

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 918 929**

51 Int. Cl.:

**C04B 28/02** (2006.01)

**C09K 8/467** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.12.2020** **PCT/EP2020/084856**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.06.2021** **WO21116008**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.12.2020** **E 20817362 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.05.2022** **EP 3883902**

54 Título: **Cemento que comprende nanopartículas magnéticas y método para fraguar una lechada del mismo**

30 Prioridad:

**09.12.2019 EP 19383090**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**21.07.2022**

73 Titular/es:

**REPSOL, S.A. (100.0%)  
C/ Méndez Álvaro, 44  
28045 Madrid, ES**

72 Inventor/es:

**GONZÁLEZ FERNÁNDEZ, MARÍA ÁNGELES;  
BEZERRA DE MELO, RICARDO;  
FRAGA TRILLO, LUISA MARÍA;  
VEINTEMILLAS VERDAGUER, SABINO;  
GALLO CÓRDOVA, ÁLVARO y  
MORALES HERRERO, MARÍA DEL PUERTO**

74 Agente/Representante:

**CONTRERAS PÉREZ, Yahel**

ES 2 918 929 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Cemento que comprende nanopartículas magnéticas y método para fraguar una lechada del mismo

### 5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un método de cementación y a un cemento utilizado en el mismo.

#### Técnica anterior

10

En la tecnología de cementación de pozos, las lechadas de cemento se utilizan para llenar y sellar el espacio vacío entre un tubo de revestimiento y las paredes de un pozo. De este modo, una vez perforado, el pozo se reviste con un tubo y se bombea una composición de cemento en el espacio anular entre las paredes del pozo y las superficies exteriores de un tubo de revestimiento dispuesto en el mismo. Se deja fraguar la composición de cemento en el espacio anular, evitando así la migración no deseada de fluidos entre zonas o formaciones penetradas por el pozo. Con el fin de proporcionar un tiempo de bombeo adecuado para colocar el cemento en el lugar deseado, se requiere el uso de retardadores de fraguado en las composiciones de cemento. No obstante, esto da como resultado un tiempo prolongado de espera de fraguado y causa retrasos en las actividades posteriores de perforación o terminación.

15

20

El fenómeno de la hipertermia utilizando nanopartículas magnéticas ha sido ampliamente investigado en aplicaciones biomédicas o para generar calor localizado en varios materiales. No obstante, por su diferente naturaleza, la posible aplicación en diferentes materiales requiere una investigación específica.

25

El documento US4691774 divulga cemento hidráulico para cementación de pozos que incluye partículas magnéticas finamente divididas, tales como magnetita. Al aplicar un campo magnético continuo o intermitente se busca una respuesta mecánica (por ejemplo, un movimiento, tal como la agitación de la masa de cemento *in situ*). No obstante, no se hace mención a la posibilidad de controlar el fraguado del cemento mediante la aplicación del campo magnético.

30

El documento WO2008146017 divulga un método para cementar pozos en un tubo de revestimiento en un pozo perforado donde el fraguado del cemento se logra mediante la aplicación de un campo magnético o electromagnético fluctuante. Se menciona que el efecto de calentamiento puede aumentarse incluyendo dentro de la composición de la lechada de cemento materiales que absorban radiación electromagnética o que se hagan oscilar por un campo magnético alterno. Como ejemplo de la segunda opción de materiales se mencionan las partículas ferro, ferri y superparamagnéticas. El documento WO2012038699 divulga un método que usa una fuente magnética para liberar un aditivo de fluido subterráneo en una formación subterránea.

35

El documento WO2018106181 divulga una antena incrustada en un hormigón que incluye cemento y adiciones en forma de partículas, donde las partículas comprenden un material magnético y/o metálico.

40

No obstante, tampoco se incluye un ejemplo de dicha segunda opción, ni se hace mención del posible tamaño y cantidad de las partículas o de las características del campo magnético.

45

De este modo, sigue existiendo la necesidad de desarrollar métodos para controlar el fraguado del cemento, en particular que sean útiles para la cementación de pozos y, específicamente, procedimientos que aceleren el fraguado proporcionando el efecto de calentamiento necesario en el momento requerido.

