

ESTUDIO MICROESTRUCTURAL DEL CEMENTO PORTLAND ADITIVADO CON NANOMATERIALES

A. Balza^{a*}, O. Corona^a, A. Alarcón^a, J. Echevarrieta^b, M. Goite^b, G. González^b

^a PDVSA Intevep, S.A., Centro de Investigación y Desarrollo, Los Teques, República Bolivariana de Venezuela.

^b Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), Altos de Pipe, República Bolivariana de Venezuela.

*Corresponding author, E-mail: balzaau@pdvsa.com (+58) 212 3306020.

Recibido: Octubre 2015. Aprobado: Mayo 2016.

Publicado: Mayo 2016.

RESUMEN

El presente trabajo muestra los resultados experimentales en términos de la variabilidad de las propiedades físicas y microestructurales del cemento Portland aditivado con nanopartículas de alúmina en sus fases alfa (α -Al₂O₃) y gamma (γ -Al₂O₃), sintetizadas a partir de una muestra mineral subproducto industrial. Las lechadas de cemento fueron aditivadas con diferentes concentraciones de nanoalúmina (0,5% - 1% en peso). Se realizaron ensayos de porosimetría y permeabilidad al gas de los sistemas cementantes fraguados, observándose una disminución de un 40% en la permeabilidad del sistema con γ -Al₂O₃. Se determinó el área superficial de los sistemas aditivados con γ -Al₂O₃, obteniéndose una variación importante de los sistemas en relación al material de referencia en al menos un orden de magnitud en su área superficial y volumen de poro. Asimismo, a través de MEB, los sistemas con α -Al₂O₃ mostraron menor proporción de geles amorfos con predominante presencia de portlandita a diferencia de los materiales aditivados γ -Al₂O₃ donde se destaca la presencia de cristales bien definidos de etringuita (estructuras tipo aguja), además del cambio notorio de la morfología del gel CSH, lo cual tiene un efecto importante en las propiedades mecánicas de los sistemas.

Palabras claves: alfa alúmina, gamma alúmina, cemento Portland, nanoalúmina, microestructura.

MICROSTRUCTURAL STUDY OF PORTLAND CEMENT ADDITIVATED WITH NANOMATERIALS

ABSTRACT

The present study shows the experimental results about the physical properties and microstructural changes of Portland cement with γ and α alumina nanoparticles. All alumina samples were synthesized from an industrial byproduct. Cement matrix was additivated with nanoalumina at different quantities (from 0.5% up to 1% by weight of cement). Porosimetry and gas permeability tests on the hardened cementitious systems were performed. Results showed a 40% decrease in permeability for γ -Al₂O₃ system. The surface analysis of the γ -Al₂O₃-based cementitious specimens was carried out, resulting in a substantial decreasing of their surface area and pore volume in comparison with the reference material. Additionally, α -Al₂O₃-based cement systems showed less proportion of amorphous CSH gels and portlandite crystals were predominant. In contrast, γ -Al₂O₃-based composite materials exhibit well defined etringite crystals (needle-like structures), further remarkable changes in the CSH gel morphology, impacting on the macroscopic mechanical properties.

Keywords: alpha alumina, gamma alumina, Portland cement, nanoalumina, microstructures

INTRODUCCIÓN

La construcción de un pozo petrolero es una de las etapas más importantes de la producción de petróleo y gas, ésta involucra la cementación cuya función es proveer un aislamiento zonal efectivo entre el revestidor y la formación sedimentaria, así como garantizar la estabilidad y la vida útil del pozo. La cementación

primaria es el proceso de colocación de cemento en el espacio anular entre la formación rocosa y la tubería de revestimiento del pozo. La cementación debe ser eficiente y efectiva a largo plazo, capaz de soportar los esfuerzos generados por la formación y los propios del proceso de perforación, además de evitar la migración de

