

## CEMENTOS MODIFICADOS CON BIOPOLÍMEROS PARA EL GEO-ALMACENAMIENTO DE CO<sub>2</sub>

Juan Cruz Barría<sup>1</sup>, Alejandra Espelet<sup>2</sup>, Oscar Miura<sup>2</sup>, Teresa Piqué<sup>3</sup>, Patricia Cerruti<sup>3</sup>,  
María José Rodríguez<sup>3</sup>, Diego Manzanal<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Universidad Nacional de la Patagonia San Juan Bosco, Comodoro Rivadavia, Chubut, Argentina  
– Laboratoire Navier, École des Ponts, Francia, juancruzbarria@gmail.com

<sup>2</sup> Universidad Nacional de la Patagonia San Juan Bosco, Comodoro Rivadavia, Chubut, Argentina.

<sup>3</sup> Instituto de Tecnología en Polímeros y Nanotecnología (ITPN-UBA-CONICET), Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina.

<sup>4</sup> Universidad Nacional de la Patagonia San Juan Bosco, - E.T.S.I. Caminos, Universidad Politécnica de Madrid.

### RESUMEN

---

En países desarrollados se implementa la tecnología de almacenamiento geológico de CO<sub>2</sub>, la cual consiste en la captación de CO<sub>2</sub>, su inyección y el estudio del comportamiento a largo plazo del reservorio. Cada pozo está constituido por una cañería de acero que se coloca a medida que se perfora el pozo. Posteriormente, se rellena el espacio anular entre la cañería y la formación geológica con lechada de cemento para garantizar su integridad. El objeto del presente trabajo es evaluar el comportamiento de la lechada de cemento con adición de nanocelulosa bacteriana, en estado fresco y endurecido, y el proceso de carbonatación al inyectar CO<sub>2</sub> en estado supercrítico. Los resultados muestran un mejoramiento de la resistencia a compresión, un aumento del módulo elástico y menor penetración de la carbonatación. Sin embargo, las propiedades de la pasta fresca se ven afectadas por la adición, aumentando su viscosidad y disminuyendo su fluido libre.

**Palabras claves:** cemento petrolero, pasta de cemento, nanocelulosa, almacenamiento de CO<sub>2</sub>, carbonatación supercrítica.

### INTRODUCCIÓN

La emisión de CO<sub>2</sub> a la atmósfera es la causa fundamental del cambio climático que se experimenta en el planeta [1]. Actualmente, sus efectos sobre el calentamiento global continúan siendo un tema de debate entre los científicos. A modo de prevenir que más CO<sub>2</sub> se emita a la atmósfera, varios países desarrollados analizaron la factibilidad de almacenar dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) en reservorios geológicos y oceánicos [2]. Esta nueva tecnología permite mitigar las emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera, posibilitando el almacenamiento de millones de m<sup>3</sup> de CO<sub>2</sub> [3]. En la actualidad, se encuentran en funcionamiento varios sitios en donde se inyecta CO<sub>2</sub> de manera continua [4]. Sin embargo, existe la incertidumbre del comportamiento de la integridad a largo plazo de los pozos que constituyen los reservorios geológicos de CO<sub>2</sub> [5].

Cada pozo está constituido por una camisa de acero de gran diámetro (casing) que se inserta a medida que se perfora el pozo. Finalizada la perforación, se llena el espacio anular entre la cañería y la formación geológica mediante una inyección de pasta de cemento.

Esta pasta de cemento está constituida por cemento, agua y diferentes aditivos que entre otras finalidades le otorgan bombeabilidad a la lechada. Este proceso, que es rutinario en la industria petrolera, asegura la integridad del pozo y protege al casing de la corrosión una vez retirado el lodo de perforación.

Para almacenar el CO<sub>2</sub>, se perfora interiormente el casing, y se lo inyecta en la pasta de cemento endurecida. Al entrar en contacto el CO<sub>2</sub> con el cemento, se inicia el proceso de carbonatación, proceso que es acelerado debido a la elevada temperatura y presión que se encuentra la pasta de cemento en el reservorio. Estas condiciones hacen que el CO<sub>2</sub> se encuentre en estado supercrítico (scCO<sub>2</sub>), comportándose como un fluido en su densidad, un gas en su viscosidad y con un alto contenido de CO<sub>2</sub> por unidad de volumen.