#### Sumario de la invención

50

Los inventores han descubierto que al aplicar un campo magnético alterno de características específicas a una lechada de cemento que contiene una cantidad relativamente pequeña de nanopartículas magnéticas, tales como nanopartículas de magnetita, de un determinado tamaño de partícula y grado de cristalinidad, el proceso de fraguado del cemento se puede controlar según se requiera. En particular, con una cantidad significativamente baja de nanopartículas magnéticas, la cantidad de calor requerida se genera en un periodo de tiempo reducido, tal como 15 min, lo que hace que el proceso de cementación sea más rentable. De este modo, tal composición de cemento y proceso son útiles para varias aplicaciones, especialmente para la cementación de pozos.

55

Así, un aspecto de la presente invención se refiere a un método de cementación que comprende:

a) proporcionar una lechada de cemento mezclando:

60

- una composición de cemento que comprende un cemento y una cantidad de nanopartículas magnéticas del 0,01 % en peso al 10 % en peso respecto a la cantidad de cemento (del 0,01 % al 10 % BWOC (*By Weight Of Cement, por sus siglas en inglés*)), donde las nanopartículas magnéticas tienen un tamaño medio de partícula determinado por microscopía electrónica de transmisión (TEM) de 10 nm a 50 nm y un tamaño de cristalito determinado por la ecuación de Scherrer, como se divulga a continuación en el presente documento, que es al

65

- menos el 80 % de dicho tamaño medio de partícula; y  
 - agua; y

5 b) aplicar a la lechada de cemento un campo magnético alterno de 25 mT a 60 mT a una frecuencia de 50 kHz a 200 kHz para fraguar la lechada de cemento.

La combinación distintiva del tamaño de partícula específico y el alto grado de cristalinidad (definido por un tamaño de cristalito determinado por la ecuación de Scherrer que es igual o superior al 80 % del tamaño medio de partícula) de las nanopartículas magnéticas, tales como las nanopartículas de magnetita, junto con la particular intensidad y  
 10 frecuencia del campo magnético alterno aplicado, permite aumentar uniformemente la temperatura del cemento en el grado requerido en un periodo de tiempo relativamente corto y, por lo tanto, el tiempo de fraguado del cemento puede controlarse a voluntad.

Sin pretender estar limitado por teoría alguna, tal campo magnético alterno hace que cambie el momento magnético de las nanopartículas magnéticas. A frecuencias más altas, el momento magnético no puede seguir la velocidad del  
 15 campo magnético cambiante, por lo que tal momento magnético permanece bloqueado. Por consiguiente, se produce un efecto de hipertermia más efectivo a las frecuencias definidas anterior y posteriormente en el presente documento.

Otro aspecto de la invención se refiere a una composición de cemento que comprende un cemento, tal como un cemento hidráulico, y una cantidad de nanopartículas magnéticas del 0,01 % en peso al 10 % en peso respecto a la  
 20 cantidad de cemento (del 0,01 % al 10 % BWOC), donde las nanopartículas magnéticas tienen un tamaño medio de partícula determinado por microscopía electrónica de transmisión (TEM) de 10 nm a 50 nm y un tamaño de cristalito determinado por la ecuación de Scherrer, como se divulga a continuación en el presente documento, que es al menos el 80 % de dicho tamaño medio de partícula.

25 También es parte de la invención un artículo de fabricación obtenible por el método de cementación divulgado anterior y posteriormente en el presente documento, donde antes de llevar a cabo la etapa b) se le da a la lechada de cemento la forma de un artículo de fabricación (por ejemplo, mediante moldeo por extrusión o mediante moldeo por inyección) y, después de la etapa b) y, opcionalmente, después de dar forma adicional o refinar de otro modo, se obtiene el  
 30 artículo de fabricación.

### Breve descripción de los dibujos

A continuación se describirán algunos ejemplos no limitativos de la presente divulgación con referencia a los dibujos  
 35 adjuntos, en los que:

La Fig. 1 muestra las imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) para nanopartículas de magnetita del Ejemplo 1 y del Ejemplo 2 (que tienen una cubierta hidrófila de sílice); TEOS: ortosilicato de tetraetilo).  
 40

La Fig. 2 muestra el histograma de TEM para nanopartículas de magnetita del Ejemplo 1.