fluidos (gases o agua) a través de su seno, fluidos que pudieran afectar su constitución por degradación o transformación de los productos que la conforman, repercutiendo directamente en la integridad mecánica de la matriz de cemento. [1] El estudio de los sistemas cementantes ha ganado mucha atención en la ciencia de los materiales en sus áreas relacionadas a la ingeniería, pero con resultados poco concluyentes, posiblemente por la alta complejidad al tratar de predecir el comportamiento de una matriz tan heterogénea. Además, que en muchos sentidos, los conocimientos actuales han sido suficientes en relación a su funcionalidad técnica y económica. Sin embargo, dichos sistemas se han hecho aún más complejos por la combinación de sus componentes básicos con aditivos químicos que aportan propiedades múltiples y complementarias en pro de lograr que las formulaciones cementantes se adapten a las aplicaciones previstas [2] Éste incremento de la complejidad de los sistemas cementantes, ha acarreado problemas relacionados a incompatibilidad y desempeño al mediano y largo plazo, por lo que actualmente se tienen como objetivos, la obtención de sistemas cementantes de alto rendimiento en lo que respecta a durabilidad, resistencia, ductilidad y elasticidad, y adicionalmente una mejor comprensión de la fisicoquímica de sus reacciones con los aditivos. Las investigaciones en el área de materiales de alto desempeño están enfocadas hacia el uso de las ventajas que ofrece la nanotecnología como ciencia emergente, promoviendo el estudio de los cambios que sufren los materiales en sus propiedades químicas y físicas a esta escala (10^{-9} m) [2] Basados en esta premisa, la nanotecnología podría ayudar en el desarrollo de sistemas cementantes de desempeño mejorado (multifuncionalidad), influyendo en las propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas, magnéticas o aislantes de los materiales compuestos [3,4,5]. Actualmente, hay un

extenso número de publicaciones y patentes relacionadas a la tecnología del concreto y sus aplicaciones en ingeniería civil, en su mayoría basadas en el uso de sílice coloidal, nanoalúminas, nanotubos y fibras de carbono, sin dejar de lado los cementos nanoestructurados [5,6]. Dadas las complejidades actuales para la extracción de petróleo y gas, diversos institutos de investigación alrededor del mundo se han dado a la tarea de estudiar el efecto de nanomateriales sobre las propiedades físicas, químicas y estructurales del cemento Portland. Entre los nanomateriales más empleados en las investigaciones, destacan la nanoalúmina (Al_2O_3), nanosílice (SiO_2), nanotubos de carbono (CNTs), nanopartículas de óxido de hierro (Fe_2O_3), entre otros [6,7,8]. Estos materiales, por su tamaño y constitución, exhiben propiedades fisicoquímicas excepcionales en comparación a sus análogos de mayor dimensión, usualmente denominados bulk. Este comportamiento se debe principalmente a su alta área superficial lo cual le confiere una alta capacidad de reacción en el entorno químico para el cual sean utilizados. [7,8].

El presente trabajo muestra los resultados experimentales en relación a los cambios en las propiedades físicas y microestructurales del cemento Portland aditivado con nanopartículas de α -alúmina, y γ -alúmina, las cuales fueron sintetizadas a partir de una muestra mineral de gibbsita.

MATERIALES Y MÉTODOS

Los materiales empleados para la preparación de los sistemas compuestos basados en cemento y nanoalúmina fueron los siguientes:

- Cemento petrolero clase H con moderada resistencia a los sulfatos (MRS)
- Agua desionizada
- Acetona para la preservación de los especímenes fraguados.

- Nanopartículas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ sintetizadas.

La obtención de las las nanopartículas de gamma y alfa alúmina se realizó a partir de partir del mineral gibbsita proveniente de la empresa Bauxilum. Se realizó la síntesis en tres etapas, las cuales se mencionan a continuación: 1) Digestión ácida de la gibbsita, lo que dio a lugar a un licor madre rico en nitrato de aluminio, 2) Sol-gel del licor madre con adiciones de ácido cítrico hasta la obtención de un subproducto sólido el cual pasa a la siguiente etapa 3) calcinación controlada del material a 850 °C y 1100 °C para la obtención de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ respectivamente.

Las Tablas 1 y 2 resumen las propiedades físicas del cemento Portland clase H y las propiedades de las nanopartículas de alúmina, respectivamente.

Tabla 1. Propiedades físicas del cemento Portland clase H

Fineza	Tamiz N° 325 (45 μm abertura) 29,5% retenido
Superficie Específica Blaine	2456,0 m^2/Kg
Resistencia a compresión a las 8 horas	33,75 KgF/cm^2 (100°F) 115,3 KgF/cm^2 (140°F)

Tabla 2. Propiedades físicas de la alfa alúmina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) y gamma alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)

Propiedades	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
Tamaño promedio (nm)	11	7
Gravedad específica	3,85	3,27
Pureza (%)	80	80

La Tabla 3 presenta las proporciones de cemento clase H y nanoaditivos con sus respectivas concentraciones en relación al peso de cemento utilizadas para la preparación de 600 mL de lechada cementante.

