

CUANTIFICACIÓN DE LA ACTIVIDAD PUZOLÁNICA DE LAS MICROESFERAS HUECAS DE VIDRIO

Christian M. Martín^{1,2}, Nadia B. Scarponi³, Yury A. Villagrán^{3,5}, Diego Manzanal^{4,6},
Teresa M. Pique²

¹ Instituto de Tecnología en Polímeros y Nanotecnología (ITPN UBA-CONICET),
Av. Las Heras 2214, 1426, Buenos Aires, Argentina.

² Universidad de Buenos Aires (UBA), Facultad de Ingeniería, LAME,
Av. Las Heras 2214, 1426, Buenos Aires, Argentina.

³ LEMIT, CICIPBA, 52 entre 121 y 122 s/n, 1900, La Plata, Argentina.

⁴ Universidad Nacional de la Patagonia, Facultad de Ingeniería, Dpto. Ingeniería Civil, RP N°1 km4,
Ciudad Universitaria, 9005, Comodoro Rivadavia, Argentina.

⁵ Magnel Vandepitte Lab, Ghent University, Technologiepark-Zwijnaarde 60, 9052 Gent, Bélgica.

⁶ ETS de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos, Universidad Politécnica de Madrid, c/ Prof.
Aranguren 3, Ciudad Universitaria, 28040, Madrid, España.

RESUMEN

Las microesferas huecas de vidrio (MEHV) se han utilizado ampliamente en la industria petrolera para cementar pozos con lechadas de cemento de baja densidad. Esta adición consiste en un material liviano de alta resistencia fabricado a partir de vidrio de borosilicato. La actividad puzolánica de las MEHV es de gran interés en estas aplicaciones. Para comprender la interacción entre las MEHV y el cemento petrolero, se estudian dos clases de MEHV de diferentes resistencias al aplastamiento (27 y 41 MPa). Estas MEHV fueron evaluadas mediante el ensayo de Chapelle modificado y el índice de actividad puzolánica (IAP), incorporándolas en 10% de reemplazo en peso de cemento. Los resultados muestran que las MEHV interactúan con el cemento produciéndose una reacción puzolánica. Sin embargo, debido a la interacción mecánica de la lechada de cemento con las MEHV, el IAP podría no ser una forma adecuada de cuantificarla.

Palabras claves: microesferas huecas de vidrio, puzolanidad, reactividad, cemento petrolero.

INTRODUCCIÓN

A fin de obtener lechadas de cemento alivianadas, diferentes materiales de baja densidad han sido utilizados para la cementación de pozos petroleros. Dentro de esta aplicación, las MEHV son muy populares y se han utilizado ampliamente. Estas conforman un material liviano de alta resistencia fabricado a partir de vidrio de borosilicato. Consisten en burbujas esféricas de vidrio con determinado espesor de cáscara que le proporciona una alta resistencia al aplastamiento. Se clasifican en clases de acuerdo a su resistencia al aplastamiento. Su cáscara está compuesta principalmente de SiO₂ (60-87%) [1]. Son producidas con un tamaño de partícula de entre 20 y 70 micrómetros, densidades de 0,1 a 0,8 g/cm³, y resistencias al aplastamiento de hasta 186 MPa (27000 psi).

Las lechadas de cemento en estado fresco ocupan el espacio comprendido entre el macizo rocoso y el casing. En este estado generan una presión de tipo hidrostático sobre el macizo rocoso que puede superar su resistencia o gradiente de fractura. Este se define como la

presión requerida para generar fracturas en una roca a una profundidad dada. La presión de tipo hidrostática que ejerce la lechada de cemento en estado fresco se controla ajustando su densidad para que la presión de tipo hidrostática que ejerce sobre la roca sea inferior al gradiente de fractura. En este contexto, la excepcionalmente baja densidad de las MEHV las hacen apropiadas para su uso en lechadas de cemento para pozos de extracción de petróleo ubicados en macizos rocosos de bajo gradiente de fractura.