El proceso de carbonatación transforma el hidróxido de calcio (CH) en carbonatos de calcio (CC), y descalcifica el silicato de calcio hidratado (CSH), para también formar carbonatos de calcio [6]. La lixiviación del CH reduce el nivel de pH del cemento, lo cual puede llevar a la corrosión del casing y al comienzo de la descomposición del CSH [7]. Este proceso de carbonatación tiende a modificar el comportamiento poro-mecánico del cemento, el cual puede llevar a perder la integridad en el pozo, si no es analizado previamente.

Es por eso que varios autores utilizan distintos tipos de adiciones para reducir los efectos negativos de la carbonatación en el cemento. La nanocelulosa bacteriana (NCB) es un nuevo tipo de material de alta resistencia [8], la cual puede mejorar el comportamiento del cemento endurecido en contacto con scCO<sub>2</sub>. Existen estudios sobre el comportamiento de nanocelulosa incorporada en el cemento, la cual tiende a mejorar ciertos aspectos como la resistencia mecánica, microestructura y resistencia térmica [9]. La NCB es una nanofibra producida por una bacteria mediante un proceso medioambientalmente amigable. La estructura morfológica de la misma es en forma de mantas formadas por fibras de diámetro nanométrico (aprox. 20-40 nm) y de longitud micrométrica

En este trabajo se presentará los resultados de ensayos típicos de la industria petrolera como fluido libre y tiempo de espesamiento, y también se analizará el comportamiento mecánico del cemento realizando ensayos de compresión simple en probetas cilíndricas carbonatadas con CO<sub>2</sub> en condiciones supercríticas.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Cemento utilizado

El cemento utilizado fue cemento para pozos petrolíferos Clase G, provisto por la empresa Petroquímica Comodoro Rivadavia S.A. Es un cemento fabricado y certificado bajo normas del American Petroleum Institute (API Spec. 10 A) [10]. Este tipo de cemento se utiliza para la elaboración de lechadas para cementar las camisas de acero, de los pozos de petróleo o gas, a las paredes de las perforaciones realizadas por los barrenos y así sellar el espacio anular entre ambas y además colmatar las formaciones porosas del terreno. Por sus propiedades, permite ser utilizado desde la boca de pozo hasta una profundidad de 2440 metros. Está diseñado para conservar sus propiedades aún sometido a altas temperaturas y presiones, y deberá responder satisfactoriamente al empleo de aceleradores y/o retardadores de fraguado, habitualmente utilizados en la elaboración de las lechadas de cemento. La composición química se encuentra detallada en la Tabla 1.

**Tabla 1:** Composición química del cemento.

Composición [% peso total]	CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	Total álcali eq.
	62,39	21,23	2,22	3,84	5,07	2,40	0,64

## Aditivos utilizados

La nanocelulosa bacteriana fue proporcionada por un spin-off del Instituto de Tecnología en Polímeros y Nanotecnología de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Buenos Aires (ITPN-FIUBA). Consta de nanofibras de celulosa, provista en forma de membrana, la cual contiene 98% agua y 2% nanocelulosa. Para emplearla como aditivo en estado líquido, la membrana fue triturada y posteriormente colocada en un baño ultrasónico, que permite separar las fibras aglomeradas de nanocelulosa para obtener una mejor distribución [11].

Se prepararon dos mezclas de lechada de cemento, una sin aditivo denominada mezcla patrón (CP) y otra con nanocelulosa bacteriana en una dosis de 0,05 % (NCB05) sobre peso de cemento (S.P.C). La cantidad de cemento utilizada por mezcla fue 792 g y la relación agua-cemento en peso utilizada en ambas mezclas fue de 0,44.

La nanocelulosa, en estado fresco, aumenta la consistencia de la pasta de cemento [12], por tal motivo se empleó un aditivo superplastificante (SP) a base de policarboxilatos para obtener igual consistencia de la mezcla patrón. Con ambas mezclas, se elaboraron probetas cilíndricas compactadas según Norma API 10A de 3,80 cm de diámetro y 7,60 cm de altura [10]. La Tabla 2 muestra las dosificaciones utilizadas.

