladas con aditivos poliméricos se analizaron por espectroscopia infrarroja para obtener una caracterización química de las estructuras, analizando en primer lugar los aditivos poliméricos por sí solos y, por último, las formulaciones estudiadas tanto por espectroscopia infrarroja (FTIR) como por difracción de rayos X (DRX).

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), además se observa a detalle las bandas encontradas en el espectro junto a la estructura que posee el polímero.

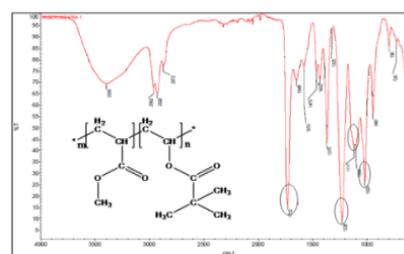


Figura 1. Espectro infrarrojo y estructura para la emulsión polimérica (VA/VeOVA)

De la Figura 1 se pueden destacar la vibración del anión carboxílico proveniente del vinil acetato a 1576 cm^{-1} , 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, Román y Gleize (2002) se observan bandas similares 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).

La Figura 2 presenta el espectro obtenido para el aditivo polimérico comercial POL 1, donde se muestran las bandas características de una poliacrilamida sulfonada (AMPS), destacando la banda de tensión del carbonilo (C=O) que compone el polímero a 1624 cm^{-1} , seguido de ella se encuentra la banda de tensión del grupo C-N a 1225 cm^{-1} y la banda de tensión del grupo S-O a $1406, 1390, 1184$ y 1169 cm^{-1} y por último, se encuentra la banda de tensión y deformación de la amida (N-H) a 3337 y 1544 cm^{-1} las cuales indican que el polímero utilizado es una acrilamida del tipo sulfonada; la estructura que se elucidó del FTIR se encuentra junto al espectro.

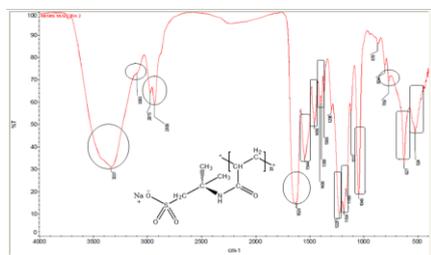


Figura 2. Espectro infrarrojo, estructura y señales de FTIR para el aditivo polimérico POL. 1 (AMPS)

A continuación, se presentan los espectros y difractogramas obtenidos para las matrices cementantes aditivadas con y sin sílice para los polímeros.

La Figura 3A y 4A presenta los espectros para las formulaciones blanco y con POL 1 para las lechadas sin sílice, donde se destacan las bandas del gel CSH a 982 y 984 cm^{-1} respectivamente, la portlandita, etringuina y aluminosilicatos a $3642, 1282$ y 754 cm^{-1} para ambas formulaciones, todos productos de la hidratación del cemento. De igual forma presentan bandas características del cemento anhidro como son la alita (C_3S) a 945 y 519 cm^{-1} para el blanco y 947 cm^{-1} para la formulación con POL 1 y belita (C_2S) 862 y 460 cm^{-1} para el blanco y 864 cm^{-1} para el POL 1.

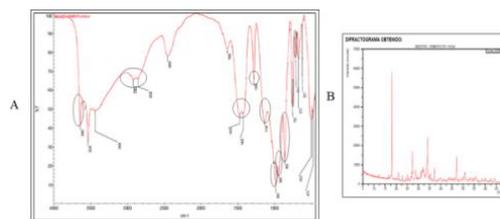


Figura 3. A) Espectro infrarrojo y B) Difractograma para la formulación cementante blanco sin sílice.

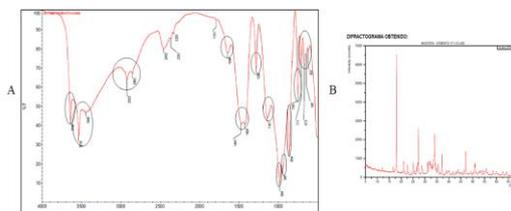


Figura 4. A) Espectro infrarrojo y B) Difractogramas para la formulación cementante con POL 1 y sin sílice.