La primera aplicación de campo de las MEHV en la industria petrolera data del año 1980 en un pozo en alta mar en el Golfo de México en el que se presentaban inconvenientes debido al bajo gradiente de fractura [2]. Se realizaron dos trabajos de cementación utilizando lechadas de cemento con MEHV. Se logró una lechada de cemento de baja densidad (1115 kg/m^3) con mejores propiedades mecánicas que las lechadas de cemento alivianadas tradicionales. Luego de esta primera y exitosa aplicación de campo, las MEHV han sido estudiadas para comprender su comportamiento en las condiciones presentes en pozos petroleros. Estos estudios se centraron principalmente en las propiedades obtenidas en las lechadas de cemento con diferentes clases y porcentajes de MEHV.

Mavares y Pertuz [3] y Abdullah et al. [4] intentaron diseñar lechadas para cementar pozos que atraviesan formaciones de bajo gradiente de fractura. Ambos alcanzaron los requisitos establecidos para esta aplicación con la incorporación de MEHV en proporciones de entre 12 y 20 % en peso de cemento. Diseñaron lechadas con densidades de entre 1730 kg/m^3 y 1500 kg/m^3 , y resistencias a la compresión uniaxial de 33 MPa a 17 MPa. Ya sea por no alcanzar la densidad objetivo o la resistencia a la compresión, las lechadas alivianadas de forma tradicional (aumento de la relación a/c) no resultaron apropiadas.

Mata y Calubayan [5] analizaron la relación entre densidad de lechada, porcentaje de reemplazo de cemento por MEHV, resistencia al aplastamiento de MEHV y resistencia a la compresión de las lechadas de cemento obtenidas. Mantuvieron constante la relación a/c y fijaron cuatro densidades objetivo: 1260 kg/m^3 , 1320 kg/m^3 , 1380 g/m^3 y 1440 kg/m^3 . Estas densidades se lograron reemplazando el cemento con MEHV en diferentes proporciones. Se esperaba que las lechadas de cemento con adición de las MEHV de mayor resistencia al aplastamiento fueran las de mayor resistencia a la compresión. Sin embargo, la resistencia a la compresión de las lechadas de cemento alivianadas se vio más afectada por la densidad de las MEHV que por su resistencia al aplastamiento. La densidad de las MEHV podría ser más importante que su resistencia al aplastamiento ya que a mayor densidad, se necesita un mayor volumen de MEHV para bajar la densidad de la lechada de cemento a una densidad objetivo. Siendo las MEHV huecas, incorporarlas en un mayor volumen implica aumentar la porosidad no interconectada de la lechada, disminuyendo su resistencia a la compresión independientemente de la resistencia al aplastamiento de las MEHV.

A pesar de la existencia de este tipo de trabajos, la interacción entre el cemento y las MEHV aún debe ser estudiada. Dado que las MEHV consisten en gran medida de sílice amorfa, es probable que exista actividad puzolánica entre este material y el cemento. Los materiales puzolánicos reaccionan con el hidróxido de calcio (CH) presente en la pasta de cemento para formar silicato de calcio hidratado (C-S-H), el cual incrementa tanto la resistencia como la durabilidad. La reactividad de los materiales puzolánicos depende de su composición química, la relación a/c y la proporción utilizada. El interés de esta reactividad surge del potencial aporte que puedan tener las MEHV a la resistencia y el desarrollo de microestructura.

Existen trabajos que estudiaron la interacción entre la pasta de cemento y partículas de vidrio. Por ejemplo, en la revisión realizada por Jani y Hogland [6] se estudió, entre otras propiedades, la actividad puzolánica y la reacción álcali sílice de esta adición. Para partículas de tamaño menor a $100 \mu\text{m}$ encontraron que existe actividad puzolánica, la cual

incrementa conforme se reduce el tamaño medio de partícula. Además, se indica un índice de actividad puzolánica de 80 %. Asimismo, reportaron que para partículas de vidrio de tamaño inferior a 150 μm y composición similar a las MEHV estudiadas en este trabajo la reacción álcali sílice es despreciable en porcentajes de reemplazo inferiores al 40 % y en función de la finura de las partículas.