**Tabla 2:** Dosificaciones.

Mezcla	Agua [%]	Cemento [%]	NCB [% S.P.C]	SP [% S.P.C]
CP	30,6	69,4	0	0
NCB05	30,5	69,2	0,05	De 0,3 a 0,4

## Tiempo de espesamiento

Durante la operación de cementado del pozo, la lechada de cemento debe mantener durante toda la operación un grado adecuado de bombeabilidad. Para ello, durante esta operación, no se debe alcanzar el tiempo de espesamiento. Una vez alcanzado el tiempo de espesamiento, la mezcla no es bombeable.

Su determinación se realiza con un Consistómetro de alta presión y alta temperatura (Figura 1). Éste mide la viscosidad de la lechada de cemento, la cual expone a un conjunto de parámetros controlados de agitación, temperatura, y presión que simulan las condiciones del fondo del pozo y mide el torque generado por la lechada de cemento, según la Specification for Cement 10A de la American Petroleum Institute (API) [10]. La presión y temperatura se modifica cada 2 minutos, alcanzando finalmente los 35,6 MPa y 52 °C hasta que finalice el ensayo. El tiempo de espesamiento es la cantidad de minutos necesarios para alcanzar una viscosidad de 100 unidades Bearden (Bc).



**Figura 1:** Consistómetro de alta presión.

## Fluido libre

En la industria petrolera, el fluido libre es el agua que se separa del cemento una vez que la lechada de cemento se encuentra en reposo.

El ensayo de fluido libre se realiza acondicionando la lechada de cemento en un Consistómetro Atmosférico, específicamente diseñado para preparar lechadas de cemento para la prueba de varios parámetros, entre ellos el de agua libre, según la Specification for Cement 10A de la American Petroleum Institute (API) [10]. Acondicionada la mezcla, se traslada a un matraz de Erlenmeyer y se la deja reposar durante dos horas. Transcurrido ese tiempo, el agua que aflora en la parte superior se extrae con una pipeta y se mide su volumen. El fluido libre se calcula con la siguiente expresión:

$$\varphi = \frac{V_{FF} \cdot \rho}{m_s} \cdot 100 \quad (1)$$

En donde:  $\varphi$  es la fracción volumétrica del fluido libre expresado en porcentaje,  $V_{FF}$  es el volumen recolectado con la pipeta,  $m_s$  es la masa de la lechada de cemento y  $\rho$  es la densidad de la lechada en  $\text{g/cm}^3$ .

## Carbonatación en condiciones supercríticas

La carbonatación se realizó en una celda de titanio resistente a altas presiones y temperaturas. Las muestras fueron colocadas en el interior sobre una grilla de acero inoxidable y la celda fue sellada. Se conectó a una línea de presión de  $\text{CO}_2$  a 5 MPa, y por medio de una bomba de desplazamiento positivo, posteriormente se inyectó más  $\text{CO}_2$  hasta una presión de 8 MPa. La celda se conectó a un sistema de calefacción mediante resistencias eléctricas hasta llegar a los 90 °C. La presión fue regulada hasta llegar a los 20 MPa y estas condiciones de presión y temperatura fueron mantenidas durante todo el ensayo. La Figura 2 muestra la celda utilizada.



**Figura 2:** Celda de alta presión y alta temperatura.

## Ensayos de compresión simple

Los ensayos fueron realizados en una máquina de ensayos universales de 100 kN con una velocidad de 0,5 mm/min. Los valores obtenidos fueron el promedio de 3 ensayos.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Tiempo de espesamiento

Al adicionar nanocelulosa bacteriana a la lechada de cemento, aumenta la viscosidad [14]. Para obtener igual consistencia a la mezcla patrón, se agregó un aditivo superplastificante a base de policarboxilatos, cuyo porcentaje se determinó realizando determinación de ensayos de tiempo de espesamiento con diferentes dosis. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

**Tabla 3:** Ensayo de tiempo de espesamiento.

Mezcla	SP [% S.P.C]	Tiempo de espesamiento [min]
CP	0	98
	0,30	-
NCB05	0,35	98
	0,40	125

Con dosis igual o menor a 0,30 % de aditivo superplastificante, no es posible finalizar el ensayo de tiempo de espesamiento. Con dosis de 0,35 %, se llega a un valor igual a la mezcla patrón, y con 0,40 % la lechada de cemento se mantiene bombeable más tiempo.