Los difractogramas presentes en la Figura 3B y 4B, indican la presencia de portlandita y belita, confirmando las señales encontradas en el FTIR, además de la presencia de 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 y carbonato de calcio, podría deberse a que la cantidad de estos compuestos son pequeñas. La aparición de la etringuina puede deberse por el fenómeno de retrogresión que sufrió la matriz por estar sometida a elevadas temperaturas. Por su parte, la portlandita es uno de los dos productos resultantes de la hidratación del silicato dicálcico (belita) y del silicato tricálcico (alita) del cemento Portland. 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.

Seguidamente en la Figura 5A se presenta el espectro para la formulación con emulsión polimérica y sin sílice, donde se pueden destacar las señales de portlandita a 3643 cm^{-1} , carbonato de calcio a 2935 y 1424 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 los espectros mostrados en las Figura 3A y 4A, las señales del cemento hidratado y anhidro se observan a detalle, la señal del anión carboxílico proveniente del polímero es característico de la hidrólisis del vinil éster de acetato.

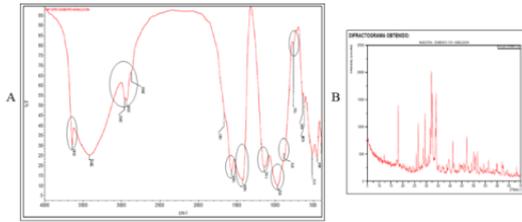


Figura 5. A) Espectro infrarrojo y **B)** Difractograma para la formulación cementante con Emulsión polimérica y sin sílice.

Al observar el difractograma de la Figura 5B, se puede apreciar la aparición de las estructuras anhidras del cemento como son alita, belita, carbonato de calcio y sulfato de calcio, además de productos de hidratación como son la katoita y portlandita, indicando que el polímero retarda la hidratación de los granos adhiriéndose a la superficie cuando la emulsión se rompe por contacto con el sustrato en la mezcladora. Se evidencia además que el cemento presenta una baja hidratación ya que las señales de las estructuras anhidras fueron de mayor intensidad y la de estructuras hidratadas de menor intensidad que las observadas en las formulaciones blanco y POL 1 sin sílice (Figura 3B y Figura 4B).

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.

Las Figuras 6A y 7A muestran los espectros FTIR para la formulación blanco y con POL 1 añadiéndole la sílice, destacando las señales de 3585 y 1148 cm^{-1} para el sulfato de calcio, 2921 y 1478 cm^{-1} para carbonato de calcio, 1281 cm^{-1} etringuita, 982 cm^{-1} gel CSH, 948 cm^{-1} alita, 863 cm^{-1} belita y 753 cm^{-1} los aluminosilicatos, en su mayoría productos de hidratación del cemento a excepción de la alita y belita que son compuestos del cemento anhidro. Cabe destacar que no se observa la señal de portlandita en ninguno de los dos espectros, esta suele aparecer a 3642 cm^{-1} aproximadamente, lo que puede estar asociado a que la amplitud de la banda de los OH del agua de hidratación solape la menor intensidad del grupo OH del $\text{Ca}(\text{OH})_2$, debido a que la sílice al evitar el efecto de retrogresión del cemento reacciona con el hidróxido disminuyendo la producción de portlandita.

Por otro lado, se observan los difractogramas para la lechada blanco y con POL 1 añadiendo la harina de sílice (Figura 6B y 7B), en donde se detallan las estructuras de mayor proporción que poseen las muestras, en estos casos fueron la katoita y belita.

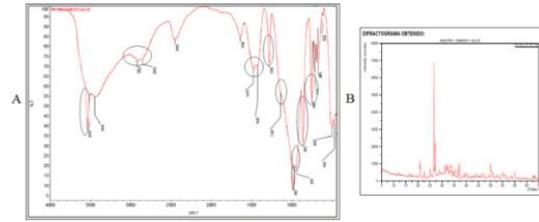


Figura 6. A) Espectro infrarrojo y **B)** Difractograma para la formulación cementante blanco con sílice.

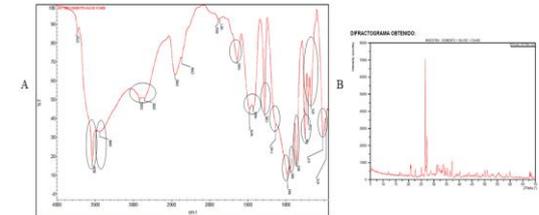


Figura 7. A) Espectro infrarrojo y **B)** Difractogramas para la formulación cementante POL 1 y con sílice.