Lanzón Torres y García-Ruiz [7] estudiaron la actividad puzolánica de microesferas huecas y de vidrio expandido, ambos con composición química similar a las MEHV que son evaluadas en este trabajo. Realizaron mediciones de resistencia a la compresión y conductividad en suspensiones de cal hidratada y de cemento sobre pastas con las adiciones antes mencionadas. Concluyen que ambas adiciones presentan actividad puzolánica, particularmente debido a los resultados obtenidos en la prueba de resistencia a la compresión. Además, las mediciones de conductividad desarrolladas en ambas condiciones (suspensiones de cal hidratada y cemento) respaldaron este comportamiento.

Este trabajo busca proveer una clarificación sobre la actividad puzolánica de las MEHV por medio de un método tradicional y otro novedoso. Algunos autores indicaron que este u otros materiales similares presentan actividad puzolánica, pero este comportamiento aún no fue confirmado. Se probaron dos clases diferentes de MEHV en una lechada de cemento petrolero con una dosificación dada. El programa experimental incluyó el ensayo de Chappelle modificado y la determinación de un índice de actividad puzolánica modificado (IAPm).

MATERIALES Y MÉTODOS

Materiales y dosificaciones

Para las lechadas de cemento se utilizó cemento pórtland clase G con moderada resistencia a los sulfatos [8] proporcionado por Petroquímica Comodoro Rivadavia (Argentina), dos clases de MEHV denominadas HGMS27 y HGMS41 (3M), superplastificante a base de policarboxilato (ADVA 570, GCP Applied Technologies) y agua desionizada. La Tabla 1 muestra la composición de óxidos del cemento clase G (Petroquímica Comodoro Rivadavia) y de ambas clases de MEHV. El cemento clase G tiene una densidad de 3110 kg/m^3 . Las HGMS27 tienen una resistencia al aplastamiento de 27 MPa, una densidad de 280 kg/m^3 y un tamaño medio de partículas (D50) de 30 μm , mientras que las HGMS41 tiene una resistencia al aplastamiento de 41 MPa, una densidad de 460 kg/m^3 y un D50 de 40 μm .

Tabla 1: Composición de óxidos del cemento clase G, HGMS41 y HGMS27.

Elemento	Cemento clase G	HGMS41	HGMS27
SiO ₂	19,30	60,30	60,90
CaO	52,20	11,40	11,00
Na ₂ O	0,53	6,37	5,98
P ₂ O ₅	0,14	0,57	0,56
SO ₃	2,09	0,27	0,29
Al ₂ O ₃	3,30	0,08	0,14
MgO	3,27	0,08	0,10
Fe ₂ O ₃	18,20	0,04	0,05
Otros	0,97	20,89	20,98

Se usó una relación agua a material cementante (a/mc) de 0,44 en todas las lechadas de acuerdo a lo especificado por el American Petroleum Institute para lechadas de cemento clase G [8]. El superplastificante con 33,9 % de sólidos fue incorporado en las lechadas

con MEHV para obtener una fluidez igual a la lechada de cemento sin adiciones (CS00). Se fijó 0,3 % y 0,2 % en peso líquido de superplastificante para las lechadas de cemento CS27, con HGMS27, y CS41, con HGMS41 respectivamente. La adición de 10 % en peso de MEHV se realizó como reemplazo de cemento. Estas proporciones se encuentran resumidas en la Tabla 2.

Tabla 2: Denominación y proporciones de las lechadas utilizadas.