Se observa que una pequeña variación en la dosis del aditivo (0,05 %) incrementa la bombeabilidad en aproximadamente media hora (se requieren 27 minutos más en alcanzar la viscosidad de 100 Bc). Esto permite un mayor tiempo de bombeabilidad, pero si no se controla puede demorar la puesta en servicio del pozo. Estudios realizados indican que una mayor cantidad de superplastificante reduce la probabilidad del cemento en iniciar su espesamiento y de las reacciones de hidrataciones en el cemento [13].

### Fluido libre

Para comparar los resultados de fluido libre, se incorporó la misma dosis de aditivo superplastificante a ambas lechadas. Los resultados se indican en la Tabla 4. Se observa que para una misma dosis de superplastificante, el fluido libre se reduce considerablemente para las mezclas con nanocelulosa bacteriana. La razón es que la nanocelulosa bacteriana tiene la capacidad de retener agua [9].

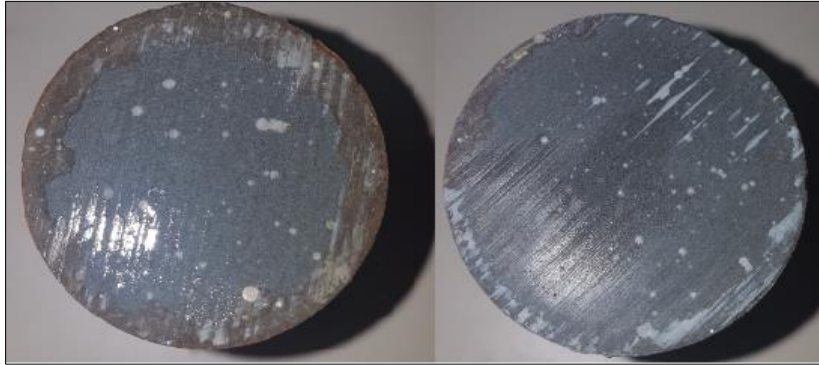
**Tabla 4:** Resultados fluido libre.

Mezcla	SP [% S.P.C]	Fluido libre [%]
CP	0,3	1,30
	0,4	1,10
NCB05	0,3	0,65
	0,4	0,58

Estudios realizados indican que el agua retenida por la mezcla no se traduce en futura porosidad en la pasta de cemento, al contrario, la adición de nanocelulosa bacteriana tiende a reducir la porosidad capilar, y se debe al aumento en el grado de hidratación [14-16], mientras que la porosidad total es mantenida en alrededor del 39-40 % [17].

## Carbonatación

En la Figura 3 se observa la penetración de carbonatación en las dos pastas de cemento. La muestra patrón, CP (izquierda) y la muestra con nanocelulosa bacteriana NCB05 (derecha).



**Figura 3:** Penetración debido al  $scCO_2$  en CP y NCB05.

Las muestras con nanocelulosa bacteriana, al verse disminuida la porosidad capilar, tiende a reducir los fenómenos de transporte como la advección y difusión en el cemento, por lo que reduce el grado de carbonatación [17].

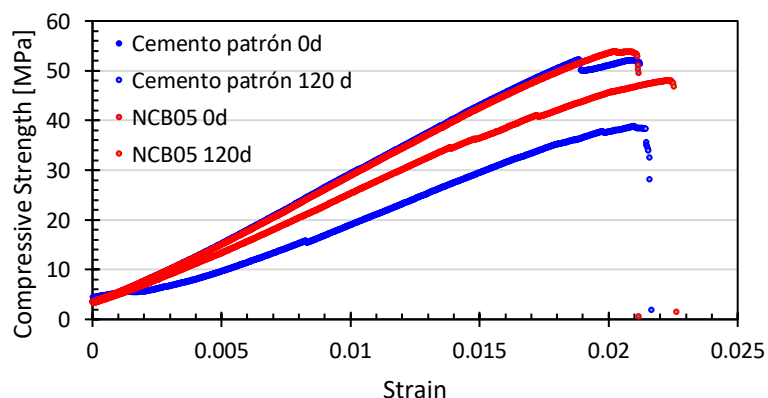
## Resistencia a compresión.

Los resultados de los ensayos a compresión simple se indican en la Tabla 5. La nanocelulosa bacteriana aumenta el grado de hidratación, debido a que el agua retenida por la NCB luego es liberada para hidratar al cemento [18]. Este aumento en el grado de hidratación, tiende a aumentar la resistencia a la compresión.