La Fig. 3 muestra el tamaño de los cristalitos ( $D_{XRD}$ ) calculado a partir del ensanchamiento de la reflexión (3 1 1) de la estructura de espinela usando la ecuación de Scherrer de las nanopartículas magnéticas del Ejemplo 1.  
 45

La Fig. 4 muestra la variación de la temperatura después de aplicar un campo magnético alterno de las intensidades y frecuencias mostradas en la Tabla 1 para lechadas de cemento A, B y S.

La Fig. 5 muestra la caracterización magnética de las muestras realizada en un magnetómetro de muestra vibrante (MLVSM9 MagLab 9T, Oxford Instruments) a temperatura ambiente.  
 50

### Descripción detallada de la invención

Todos los términos del presente documento como se utilizan en la presente solicitud, a menos que se indique de otro modo, se entenderán en su significado habitual, como se conoce en la técnica. Otras definiciones más específicas de los términos como se usan en la presente solicitud son como se establecen a continuación y tienen por objeto aplicarse de manera uniforme a lo largo de la memoria descriptiva y las reivindicaciones a menos que una definición expuesta expresamente de otro modo proporcione una definición más amplia.  
 55

60 El término "cemento" se refiere al polvo de cemento no hidratado.

Las expresiones "tamaño de partícula" y "distribución del tamaño de partícula", como se usa en el presente documento, se refieren al diámetro, independientemente de la forma real de la partícula. El término "diámetro", como se usa en el presente documento, significa el diámetro equivalente de la esfera, es decir, el diámetro de una esfera que tiene el mismo patrón de difracción, cuando se mide por difracción láser, que la partícula.  
 65

Una "distribución estrecha del tamaño de partícula" es tal que la gran mayoría de partículas tienen el mismo tamaño (el tamaño principal) y aquellas partículas que no tienen este tamaño, tienen tamaños muy cercanos al tamaño principal. El tamaño medio de partícula se calculó ajustando los datos de los tamaños obtenidos de las fotos del TEM (microscopio electrónico de transmisión) a una distribución logarítmica. Se considera que la distribución de tamaños es estrecha (distribución de tamaño de partícula estrecha) si la anchura del pico de la distribución logarítmica a media altura (la anchura a media altura *Full Width at Half Maximum* = *FWHM*) recoge como máximo el 25 % de la población total de tamaños que aparecen en la distribución.

10 La "anchura a media altura (FWHM)" se refiere a la extensión de la función dada por la diferencia entre los dos valores extremos de la variable independiente en la que la variable dependiente es igual a la mitad de su valor máximo. En otras palabras, es la anchura de una curva de espectro medido entre esos puntos en el eje y que son la mitad de la amplitud máxima.

15 El término "campo magnético alterno" debe entenderse como un campo magnético que cambia de dirección periódicamente.

La expresión "temperatura ambiente" se refiere a una temperatura de aproximadamente 25 a 30 °C, en particular a aproximadamente 26,7 °C.

20 Cabe destacar que, como se usa en la presente memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas, las formas en singular "un", "una" y "el/la" incluyen referencias en plural a menos que el contexto indique claramente otra cosa. El término "BWOC" significa por peso de cemento.

25 Como se ha mencionado anteriormente, la composición de cemento de la invención y utilizada en el método de la invención comprende un cemento, tal como un cemento hidráulico, y una cantidad de nanopartículas magnéticas del 0,01 % en peso al 10 % en peso respecto a la cantidad de cemento, donde las nanopartículas magnéticas, tal como las nanopartículas de magnetita, tienen un tamaño medio de partícula determinado por microscopía electrónica de transmisión (TEM) de 10 nm a 50 nm, en particular, de 20 nm a 40 nm, tal como 34 nm, y un alto grado de cristalinidad, esto es, un tamaño de cristalito determinado por la ecuación de Scherrer que es al menos el 80 % de dicho tamaño medio de partícula.

En una realización particular, opcionalmente en combinación con una o más características de las realizaciones particulares definidas anteriormente, la cantidad de nanopartículas de magnetita es del 0,025 % en peso al 1,15 % en peso respecto a la cantidad de cemento (del 0,025 % al 1,15 % BWOC) y, lo más preferentemente, del 0,05 % en peso al 0,15 % en peso respecto a la cantidad de cemento (del 0,05 % al 0,15 % BWOC).