	Cemento [kg/m ³]	HGMS41 [kg/m ³]	HGMS27 [kg/m ³]	Agua [kg/m ³]	Aditivo [kg/m ³]
CS00	1320,2	-	-	580,9	
CS41	952,5	105,8	-	465,6	2,1
CS27	829,0	-	92,1	405,3	2,8

El ensayo de Chapelle modificado fue utilizado para calcular el consumo de CH en presencia de las dos MEHV. De acuerdo con la norma NF P18 - 513 [9] se calculó la cantidad de CH consumido por gramo de MEHV en una solución de 2 g de CaO en 250 ml de agua durante 16 horas a 90 °C. Dadas las condiciones en la que este ensayo es realizado, se puede interpretar que el resultado evidenciará la máxima actividad puzolánica de la adición que se está evaluando. De acuerdo con NF P18 - 513 [9], a partir de la Ecuación 1 se puede obtener una medición directa de la actividad puzolánica de la adición obteniendo la cantidad de CH consumido por gramo de adición.

$$CH = 2 \cdot \frac{V_1 - V_2}{V_1} \cdot \frac{74}{56} \cdot 1000 \quad (1)$$

Donde CH: mg de CH consumido por g de MEHV, V_1 volumen de HCl (0,1 N) requerido para valorar 25,0±2 ml de solución de filtrado del experimento de referencia, y V_2 : el volumen de HCl (0,1 N) requerido para valorar 25,0±2 ml de solución de filtrado del experimento con MEHV.

A partir de los resultados obtenidos en los ensayos de compresión uniaxial para las lechadas de cemento en estudio, se puede obtener un IAPm de acuerdo a la Ecuación 2. La diferencia entre el IAP de la norma ASTM C-311 [10] y el IAPm hace referencia a que se trabajó con pasta y no mortero, con un porcentaje de reemplazo de cemento de 10 % en lugar de 20 % de la adición. En este trabajo, la resistencia a compresión uniaxial (RCU) se mide sobre lechadas de cemento, siguiendo los lineamientos del American Petroleum Institute [8]. El IAPm se obtuvo a los 7 y 28 días de edad de curado.

$$IAP \text{ modificado } [\%] = \frac{RC_{a,i}}{RC_{n,i}} \cdot 100 \quad (2)$$

Donde $RC_{a,i}$ es la RCU [MPa] de la lechada de cemento con adición de MEHV a la edad de curado i (7 o 28 días) y $RC_{p,i}$ el RCU [MPa] de la lechada de cemento sin adiciones a la edad de curado i (7 o 28 días).

El método normalizado fue adaptado para lechadas de cemento petrolero utilizando las proporciones indicadas en la Tabla 2. Además, de acuerdo con la especificación 10A del American Petroleum Institute [8], se moldearon probetas cúbicas de 5 cm de lado. Estas fueron ensayadas en una máquina universal INSTRON serie 5900 provista de un cabezal esférico, a una velocidad de 0,7 mm/min.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A fin de caracterizar las MEHV en términos de su actividad puzolánica, se realizó el ensayo de Chappelle modificado. Ambas MEHV evaluadas por este método arrojaron los resultados que se muestran en la Tabla 3. Se puede apreciar que las HGMS41 y HGMS27 muestran un consumo de CH de 1107 mg/g y 1365 mg/g respectivamente. Ambos consumos son superiores al límite estándar establecido en NF P18 - 513 [9] para considerar una adición como puzolana (700 miligramos de CH por gramo de adición). Por lo tanto, es posible referirse a ellas como puzolanas.

Tabla 3: CH consumido por gramo de MEHV de acuerdo al ensayo de Chappelle modificado.

Clase de MEHV	CH consumido por gramos de adición [mg/g MEHV]
HGMS41	1107
HGMS27	1365

Los resultados de este parámetro informados por Ali et al. y Vejmelková et al. [11, 12] para humo de sílice y cenizas volantes pulverizadas son, respectivamente, 1600 y 550 miligramos de CH por gramo de adición. Además, para las metacaolines comerciales estudiadas por Ferraz et al. [13] se obtuvieron valores que oscilan entre 900 y 1600 mgCH/g. Teniendo en cuenta estos resultados de referencia, HGMS41 y HGMS27 muestran una actividad puzolánica similar al de las metacaolines comerciales e inferior a la del humo de sílice.