Seguidamente se analizó la formulación con emulsión polimérica, encontrando el espectro y difractogramas mostrados en la Figura 8. El espectro para esta lechada mostró las siguientes bandas de importancia, portlandita a 3642 cm^{-1} , carbonato de calcio a 2962 y 1423 cm^{-1} , anión carboxílico a 1568 cm^{-1} , gel CSH a 980 cm^{-1} , aluminosilicatos a 760 cm^{-1} , alita a 519 cm^{-1} y belita a 454 cm^{-1} , destacando la banda del anión carboxílico proveniente del vinil éster de acetato el cual puede retardar la hidratación del cemento. El difractograma obtenido para esta formulación confirma la presencia de katoita, hidróxido de calcio, alita y belita, indicativos que parte del cemento se hidrató parcialmente.

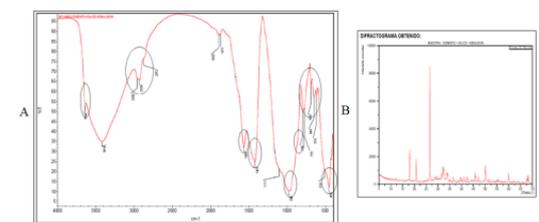


Figura 8. A) Espectro infrarrojo y **B)** Difractograma para la formulación cementante con Emulsión polimérica y con sílice.

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 POL 1, que presentan espectros y difractogramas prácticamente iguales, indicativo de que la sílice en el sistema ayudó a generar una estructura estable y homogénea, generando etringuita, katoita y gel CSH y, que en el caso de donde se añadió el polímero este no interfirió en estas reacciones de hidratación, sino que potenció la formación de estos productos.

Cuando estos estudios se comparan para la matriz con emulsión polimérica, se observa la aparición de

estructuras anhidras como la alita, el principal compuesto para la formación de un gel CSH estable, además de la formación de portlandita, la cual no se debería observar, ya que la adición de sílice en el medio disminuye su concentración, por lo que se puede decir que parte del polímero es afín al óxido de silicio y al cemento y, al adherirse a sus superficies retarda las reacciones de hidratación entre los mismos.

Estos resultados confirman lo observado en las propiedades mecánicas para las tres formulaciones, donde la presencia de la emulsión polimérica retarda la hidratación del cemento generando una estructura un poco frágil a temperaturas elevadas, que desfavorecen la propiedad de resistencia a la compresión, caso contrario al POL 1 el cual favorece la hidratación del cemento, lo que se traduce en un incremento de la resistencia a la compresión.

Sin embargo, para confirmar la suposición anterior, se procedió a realizar una tabla comparativa de las estructuras anhidras e hidratadas 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 (θ) asociado y, este a su vez, una intensidad específica (Blanco, Puertas y Vázquez, 1992; Gaspar-Tebar y Sagrera-Moreno, 1981; Giraldo y Tobón, 2006; Santillán, Villagran, Alderte, Zega y De Belie, 2016; Trezza, Crozes y Scian, 2012; Flores, Barceló, Bucio, Arenas y Ruvalca, 2016).

En la Tabla 5 y 6 se encuentran las intensidades de los compuestos encontrados en cada formulación, donde CH corresponde a la mezcla cemento-agua sin sílice, con intensidades de 2,7, 9,5, 2,6, 13,7 y 1,5 de alita, belita, yeso portlandita y katoita, respectivamente.

Tabla 5. Tabla comparativa de la intensidad de señales obtenidas por DRX para las formulaciones evaluadas.

Lechada	Compuesto					
	Anhidros del cemento					
	Alita		Belita		Yeso	
	θ	Int.	θ	Int.	θ	Int.
CH	29,3	2,7	32,1	9,5	12,1	2,6
CHPOL1	29,3	0,0	32,1	9,1	12,1	3,1
CHEP	29,3	46,9	32,1	100	12,1	7,3
CHS	29,3	0,0	32,1	6,0	12,1	1,1
CHSPOL1	29,3	0,0	32,1	3,6	12,1	1,1
CHSEP	29,3	23,0	32,1	29,7	12,1	4,9

Luego se encuentra la formulación cemento-sílice-POL 1, denominada CHPOL1, la cual presenta

intensidades de 0 de alita, 9,1 de belita y 3,1 de yeso, katoita de 2,9 y portlandita de 13,2. En ambas formulaciones se evidencia que en presencia de agua la mayoría de los compuestos responsables del gel CSH reaccionan formando la estructura deseada, sin embargo, por no poseer sílice, la alta temperatura causa una aceleración del fraguado, evitando la formación del gel CHS estable, y produciendo el alfa silicato dicálcico hidratado (Erick y Dominique, 2006; Taylor, 1990; Galindo, 2006).