#### Nanopartículas magnéticas o superparamagnéticas

40 Algunos ejemplos de materiales magnéticos incluyen magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), ferrita de cobalto, ferrita de níquel y ferrita de manganeso.

En general, las nanopartículas magnéticas tales como las nanopartículas de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) se pueden sintetizar en medios acuosos por la ruta de la precipitación oxidativa (cf. M Andres Verges *et al.* "Uniform and water stable magnetite nanoparticles with diameters around the monodomain-multidomain limit", J. Phys. D: Appl. Phys. 41 (2008) 134003 (10pp); véase la sección Experimental - Síntesis). Se añade una solución de sal metálica al medio alcalino que contiene un oxidante suave en atmósfera libre de oxígeno y se lleva a cabo la reacción primero bajo agitación durante 15 min y, pasado este tiempo, a 90 °C durante 24 h sin agitación para obtener las nanopartículas magnéticas.

50 Los reactivos empleados en la precipitación oxidativa podrían ser  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  y  $\text{Br}^-$  como precursores de metales,  $\text{NaNO}_3$  y  $\text{KNO}_3$  como oxidantes y  $\text{NaOH}$  y  $\text{KOH}$  para promover la hidrólisis. (cf. Luengo, Y. *et al.* "Counterion and solvent effects on the size of magnetite nanocrystals obtained by oxidative precipitation", J. Mater Chem C, 2017, Vol. 4, págs. 9482-9488). Las partículas de diversas ferritas de espinela se pueden preparar mediante el reemplazo parcial o completo de los iones  $\text{Fe}^{2+}$  en la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) con otros iones divalentes de metales de transición ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ). La velocidad de reacción y, por lo tanto, el tamaño de las partículas pueden controlarse mediante la concentración de sales metálicas y la presencia de etanol en el medio. Por ejemplo, una concentración de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  de aproximadamente  $2,4 \times 10^{-2}$  M, una concentración base igual a  $7,0 \times 10^{-2}$  M y una relación agua/etanol igual a uno conduce a la formación de las partículas más pequeñas, tal como de aproximadamente 30 nm de diámetro. Se puede obtener un tamaño de partícula similar pero una mayor producción hasta de gramos utilizando una concentración de  $\text{Fe(II)}$  0,2 M,  $\text{NO}_3^-$  0,2 M, un exceso de  $[\text{OH}^-]$  de 0,02 M y una mezcla de etanol al 25 % en peso en agua.

El tamaño y la forma de las partículas se pueden medir mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) utilizando un microscopio Jeol de 100 keV (véase el procedimiento en el Ejemplo a continuación).

65 De este modo, se pueden obtener nanopartículas de magnetita que tienen un tamaño medio de partícula de 10 nm a

50 nm, en particular de 20 a 40 nm, tal como 34 nm, con una distribución estrecha del tamaño de partícula y un alto grado de cristalinidad Z, en concreto, que tienen un tamaño de cristalito determinado por la ecuación de Scherrer que es al menos el 80 % de dicho tamaño medio de partícula.

- 5 En una realización de la composición de cemento, opcionalmente en combinación con una o más características de las realizaciones particulares definidas anteriormente, las nanopartículas magnéticas tales como las nanopartículas de magnetita tienen una distribución de tamaño de partícula tal que el ancho del pico de la distribución logarítmica de los tamaños obtenidos de las fotos del TEM a media altura, es decir, la anchura a media altura (FWHM), es igual o inferior al 25 % de la población total de los tamaños que aparecen en la distribución. La distribución logarítmica de los  
10 tamaños obtenidos a partir de las fotos del TEM a media altura se puede obtener como se divulga en ISO: 13322-1:2014(E) "Análisis del tamaño de partícula, métodos de análisis de imágenes".

Para distribuciones de tamaño de partícula, usando un cálculo basado en volumen, el diámetro medio es el diámetro promedio (valor dado al analizar las imágenes dadas por un microscopio Jeol de 100 keV; véase el procedimiento en  
15 el Ejemplo a continuación).