Además, Ferraz et al. [13] establecieron una correlación entre el tamaño de partícula y los resultados obtenidos por este ensayo, a menor tamaño de partícula, mayor consumo de CH por gramo de adición. Esta relación está representada en la Figura 1 para HGMS41, HGMS27, las adiciones estudiadas por Ali et al. [11], el humo de sílice estudiado por Vejmelková et al. [12] y las metacaolines comerciales estudiadas por Ferraz et al. [13].

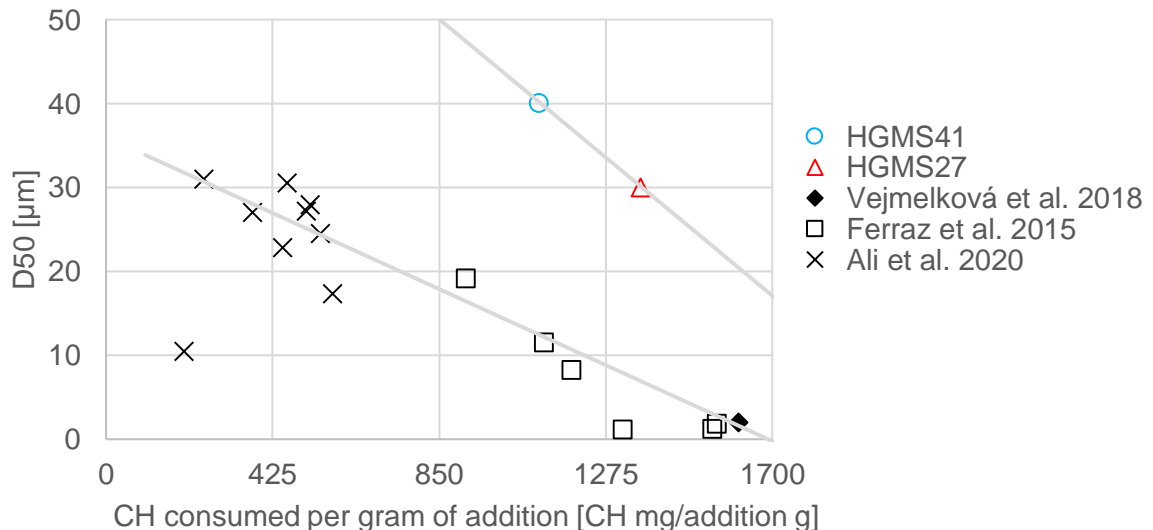


Figura 1: Resultados del ensayo de Chappelle modificado para ambas MEHV y para adiciones de referencia con variados tamaños medios [11, 12, 13].

La tendencia mencionada se verificó para los resultados informados en diferentes publicaciones [11, 12, 13] como se muestra en la Figura 1. Las MEHV presentaron una tendencia similar para mayores D50. Esta diferencia podría explicarse a partir de una mayor reactividad de las MEHV en comparación con cenizas volantes y metacaolines de

menor tamaño de los estudios citados. Las MEHV presentan un consumo de CH comparable al de las metacaolines comerciales estudiadas por Ferraz et al. [13]. La variación entre el consumo de CH de HGMS41 y de HGMS27 podría explicarse con sus diferentes tamaños medios de partícula.

Se midió el IAPm de acuerdo a la norma ASTM C-311 [10] y los resultados obtenidos a 7 y 28 días se representan en la Tabla 4. De acuerdo con la investigación desarrollada por Matos y Sousa-Coutinho [14] e Ismail et al. [15], un aumento significativo en la RCU después de 28 días representa la existencia de actividad puzolánica. Por lo tanto, la resistencia a la compresión de las tres lechadas se midió a 7 y 28 días de edad de curado.