Tabla 6. Tabla comparativa de la intensidad de señales obtenidas por DRX para las formulaciones evaluadas.

Lechada	Compuesto			
	Productos de hidratación			
	Portlandita		Katoita	
	θ	Int.	θ	Int.
CH	34,0	13,7	38,9	1,5
CHPOL1	34,0	13,2	38,9	2,9
CHEP	34,0	79,0	38,9	0,75
CHS	34,0	0,0	38,9	1,4
CHSPOL1	34,0	0,0	38,9	2,5
CHSEP	34,0	5,3	38,9	0,4

Para el caso de la muestra CHEP, lechada cemento-agua-emulsión polimérica, se obtienen intensidades para la alita de 46,9, para la belita de 100, yeso de 7,3, katoita de 0,75 y portlandita de 79, 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 e impidiendo su interacción con el agua, es decir, actúa como un agente de nucleación en el desarrollo de la matriz deseada, y de esta forma retarda su hidratación, esto coincide con lo observado Silva et al., (2001), Silva, Román y Gleize (2002) y Silva y Monteiro (2005, 2006).

Finalmente, se tienen las formulaciones con sílice, denominadas CHS, CHSPOL1 y CHSEP, donde la lechada CHS pertenece al cemento-agua, presentando intensidad de 0 para la alita, indicativo que toda la alita reaccionó, 6,0 de belita, indicativo que más del 90% reaccionó hacia la formación de gel CSH, al igual que el yeso con una intensidad de 1,0, 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, de igual manera la intensidad para la katoita fue de 1,4 y para la portlandita de 0 (Erick y Dominique, 2006; Taylor, 1990; Galindo, 2006).

Por su parte, la lechada cemento-sílice-POL 1, CHSPOL1, presenta intensidades de 0, 3,6 y 1,0 para la alita, belita y yeso, respectivamente, donde se observa la reacción de la totalidad de la alita, el 95% de belita y yeso, con respecto a la katoita esta presentó una intensidad de 2,5, la cual es mayor a la observada en el blanco, estas condiciones producen un gel CSH de gran estabilidad, lo que se traduce en una gran resistencia a la compresión, como se observó en la Tabla 3.

Por último, se tiene la matriz cemento-sílice-emulsión polimérica (CHSEP), donde los resultados muestran, un incremento en la intensidad de bandas de alita, belita y yeso, de 23,0, 29,7 y 4,9 respectivamente, indicativo que el polímero interactuó con los granos de cemento evitando su hidratación y retardando el proceso, ya que la intensidad de katoita es de 0,4 y portlandita de 5,3, al compararlos con las formulaciones blanco y con POL 1 se observa una disminución en la katoita y la aparición de portlandita.

Al comparar todos los resultados por DRX se evidencia que las formulaciones con emulsión polimérica 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 Ferreira (2005) y Gomes Fernández y Ferreira (2005).

Caso contrario ocurre con las formulaciones con POL 1, donde este favorece la interacción entre los reactivos mencionados y la formación de un gel CSH estable, como indica Lombois-Burger et al., (2008).

- **Caracterización morfológica por microscopía electrónica de barrido para el estudio de dos aditivos poliméricos y su interacción con el cemento**

Por medio de la microscopía electrónica de barrido se pudieron observar las morfologías de las matrices cementantes obtenidas junto a los aditivos poliméricos empleados.

La Figura 9 presenta dos micrografías de los polímeros empleados. La imagen A tomada a 800X pertenece a la emulsión polimérica y muestra una superficie lisa y homogénea. Seguidamente, la imagen B tomada a 200X representa al POL 1, donde se observa que este presenta una morfología con diferentes formas irregulares y heterogéneas.