**Tabla 5:** Resultados resistencia a la compresión.

Mezcla	Sin carbonatación [MPa]		120 días de carbonatación [MPa]	
	Resistencia máxima	Módulo de Young	Resistencia máxima	Módulo de Young
CP	52	25,7	38	16,4
NCB05	55	24,3	48	22,1

La Figura 4 muestra la variación en la tenacidad de las muestras luego de la carbonatación supercrítica.



**Figura 4:** Curvas Tensión-deformación de muestras carbonatadas.

La carbonatación atmosférica tiende a disminuir la porosidad por precipitación de carbonatos y a aumentar el tamaño crítico de los poros [19]. Esta disminución en la porosidad durante la carbonatación atmosférica tiende a aumentar la resistencia a la compresión del cemento [20], debido a que el carbonato cálcico tiene mejores propiedades mecánicas que el hidróxido de calcio.

La carbonatación en estado supercrítico también reduce la porosidad y reduce el tamaño crítico de los poros [17, 21]. Sin embargo, luego de la rápida disolución del hidróxido de calcio, el silicato de calcio hidratado empieza a descalcificarse, perdiendo su integridad de manera considerable y a generar porosidad dentro de la matriz del CSH [7, 17].

En las muestras con nanocelulosa bacterial, el aumento en el grado de hidratación genera una disminución en la porosidad de la muestra, por lo que el avance de la reacción del CO<sub>2</sub> con los productos de hidratación es ralentizado [22]. Esto reduce la degradación del silicato de calcio hidratado, por lo que la resistencia a la compresión, luego de la carbonatación, es mayor comparada con el cemento patrón. A su vez, el módulo de Young depende de la contribución de los compuestos del cemento. Estos componentes, al verse menos afectados por la carbonatación, disminuyen en menor medida el módulo de Young en comparación con el cemento patrón.

## CONCLUSIONES

En este trabajo se analizó el comportamiento de lechadas de cemento modificadas con nanocelulosa bacterial, en estado fresco y en estado endurecido. Los resultados muestran que:

- La incorporación de nanocelulosa bacterial, produce en el estado fresco un aumento de la viscosidad, por lo que es necesario adicionar un superplastificante para que su comportamiento sea similar al cemento patrón.
- Con 0,35 % de superplastificante en base a policarboxilatos, la viscosidad de la lechada modificada es similar a la viscosidad de la lechada sin modificar.
- El tiempo de espesamiento de la lechada con incorporación de nanocelulosa bacterial es muy sensible ante pequeñas variaciones en la dosis de superplastificante.
- Resultados en los ensayos de fluido libre demuestran que más agua queda adsorbida por la pasta de cemento con NCB, así evitando mayor sedimentación entre fases.
- Las muestras con adición de NCB muestran un aumento en la resistencia a compresión simple, dado que la nanocelulosa retiene agua y la libera a medida que se produce el proceso de hidratación, es por esto que resultados obtenidos por distintos autores muestran un aumento en el grado de hidratación luego de 28 días de curado, lo que lleva a un aumento en su resistencia mecánica.
- Las lechadas modificadas con NCB, tienen una menor penetración de CO<sub>2</sub> en su interior debido a la reducción en su porosidad capilar durante el proceso de hidratación. Esto también se ve reflejado en los ensayos de compresión simple, en los cuales, la resistencia en estas probetas se ve menos afectada por la carbonatación en comparación al cemento patrón.

Los resultados de distintos autores y los presentes en este trabajo son motivadores para continuar realizando experiencias con este nuevo material y extrapolarlo a otras aplicaciones dentro de la ingeniería civil.