Tabla 3. Cantidad de cemento H y nanoalúmina utilizados para la preparación de lechada cementante

Compuesto	Masa de cemento ($\pm 0,01\text{g}$)	Masa de agua ($\pm 0,01\text{g}$)	*BWOC de aditivo (%)
Referencia	568,60	218,92	---
Alfa ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)	565,49	219,20	0,5
	563,95	219,34	0,75
	562,42	219,47	1
Gamma ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)	565,58	219,11	0,5
	564,09	219,20	0,75
	562,60	219,29	1

*BWOC = Based on weight of cement

En la Figura 1 se esquematiza el procedimiento experimental utilizado para el estudio del comportamiento mecánico del cemento Portland clase H aditivado con nanopartículas de alúmina.

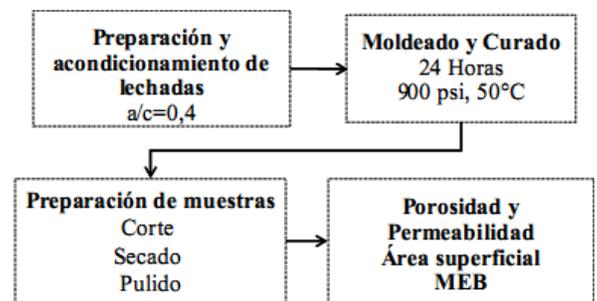


Fig.1. Metodología Experimental

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Porosidad y Permeabilidad En la figura 2 se puede observar que la porosidad de las muestras presenta muy poca disminución, alrededor de un 7 % y 4 % para alfa alúmina y gamma alúmina, respectivamente; en comparación con la muestra de referencia. Este comportamiento puede deberse a las bajas concentraciones en peso de nanoalúmina empleadas. De acuerdo a la literatura [9], la inclusión de nanoalúmina en polvo con tamaño promedio de 100 nm y nanoalúmina dispersada en agua con tamaño promedio de 50 nm, tanto en cemento Portland ordinario como en cemento belítico,

no produce cambios apreciables en la porosidad de los sistemas, mas si promueve la refinación de los poros, ya que los diámetros promedio de poros se reducen de 1 μm a 0,1 μm , impactando así en mejoras de las propiedades mecánicas de la matriz cementante aditivada.

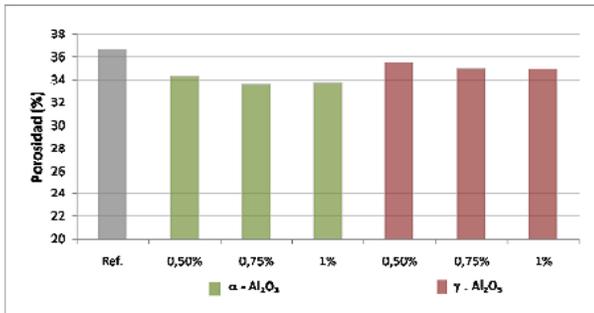


Fig. 2. Porosidad de los sistemas aditivados con nanopartículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

En relación a la permeabilidad (Figura 3), los resultados destacan que la misma disminuye aproximadamente en un 20% con respecto al material de referencia con la adición de nanopartículas de α -alúmina, lo cual se debe al efecto filler de las nanopartículas, relleno de los espacios interpartícula de la matriz de cemento. Por otro lado, en relación a la permeabilidad los sistemas con nanopartículas de α -alúmina, se observó una disminución del 40% respecto a la muestra de referencia. Este comportamiento se atribuye a la reactividad de la γ -alúmina, y las vacancias que ésta presenta en su estructura cristalina, fomentando la reacción puzolánica con la matriz cementante. Este tipo de reacción conlleva a la disminución de los espacios capilares del material cementante fraguado, haciendo más densa la matriz y reduciendo la interconexión entre los poros; de esta manera la estabilidad de los productos de hidratación y el desarrollo de propiedades mecánicas se ven favorecidas [12].