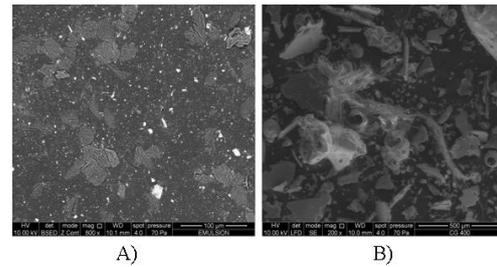


Figura 9. Micrografías de los polímeros empleados. **A)** Micrografías para la emulsión polimérica o látex tomada a 800X. **B)** Micrografías para el aditivo polimérico POL 1 tomada a 200X

La Figura 10 muestra 6 micrografías tomadas a 400X donde se evidencia la morfología de las seis formulaciones estudiadas. Las lechadas sin sílice vienen representadas por las imágenes A, B y C, la A proveniente del blanco, la B formulación con emulsión polimérica y C para la que posee POL 1. Seguidamente, las lechadas con sílice se muestran en la imagen D para el blanco, E para la emulsión polimérica y F para el POL 1, respectivamente.

El fraguado muestra una estructura principalmente heterogénea sin el polímero (Figura 10A) mientras que con el polímero tipo látex se muestra una estructura más fracturada y porosa (Figura 10B), por otro lado, cuando la formulación posee el polímero POL 1 se observa una superficie de mayor cohesión y homogeneidad del fraguado (Figura 10C). En el caso de las formulaciones con sílice, la que contiene la emulsión polimérica (Figura 10E) mostró menor porosidad que la lechada con POL 1 (Figura 10F) y que el blanco (Figura. 10D).

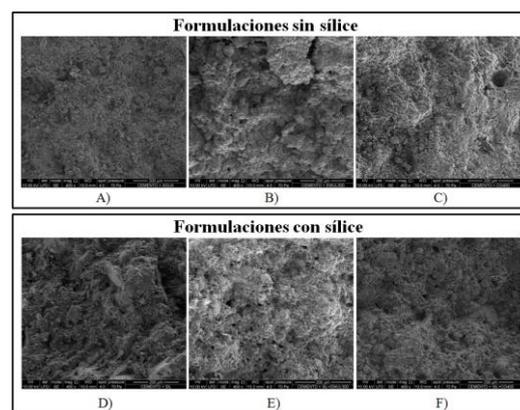


Figura 10. Micrografías comparativas para las formulaciones cementantes con y sin sílice para los dos polímeros y el blanco tomadas a 400X. **A)** Blanco sin sílice. **B)** Con emulsión polimérica sin sílice. **C)** Con POL 1 sin sílice. **D)** Blanco con sílice. **E)** Con emulsión polimérica con sílice. **F)** Con POL 1 con sílice.

Para las seis imágenes mostradas en la Figura 11 se observó el gel CSH en forma de algodón de azúcar, producto de la hidratación del cemento. Además, en la

micrografía A se observaron estructuras en forma de aguja las cuales pertenecen a la etringuita, producto de hidratación del cemento, seguido de láminas hexagonales las cuales pertenecen a la portlandita que se encontraba en el medio.

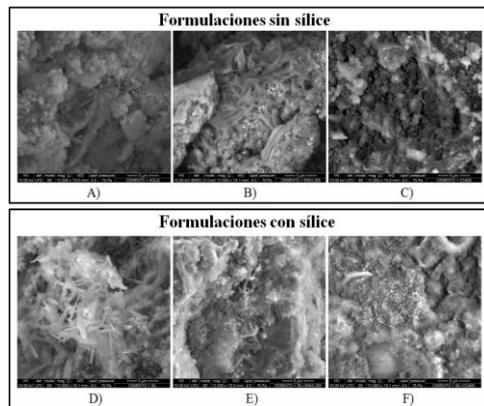


Figura 11. Micrografías comparativas para las formulaciones cementantes con y sin sílice para los dos polímeros y el blanco tomadas a 12000X. **A)** Blanco sin sílice. **B)** Con emulsión polimérica sin sílice. **C)** Con POL 1 sin sílice. **D)** Blanco con sílice. **E)** Con emulsión polimérica con sílice. **F)** Con POL 1 con sílice.