Tabla 4: Resistencia a compresión uniaxial e índice de actividad puzolánica a 7 y 28 días de las lechadas de cemento estudiadas.

Lechada	RCU [MPa]		IAPm [%]	
	7 días	28 días	7 días	28 días
CS00	31,0	44,6	-	-
CS27	27,5	30,2	88,8	67,7
CS41	29,5	39,0	95,2	87,5

La norma ASTM C-618 [16] establece el límite para el IAP en 75 % considerando un reemplazo de cemento por la adición de 20 % en peso en un mortero con a/c de 0,50. Las MEHV fueron incorporadas en 10 % dada la baja trabajabilidad obtenida para proporciones mayores en lechadas de cemento con a/mc de 0,44. A pesar de las diferencias en las composiciones, el límite estándar para el IAP se utilizó como un valor de referencia. Ambas lechadas con 7 días de edad de curado presentaron un IAPm superior al 80 %, mientras que a los 28 días este índice es superior al 75 % solo para la lechada CS41. Los resultados obtenidos de IAPm parecieran indicar actividad puzolánica.

De todas maneras, la influencia de las adiciones huecas en la resistencia de la pasta no responde únicamente a la actividad puzolánica, ni siquiera a su resistencia al aplastamiento. Brooks et al. [17] expusieron que la resistencia a la compresión no se basa solo en la actividad puzolánica de la adición hueca sino también en otras propiedades como el tamaño medio de partícula, la resistencia al aplastamiento y las propiedades de la cáscara que las recubre. A mayor tamaño de partícula y menor espesor de cáscara, menor será la resistencia al aplastamiento y, por lo tanto, menor la RCU de las pastas de cemento. Por lo que, evaluar la actividad puzolánica utilizando únicamente medidas de resistencia a la compresión, no parecería ser el método más adecuado cuando se estudian adiciones huecas.

También debe ser considerado que su incorporación implica el incremento de la porosidad no interconectada. Esto explica por qué CS27 tiene menor IAPm que CS41. Dada la menor densidad de las HGMS27 en comparación con las HGMS41, 10 % en peso representa un mayor volumen de HGMS27 que de HGMS41, conduciendo a una mayor porosidad no interconectada. Esto induce a una menor RCU a pesar de que se verificó por el método de Chapelle modificado que HGMS27 tiene mayor actividad puzolánica. Esto pone nuevamente en evidencia que verificar la actividad puzolánica de materiales huecos por medio de ensayos a resistencia a la compresión podría no ser adecuado para cuantificar la actividad puzolánica de las MEHV.

CONCLUSIONES

En este trabajo, la reactividad puzolánica de dos clases de MEHV se cuantificó a partir de dos ensayos de referencia. La actividad puzolánica de las MEHV se confirma mediante la medición realizada por medio del ensayo de Chapelle modificado, indicando valores de consumo de CH superiores al límite estándar para ambas MEHV y similares a los de las metacaolines. En cuanto al IAPm, las propiedades de la cáscara de una partícula hueca y el volumen ocupado por la mezcla en la suspensión de cemento resultaron más importantes que su posible reactividad puzolánica. Por lo tanto, este ensayo puede no ser apropiado para cuantificar la actividad puzolánica de partículas como las MEHV.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo para la realización de este trabajo, de CONICET, la Universidad de Buenos Aires (Proyecto UBACYT 20020160100055BA) y la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (PICT 2016-4543 y PICT 2017-0091)