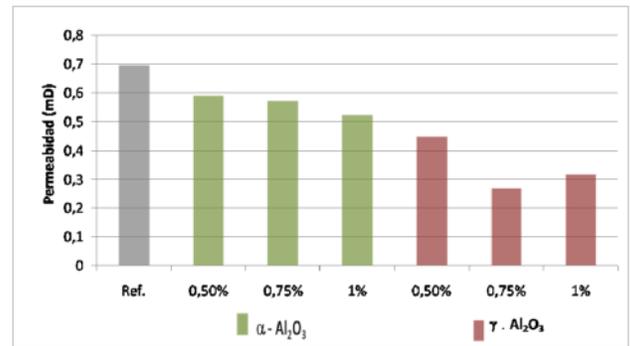


Fig. 3. Permeabilidad de los sistemas aditivados con nanopartículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Área superficial

Las pastas de cemento hidratadas se caracterizan por tener áreas superficiales en un amplio rango que oscila entre los 10 y 150 m^2/g , esta propiedad viene determinada casi en su totalidad por el principal producto de hidratación del cemento, el gel CSH, y está íntimamente relacionada con propiedades tales como la resistencia a la compresión, la porosidad y la permeabilidad [10]. Es importante considerar que el cemento hidratado está conformado por microestructuras porosas desordenadas, por lo que las medidas de área superficial pueden indicar no solo la finesa de la microestructura, sino también la tortuosidad y la permeabilidad de las fases hidratadas.

Los sistemas aditivados con $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ presentaron mayor variación de la permeabilidad, es por ello que se determinó su área superficial a través de ensayos de adsorción por nitrógeno (Figura 4).

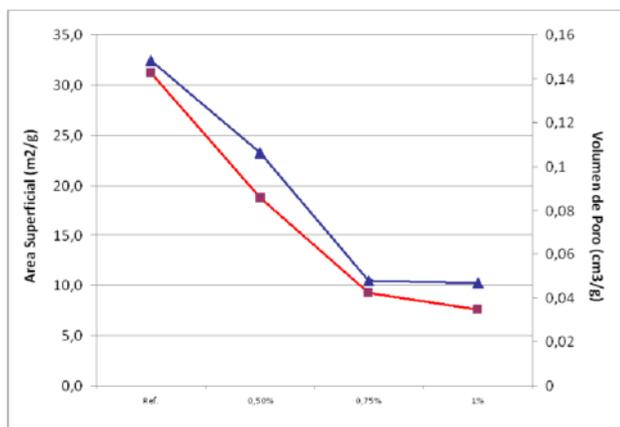
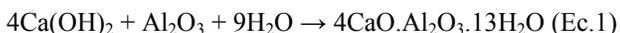


Fig. 4. Área superficial y volumen de poro de los sistemas aditivados con nanopartículas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (la línea color rojo se refiere al área superficial y la línea color azul al volumen de poro)

Los resultados señalaron una importante disminución en al menos un orden de magnitud en el área superficial y volumen de poro de los sistemas estudiados. Dicho comportamiento es clara evidencia de la densificación de la matriz cementante por la adición de nanopartículas, y su ya mencionado efecto puzolánico, es decir, su reacción con la portlandita para una mayor y más rápida producción de geles hidratados (Ec. 1) [11].



A continuación se citan algunas de las ventajas que tiene este tipo de material al reaccionar con cemento:

- El hidróxido de calcio o portlandita es consumido en lugar de ser generado, lo cual es importante para la durabilidad del cemento.
- Los productos de reacción disminuyen sus espacios capilares y por lo tanto es posible disminuir la permeabilidad, la porosidad y aumentar la resistencia mecánica del cemento.
- Las nanopartículas actúan como centros de nucleación de cristalización del cemento hidratado debido a su alta superficie específica. Esto contribuye a controlar la

cinética de hidratación, ya que tienden a acelerar este proceso y favorecer la formación de geles CSH / CASH en la matriz de los sistemas cementantes, disminuyendo además los tiempos de fraguado.

-Las nanopartículas favorecen la disminución del tamaño y cantidad de cristales de portlandita y etringita, mientras se forma una mayor cantidad de gel nanométrico C-S-H. Asimismo, Las nanopartículas de alúmina actúan como un aditivo súper-fino, que se fija al resto de los agregados, a la denominada "Zona Interfacial de Transición" (ITZ *interfacial transition zone*), y a algunas zonas capilares de la matriz, esto trae como consecuencia, un incremento directo en las propiedades mecánicas de los sistemas, tales como: módulo elástico y esfuerzo a la compresión, al igual que una directa reducción en la permeabilidad de los mismos [12,13,14,15,16]

Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido y análisis elemental por Espectroscopia por Dispersión en la Energía (EDS)

La Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) permitió apreciar cambios morfológicos y microestructurales en las pastas de cemento hidratado. El gel CSH es el componente mayoritario en los cementos hidratados, ocupando entre 50-60 % del volumen de la fase sólida del cemento endurecido y tiene impacto directo en el fraguado y desarrollo de las propiedades mecánicas finales. Es común el uso de la tobermorita como el análogo cristalino del CSH, debido a la correspondencia en los arreglos Ca-Si de los silicatos de calcio hidratados. En relación a su morfología algunos autores han propuesto que la misma puede variar desde fibras, que alcanzan hasta 2 μm de longitud a estructuras tipo panal de abeja o estructuras macizas, laminares o redondeadas y otras con tendencia amorfa, todo ello depende del grado

de hidratación de las fases de silicato de calcio. En cuanto a la morfología de la portlandita, ésta se presenta en la matriz de cemento fraguado como cristales de forma hexagonal, alcanzando tamaños de hasta 40 μm y pueden agregarse en forma de columnas, ocupando alrededor de un 25% del volumen de la matriz de cemento hidratado, dependiendo de la relación agua cemento (w/c) y el tipo de aditivo utilizado. Otro producto de reacción característico de las pastas de cemento, es la etringuita, la cual suele tener forma de cristales alargados con hábito acicular similares a agrupaciones de agujas. La Figura 5 muestra la micrografía correspondiente al material de referencia, en ella se observan estructuras amorfas de gel CSH, apilamiento de cristales planares asignados a la portlandita, además de una leve presencia de etringuita; todas estas estructuras son características del cemento Portland hidratado.

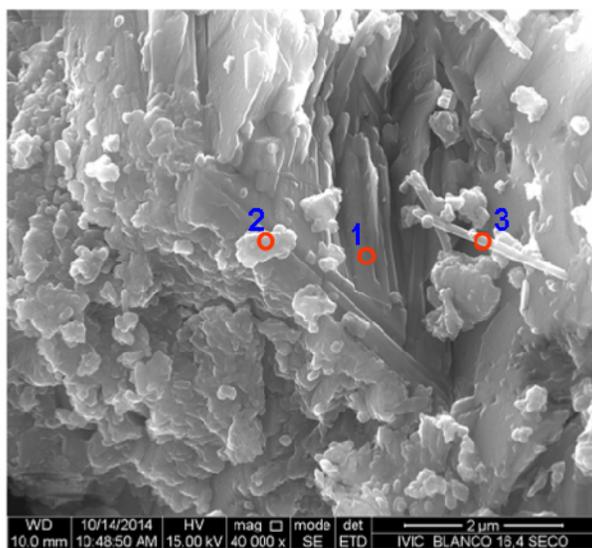


Fig. 5. Micrografía del material de referencia (cemento + agua, w/c=0.4). Productos de reacción: 1) Portlandita, 2) Gel CSH, 3) Agujas de etringuita.

La figura 6 muestra los espectros de análisis elemental por dispersión en la energía de rayos X (EDS), la cual muestra los picos característicos de la composición del

cemento Portland hidratado tomado en distintos puntos de la muestra de referencia, destacándose los elementos Ca, O, Si, elementos que componen a las fases portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) y el gel CSH (silicatos de calcio hidratados).

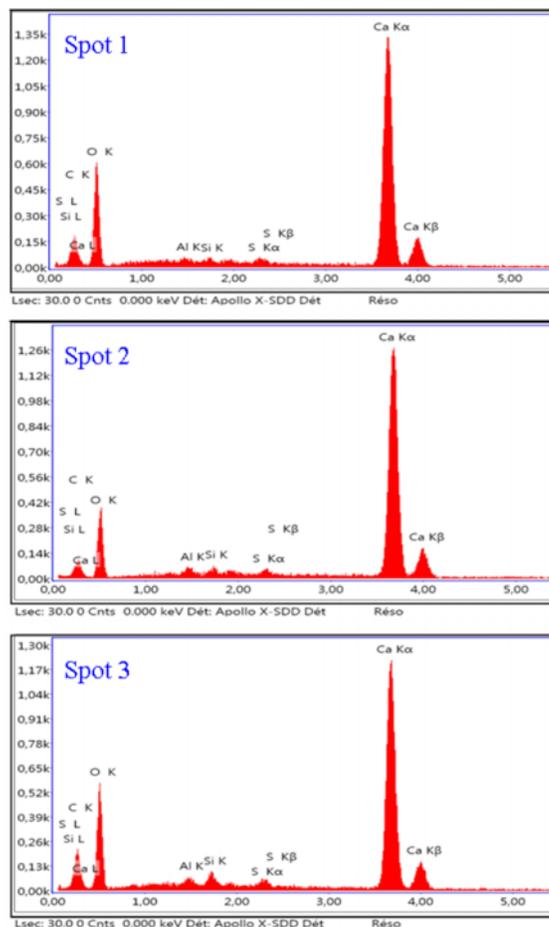


Fig.6. Análisis elemental realizado por EDS del material de referencia.