## REFERENCIAS

- [1] IPCC the intergovernmental panel on climate change, "Climate Change 2007: Impacts, Adaptation and Vulnerability", Geneva, (2007).
- [2] Lokhorst A, Wildenborg T, "Introduction on CO<sub>2</sub> geological storage. Classification of storage options", Oil and Gas Science and Technology, Vol. 60, Nº 3, (2005), 513-515.
- [3] Bachu S et al., "CO<sub>2</sub> storage capacity estimation: Methodology and gaps", International Journal of Greenhouse Gas Control, Vol. 1, Nº 4, (2007), 430-443.
- [4] Michael K et al., "Geological storage of CO<sub>2</sub> in saline aquifers — A review of the experience from existing storage operations", International Journal of Greenhouse Gas Control, Vol. 4, Nº 4, (2010), 659-667.
- [5] Bai M, Zhang Z, Fu X, "A review on well integrity issues for CO<sub>2</sub> geological storage and enhanced gas recovery", Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 59, (2016), 920-926.
- [6] Trezza MA, Scian AN, "Aporte de las técnicas ATD/TG y espectroscopía FT-IR al estudio de la carbonatación de la matriz cementicia", Afinidad, Vol. 70, Nº 562, (2013), 112-117.
- [7] Morandeau A, Thiéry M, Dangla P, "Impact of accelerated carbonation on OPC cement paste blended with fly ash", Cement and Concrete Research, Vol. 67, (2015), 226-236.
- [8] Mejdoub R, Hammi H, Suñol JJ, Khitouni M, Boufi S, "Nanofibrillated cellulose as nanoreinforcement in Portland cement: Thermal, mechanical and microstructural properties", Journal of Composite Materials, Vol. 51, Nº 17, (2017), 2491-2503.
- [9] Gómez Hoyos C, Cristia E, Vázquez A, "Effect of cellulose microcrystalline particles on properties of cement based composites", Materials and Design, Vol. 51, (2013), 810-818.
- [10] API Specification 10A, "Specification for cements and materials for well cementing", (2010).
- [11] Barbash VA, Yaschenko OV, Alushkin SV, Kondratyuk AS, Posudievsky OY, Koshechko VG, "The effect of mechanochemical treatment of the cellulose on characteristics of nanocellulose films", Nanoscale Research Letters, Vol. 11, Nº 1, (2016), 16-23.
- [12] Hoyos CG, Zuluaga R, Gañán P, Pique TM, Vazquez A, "Cellulose nanofibrils extracted from fique fibers as bio-based cement additive", Journal of Cleaner Production, Vol. 235, (2019), 1540-1548.
- [13] Fu T, Montes F, Suraneni P, Youngblood J, Weiss J, "The influence of cellulose nanocrystals on the hydration and flexural strength of Portland cement pastes", Polymers, Vol. 9, Nº 9, (2017).
- [14] Barría JC, Manzanal D, Martín CM, Pique TM, Pereira JM, "Cement-rock interface subjected to scCO<sub>2</sub>", in 14th International Congress Rock Mechanics and Geotechnical Engineering, (2019), 3196-3203.
- [15] Barría JC, Vazquez A, Pereira J, Manzanal D, "Effect of bacterial nano cellulose on the fresh and hardened states of oil-well cement", (2020).
- [16] Hiseine OA, Wilson W, Sorelli L, Tolnai B, Tagnit-Hamou A, "Nanocellulose for improved concrete performance: A macro-to-micro investigation for disclosing the effects of cellulose filaments on strength of cement systems", Construction and Building Materials, Vol. 206, (2019), 84-96.
- [17] Barría JC, Manzanal D, Pereira JM, Ghabezloo S, "Study on poromechanical changes of nanocellulose cement composite subjected to supercritical CO<sub>2</sub>", (2020).
- [18] Hiseine OA, Omeran AF, Tagnit-Hamou A, "Influence of cellulose filaments on cement paste and concrete", Journal of Materials in Civil Engineering, Vol. 30, Nº 6, (2018), 1-14.
- [19] Shah V, Scrivener K, Bhattacharjee B, Bishnoi S, "Changes in microstructure characteristics of cement paste on carbonation", Cement and Concrete Research, Vol. 109, (2018), 184-197.
- [20] Ashraf W, "Carbonation of cement-based materials: Challenges and opportunities", Construction and Building Materials, Vol. 120, (2016), 558-570.
- [21] Lesti M, Tiemeyer C, Plank J, "CO<sub>2</sub> stability of Portland cement based well cementing systems for use on carbon capture & storage (CCS) wells", Cement and Concrete Research, Vol. 45, Nº 1, (2013), 45-54.
- [22] Villagrán-Zaccardi YA, Pico-Cortés CM, Zega CJ, "Incidencia del árido reciclado sobre la durabilidad del hormigón armado frente a la corrosión", in XV Congreso Latinoamericano de Patología de Construcción y XVII Congreso de Control de Calidad en la Construcción, (2019), Vol. 1.