Los resultados obtenidos para las formulaciones con emulsión polimérica sin sílice, fueron consecuentes con los resultados de resistencia a la compresión donde presentó porosidad y un mal fraguado, esto debido a la baja interacción entre las partículas, forzando una baja la resistencia a la compresión (ver Tabla 3). Finalmente, la formulación con POL 1 mostró estructuras heterogéneas a lo largo de la superficie, junto al gel CSH y la etringuita.

Por último, las imágenes D, E y F pertenecen a las formulaciones con sílice, la D al blanco, la imagen E pertenece a la lechada con emulsión polimérica, donde se observan estructuras circulares sobre todas las superficies atribuibles a un agregado del polímero, además de una estructura granular. La formulación con POL 1 (micrografía F) muestra una estructura compacta con una superficie homogénea, seguido de una serie de agregados circulares y una especie de telaraña en toda la superficie atribuible a él polímero POL 1.

CONCLUSIONES

El polímero tipo látex permite la formación de matrices impermeables en ambos casos de estudio, en comparación con el polímero soluble en agua, el cual genera una matriz permeable sin presencia de sílice debido a la retrogresión del cemento, y en presencia de sílice, muestra una estructura impermeable.

La emulsión polimérica afecta negativamente el proceso de fraguado del cemento, alterando su resistencia a la compresión no destructiva.

El POL 1 no afecta el proceso de fraguado del cemento al no afectar las propiedades físicas, como la resistencia a la compresión no destructiva de las lechadas cementantes.

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

Por difracción de rayos X se confirmó la variación de la hidratación del cemento por presencia de los polímeros, ya que se evidenciaron estructuras como la alita y belita, las cuales disminuyen su interacción con el agua cuando la emulsión polimérica está en el medio e incrementan cuando el POL 1 se encuentra en contacto con ellas.

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 los polímeros.

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

En las micrografías electrónicas el POL 1 mostró una matriz con porosidad y baja permeabilidad en presencia de la sílice.

La emulsión polimérica afecta el proceso de hidratación del cemento, mostrando que la hidrólisis del polímero reacciona con el calcio del cemento, provocando una distribución uniforme de la macromolécula sobre la superficie, retardando su hidratación.

La emulsión polimérica 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.

REFERENCIAS

BLANCO, MT., PUERTAS, F., Y 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*. 42. (228). 51-64.

CHANDRA, S., Y FLODIN, P. (1990). Interacción of polymerand organic admixtures of Portland