Los sistemas aditivados con nanopartículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ mostraron una clara variación de la morfología de los geles (CSH), menor proporción de geles amorfos y una matriz más densa, con presencia de portlandita (Figura 7). Asimismo, la figura 8 muestra los espectros de EDS, en la cual se observan los picos correspondientes a Ca, O, Si, en una mayor proporción que la muestra de referencia, lo cual sugiere una mayor tendencia a la formación de geles (silicatos de calcio hidratados).

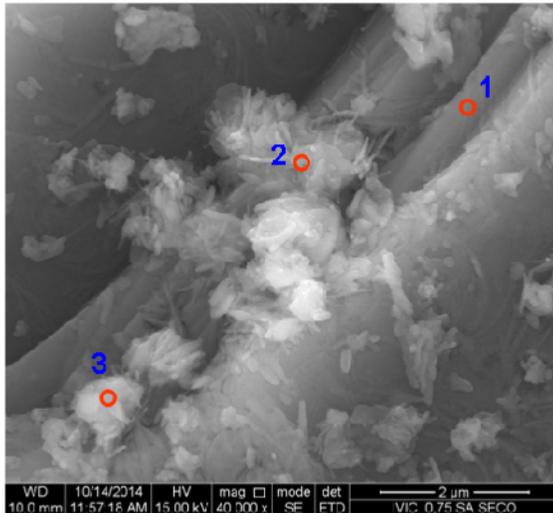


Fig.7. Micrografía de los sistemas cementantes aditivados con α - Al_2O_3 (0.75%).

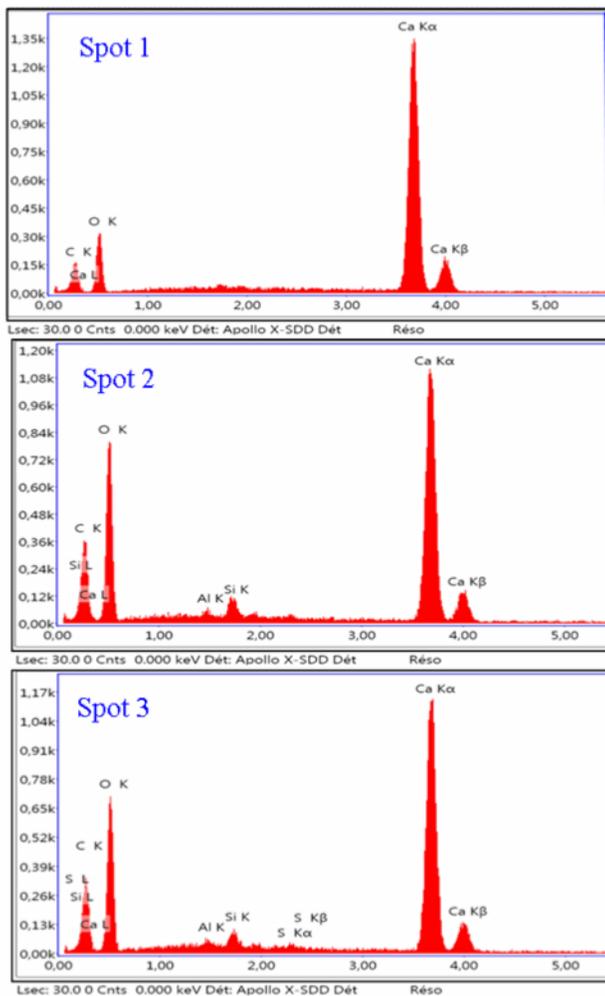


Fig.8. Análisis elemental por EDS de los sistemas cementantes aditivados con α - Al_2O_3 (0.75%).