REFERENCIAS

- [1] Li F, Zhang Z, Li J, Pan D, Feng J, Shi R, Li B, "Study on the strength of titanium doped hollow glass microspheres", *J. Non. Cryst. Solids.*, 459, (2017), 18-25. doi:10.1016/j.noncrysol.2016.12.029
- [2] Smith RC, Powers CA, Dobkins TA, "New Ultra-Lightweight Cement With Super Strength", *J. Pet. Technol.*, 54, (1980), 1438-1444. doi:10.2118/8256-pa
- [3] Mavares FJ, Pertuz AD, "Diseño de un sistema cementante para pozos utilizados en anclaje de plataformas de producción en aguas profundas. Caso: Rio de Janeiro, Brasil", *Ver. la Fac. Ing. Univ. Cent. Venez.*, 28, (2013). http://www.scielo.org.ve/scielo.php?pid=S0798?40652013000100009&script=sci_arttext.
- [4] Abdullah MN, Bedford D, Wong SR y Yap HS, "Prehydrating High-strength Microspheres in Lightweight Cement Slurry Creates Value for Offshore Malaysian Operator", (2013). doi:10.2118/165796-ms
- [5] Mata C, Calubayan A, "Use of Hollow Glass Spheres in Lightweight Cements – Selection Criteria", (2016). doi:10.2118/182399-ms
- [6] Jani Y, Hogland W, "Waste glass in the production of cement and concrete – A review", *Journal of Environmental Chemical Engineering. Biochemical Pharmacology*, 2(3), (2014), 1767-1775. doi: 10.1016/j.jece.2014.03.016
- [7] Lanzón Torres M, García-Ruiz PA, "Lightweight pozzolanic materials used in mortars: Evaluation of their influence on density, mechanical strength and water absorption", *Cem. Concr. Compos.*, 31, (2009), 114-119. doi:10.1016/j.cemconcomp.2008.11.003
- [8] American Petroleum Institute, "Cements and Materials for Well Cementing - Twenty-fifth Edition", (2019).
- [9] NF P18 – 513, "Modified Chapelle Test", Association Française de Normalisation AFNOR, (2012).
- [10] ASTM C311/C311M, "Standard Test Methods for Sampling and Testing Fly Ash or Natural Pozzolans for Use in Portland-Cement Concrete", American Society for Testing and Materials, (2018). doi:10.1520/C0311_C0311M-18
- [11] Ali HA, Xuan D y Poon CS, "Assessment of long-term reactivity of initially lowly-reactive solid wastes as supplementary cementitious materials (SCMs)", *Constr. Build. Mater.*, 232, (2020). doi:10.1016/j.conbuildmat.2019.117192
- [12] Vejmelková E, Koňáková D, Doleželová M, Scheinherrová L, Svora P, Keppert M, Reiterman P, Cerny R, "Effect of calcined Czech claystone on the properties of high performance concrete: Microstructure, strength and durability", *Constr. Build. Mater.*, 168, (2018), 966-974. doi:10.1016/j.conbuildmat.2018.02.204
- [13] Ferraz E, Andrejkovičová S, Hajjaji W, Velosa AL, Silva AS, Rocha F, "Pozzolanic activity of metakaolins by the French standard of the modified Chapelle test: A direct methodology", *Acta Geodyn Geomater*, 12, (2015), 289-298. doi:10.13168/AGG.2015.0026
- [14] Matos AM, Sousa-Coutinho J, "Durability of mortar using waste glass powder as cement replacement", *Constr. Build. Mater.*, 36, (2012), 205-215. doi:10.1016/j.conbuildmat.2012.04.027

- [15] Ismail AH, Kusbiantoro A, Chin SC, Muthusamy K, Islam M, Tee KF, "Pozzolanic reactivity and strength activity index of mortar containing palm oil clinker pretreated with hydrochloric acid", *J. Clean. Prod.*, 242, (2020). doi:10.1016/j.jclepro.2019.118565
- [16] ASTM C618, "Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete", American Society for Testing and Materials, (2018). doi:10.1520/C0311_C0311M-18
- [17] Brooks AL, Zhou H, Hanna D, "Comparative study of the mechanical and thermal properties of lightweight cementitious composites", *Constr. Build. Mater.*, 159, (2018), 316-328. doi:10.1016/j.conbuildmat.2017.10.102