- cement hydration. *Cement and Concrete Research*. 17. 875-890.
- CHANDRA, S., Y OHAMA, Y. (2000). *Polymer in Concrete*. Boca Raton-Estados Unidos. CRC Press, Corporate Bivd.
- ERICK, N., Y DOMINIQUE, G. (2006). *Well Cementing*. Texas-Estados Unidos. Schlumberger.
- FLORES A., BARCELÓ, F., BUCIO, L., ARENAS, J., Y 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*. 20. (3). 187-192.
- GALINDO, C. (2006). *Retrogresión térmica en los cementos petroleros (Tesis de Pregrado)*. Universidad Central de Venezuela. Caracas-Venezuela.
- GASPAR-TEBAR, D., Y 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*. (183). 33-44.
- GIRALDO, M., Y TOBON, J. (2006). Evolución mineralógica del cemento portland durante el proceso de hidratación. *Dyna*. 73. (148). 69-82.
- GOMES, C., Y FERREIRA, O. (2005). Analyses of microstructural properties of VA/VeoVA copolymer modified cement pastes. *Polímeros: Ciencia e Tecnología*. 15. (3). 193-198.
- GOMES, C., FERNANDEZ, M., Y FERREIRA, O. (2005). Influence of vinyl acetate versatic vinylester copolymer on the microstructural characteristic of cement paste. *Material Research*. 8. (1). 51-56.
- INSTITUTE AMERICAN PETROLEUM. (1997). *Recommended Practice for Testing Well Cements*. API 10B. Estados Unidos. Editorial American Petroleum Institute.
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. (2003). *Petroleum and natural gas industries- cement materials for well cementing, Part 2, ISO 10426-2*. Estados Unidos. Editorial International Organization for Standardization. 1-170.
- KAWAI, T. (1987). Non-dispersible underwater concrete using polymers. *International Congress on Polymers in Concrete*. Brighton-UK. Chapter 11.
- KIM, JH., ROBERTSON, RE., Y NAAMAN, AE. (1999). Structure and properties of poly(vinylalcohol)-modified mortar and concrete. *Cement and Concrete Research*. 29. (3). 407-415.
- KUHLMANN, LA., Y WALTERS, DG. (1993). *Polymer-modified hydraulic-cement mixtures*. Philadelphia- Estados Unidos. Editorial American society for testing and materials.
- LOMBOIS-BURGER, H., COLOMBET, P., HALARY, JL., Y VAN DAMME, H. (2008). 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). 1306-1314.
- MAILVAGANAM, N. (1995). *Miscellaneous admixtures*. Chapter 1. En Ramachandran V.S. *Concrete Admixtures Handbook*. 2nd edition. 994-995. Park Ridge, NJ. Editorial Noyes Publications.
- MANSUR, AAP., SANTOS, DB., Y MANSUR, HS. (2007). A microstructural approach to adherence mechanism of poly(vinyl alcohol) modified cement systems to ceramic tiles. *Cement and Concrete Research*. 37. 270-282.
- MAS, M, BASTOS, V., COLINA, A., Y CORONA, O. (2008). *Aditivos poliméricos como mejoradores de las propiedades de las lechadas de cemento, SEA-0087*. Los Teques-Venezuela. Editorial PDVSA-Intevep.
- OHAMA, Y. (1987). Principle of latex modification and some typical properties of latex-modified mortars and concretes. *Aci Materials Journal*. 84. (6). 511-518.
- OHAMA, Y. (1995). *Handhook of Polymer-Modified Concrete and Mortars. Properties and Process Technology*. New Jersey-Estados Unidos. Editorial Noves Publications.
- OHAMA, Y. (1998). *Polymer-based admixtures*. *Cement and Concrete Composites*. 20. (2-3). 189-212.
- RODRÍGUEZ, W., Y 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., Y 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. 529-536.
- SHAKER, FA., EL-DIEB, AS., Y REDA, MM. (1997). Durability of styrene-butadiene latex modified concrete. *Cement and Concrete Research*. 27. (5). 711-720.
- SILVA, DA., VANDERLEY, J., RIBERO, JLD., Y ROMAN, HR. (2001). Pore size distribution of hydrated cement pastes modified with polymer. *Cement and Concrete Research*. 31. (8). 1177-1184.
- SILVA, DA., ROMAN, HR., Y GLEIZE, PJP. (2002). Evidences of chemical interaction between EVA and hydrating Portland cement. *Cement and Concrete Research*. 32. 1383-1390.
- SILVA, DA., Y MONTEIRO, PJM. (2005). Hydration evolution of C3S-EVA composites analyzed by soft X-ray microscopy. *Cement and Concrete Research*. 35. 351-357.
- SILVA, DA., Y 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*. 36. 1501-1507.
- SU, Z., BIJEN, JMJM. Y LARBI, JA. (1991a). Influence of polymer modification on the hydration of portland cement. *Cement and Concret Research*. 21. (4). 535-544.
- SU, Z., BIJEN, JMJM. Y LARBI, JA. (1991b). The influence of polymer modification on the adhesion of cement pastes to aggregates. *Cement and Concret Research*. 21. (5). 727-736.
- SU, Z., BIJEN, JMJM. Y LARBI, JA. (1991c). The interace between polymer-modified cement paste and aggregates. *Cement and Concret Research*. 1991; 21 (6): 983-990.
- SU, Z., SUJATA, K., BIJEN, JMJM., JENNINGS, HM., Y 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*. 3. (3-4). 87-93.
- TAYLOR, H. (1990). *Cement Chemistry*. Londres-Inglaterra. Academic Press Limited.
- TREZZA, MA., CROZES, AE., Y SCIAN, AN. (2012). Cenizas de carbón sedimentadas: su efecto puzolánico en clinker Portland. *Revista Matéria*. 17. (3). 1045-1054.
- WANG, R., Y WANG, PM. Action of redispersible vinyl acetate and versatate copolymer powder in cement mortar. *Construction and Building Materials*. 25. 4210-4214. (2011).
- YANG, Z., SHI, X., CREIGHTON, AT., Y PETERSON, MM. (2009). Effect of styrene-butadiene rubber latex on the chloride permeability and microstructure of Portland cement mortar. *Construction and Building Materials*. 23. 2283-2290.