En contraste, los materiales aditivados γ - Al_2O_3 muestran destacada presencia de cristales bien definidos de morfología tipo aguja y que se asignan a la etringita (Figura 9) [17,18], así como cambios notables en la morfología de los geles (CSH, CASH, CAH). En el espectro de EDS correspondiente a esta muestra, se puede observar un claro aumento de las señales correspondientes a Si, Al, S además de las de Ca y O, tal composición es concordante con las fases que se forman debido a la reacción puzolánica de la γ - Al_2O_3 con la matriz cementante, donde se favorece la formación de geles de silicatos de calcio hidratado (CSH) aluminosilicatos de calcio hidratados (CASH), y aluminatos de calcio hidratados (CAH) principalmente, así como también se produce como fase secundaria la etringita (sulfoaluminato de calcio) lo cual se evidencia por la presencia de azufre en el espectro.

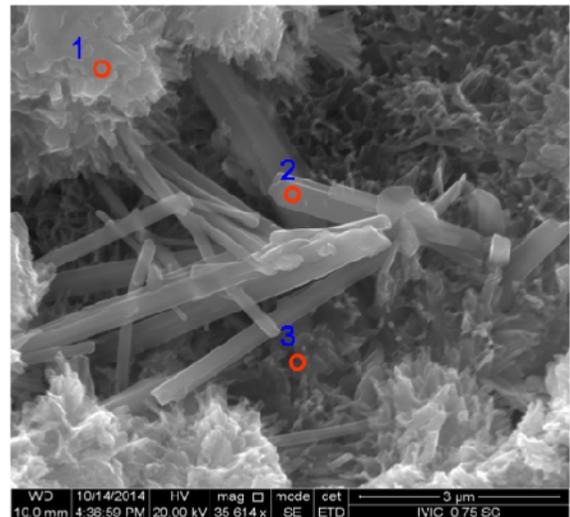


Fig.9. Micrografía de los sistemas cementantes aditivados con γ - Al_2O_3 (0.75%).

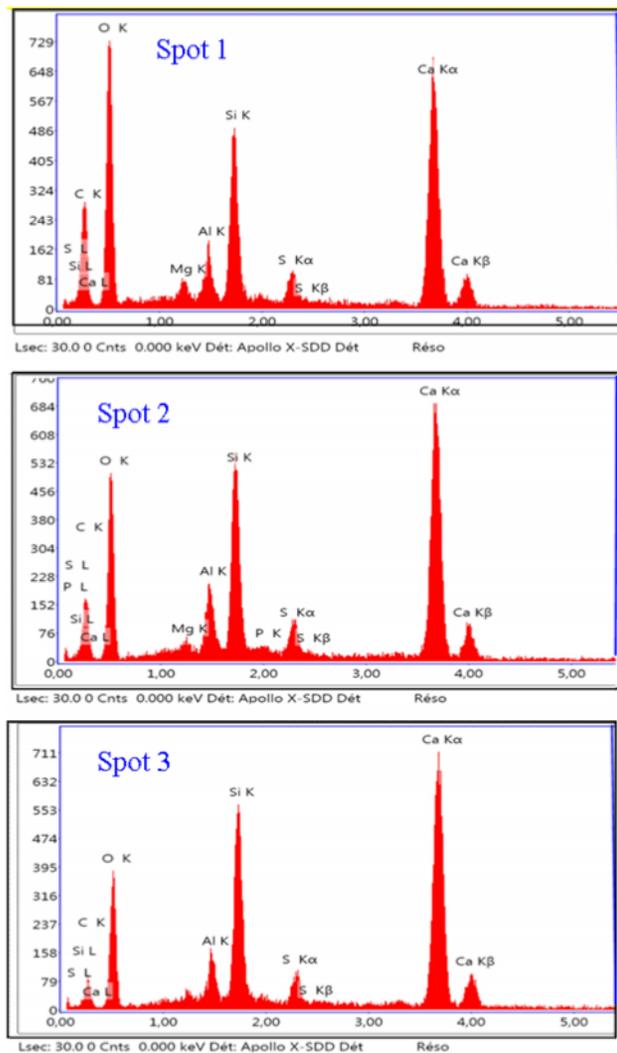


Fig.10. Análisis elemental por EDS de los sistemas cementantes aditivados con γ - Al_2O_3 (0.75%).

CONCLUSIONES

Las técnicas de caracterización utilizadas en el presente trabajo permitieron determinar los cambios microestructurales del cemento Portland hidratado, generados por la inclusión de diferentes concentraciones las nanoalúmina (fases alfa y gamma). Se evidenció el efecto filler de las nanopartículas de alfa alúmina, así como una clara variación de la morfología del gel hidratado. La matriz cementante aditivada con gamma alúmina mostró disminución de los espacios capilares como consecuencia del efecto puzolánico, favoreciendo

una mayor y más rápida producción de geles hidratados, destacándose además la presencia de cristales bien definidos de etringita adicional al cambio notorio de la morfología de los geles. A pesar de las muy bajas concentraciones utilizadas en función del peso del cemento fue posible apreciar cambios microestructurales importantes, los cuales a nivel macroscópico, impactan en el desarrollo de propiedades mecánicas. Este tipo de caracterización física y microestructural de sistemas cementantes es de suma importancia ya que permite evaluar la potencialidad del uso de nanopartículas en aplicaciones futuras, específicamente en el área de cementación de pozo.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue realizado con el apoyo del Centro de Ingeniería de Materiales y Nanotecnología, el Laboratorio de Química de Metales de Transición y el Laboratorio de Físicoquímica de Superficie del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC).

REFERENCIAS

- [1] Nelson B., Guillot D. (2006). "Well Cementing". Segunda edición. Sugar Land, TX: Schlumberger, pp. 1-288
- [2] Martínez R., Ganzer R., Huertas C., (2007) "Aplicaciones actuales y futuras de los nanotubos de carbono" Círculo de Innovación en Materiales, Tecnología Aeroespacial y Nanotecnología.
- [3] Matthews M. J., Pimenta M. A., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S., Endo M.(1999) "Origin of dispersive effects of the Raman D band in carbon materials" Phys. Rev. B 59, R6585(R) – Published 1.
- [4] Wen S, Chung DDL. Piezoresistivity-based strain sensing in carbon fiber reinforced cement (2007). ACI Mater J,104 (2): 171-179

- [5] Cao J.C., Chung D.D.L (2001) "Carbon fiber reinforced cement mortar improved by using acrylic dispersion as an admixture" Composite Materials Research Laboratory, University at Buffalo, State University of New York, Buffalo, NY 14260-4400, USA.
- [6] Sanchez F, Sobolev K.,(2010). "Nanotechnology in concrete – A review" *Construction and Building Materials* 24 , pp 2060–2071
- [7] El-Diasty, A. Salem. . (2013) "Applications of nanotechnology in the Oil and Gas industry: Latest Trends Worldwide and Future Challenges in Egypt." SPE 164716. El Cairo, SPE International
- [8] Flores I., (2009) "Obtención de nanopartículas de SiO₂ y su efecto en las propiedades microestructurales, mecánicas y reológicas en materiales cementantes". México, Universidad autónoma de Nuevo León.; pp.2-5
- [9] Gaitero JJ. Ibarra y., Campillo I. (2006), "Silica Nano-Particle Addition to control the Calcium Leaching in Cement-Based Materials" *Trends in Nanotechnology (TNT2005)*, Volume 203, Issue 6, pages 1313–1318.
- [10] Taylor H.F.W., (1990). "Cement Chemistry" Academic Press, San Diego, CA, 475 pp.
- [11] Caijun S., Robert L. (2000) "Pozzolanic reaction in the presence of chemical activators Part II. Reaction products and mechanism" *Cement and Concrete Research* 30:4, April 2000, Pages 607– 613
- [12] Mukhopadhyay AK. (2011) "Next generation nanobased concrete construction products: a review". *Nanotechnol Civil Infrastr.* 207:23.
- [13] Rashad AM. (2013) "A synopsis about the effect of nano-Al₂O₃, nano-Fe₂O₃, nano-Fe₃O₄ and nano-clay on some properties of cementitious materials – a short guide for civil engineer". *Mater Des.* 52:143–57.
- [14] Henche C., (2011) "Análisis de la adición de nanopartículas en la microestructura de materiales de base cemento" España, Universidad Politécnica de Madrid.
- [15] Nazari S. Riahi. (2011) "Al₂O₃ Nanoparticles in concrete and different curing media". *Energy and Buildings* 43:6 pp.1480-1488
- [16] Zhenhua Li, Huafeng Wang, Shan He, Yang Lu , Miao Wang, (2006), "Investigations on the preparation and mechanical properties of the nanoalumina reinforced cement composite", *Materials Letters* 60:3 pp 356-359.
- [17] P.K. Mehta, (1986). "Concrete: Structure, Properties and Materials", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, p 38.
- [18] Wojciech F., Panek R., Wdowin M., (2015) "SEM investigation of microstructures in hydration products of portland cement" 2nd International Multidisciplinary Microscopy and Microanalysis Congress Volume 164 of the series Springer Proceedings in Physics pp 105-112.