La caracterización magnética de las muestras se puede realizar en un magnetómetro de muestra vibrante (MLVSM9 MagLab 9T, Oxford Instruments) a temperatura ambiente. Las curvas de magnetización se registran saturando primero la muestra en un campo de 3T, como se muestra en la Fig. 5. Después, la magnetización de  
20 saturación (Ms) se determina extrapolando a campo infinito los resultados experimentales obtenidos en el rango de campo alto donde la magnetización aumenta linealmente con 1/H, donde H es la intensidad del campo magnético. En particular, las nanopartículas magnéticas obtenidas tienen una magnetización de alta saturación (Ms), es decir, más de 80 Am<sup>2</sup>/kg de nanopartículas. De este modo, en otra realización, opcionalmente en combinación con una o más características de las realizaciones particulares definidas anteriormente, las nanopartículas magnéticas son ferritas  
25 que tienen una magnetización de saturación (Ms) igual o superior a 50 Am<sup>2</sup>/kg, en particular de 50 Am<sup>2</sup>/kg a 94 Am<sup>2</sup>/kg.

El término "ferrita" se refiere a un material similar a la cerámica con propiedades magnéticas que son útiles en muchos tipos de dispositivos electrónicos. Están compuestos de óxido de hierro y uno o más metales en combinación química. Una ferrita generalmente se describe mediante la fórmula M (FexOy), donde M representa cualquier metal que forma  
30 enlaces divalentes, tal como ferrita de níquel (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), ferrita de manganeso (MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>); *ferrita de cobalto* (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), siendo todos minerales de espinela.

El tamaño de los cristalitos (D<sub>XRD</sub>) se calcula a partir del espectro de difracción de rayos X en polvo, en particular, a partir del ensanchamiento de la reflexión (3 1 1) de la estructura de espinela utilizando la ecuación de Scherrer (cf.  
35 ISO /TS 17200:2013 (E) "Nanotechnology - Nanoparticles in powder form - Characteristics and measurements").

La ecuación de Scherrer relaciona el tamaño de las partículas submicrométricas, o cristalitos, en un sólido con el ensanchamiento de un pico en un patrón de difracción y permite determinar el tamaño de partícula de los cristales en forma de polvo. Está escrita como:

40

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

donde:

- 45 •  $\tau$  es el tamaño medio de los dominios (cristalinos) ordenados, que puede ser menor o igual al tamaño de grano;  
• K es un factor de forma adimensional, con un valor cercano a la unidad. El factor de forma tiene un valor típico de aproximadamente 0,9, pero varía con la forma real del cristalito;  
•  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X;  
•  $\beta$  es la línea que se ensancha a la mitad de la intensidad máxima (FWHM), después de restar el ensanchamiento  
50 de la línea instrumental, en radianes;  
•  $\theta$  es el ángulo de Bragg.

El grado de cristalinidad se refiere al grado de orden estructural de las nanopartículas. Se mide mediante difracción de rayos X, que devuelve información sobre los planos cristalinos del material que compone la nanopartícula. Cada  
55 pico es una familia de planos que difractan coherentemente y la anchura del pico es proporcional al orden del cristal o al tamaño del cristal. Se calcula mediante la ecuación de Scherrer. La ecuación de Scherrer se utiliza para determinar el tamaño de partícula de los cristales en forma de polvo. Cuanto más se acerca el tamaño de partícula medido por el TEM al tamaño del cristal medido por difracción de rayos X, mayor es el orden cristalino. Para partículas por encima de 10 nm, tal como de aproximadamente 20 nm, una alta cristalinidad significaría que la coincidencia (entre TEM y  
60 RX) debería ser superior al 80 %. El grado de cristalinidad se determinó comparando los tamaños de TEM y los tamaños de difracción de rayos X.

Las nanopartículas magnéticas utilizadas en el cemento de la presente divulgación se caracterizan por tener un tamaño medio de partícula determinado por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) de 10 a 50 nm, tal como de 20 nm,

y un tamaño de cristalito determinado por la ecuación de Scherrer que es al menos el 80 % de tal tamaño medio de partícula, indicando esto que el grado de cristalinidad es muy alto, mostrando un carácter monocristalino. Estas nanopartículas magnéticas tales como las nanopartículas de magnetita también presentan una alta estabilidad coloidal a pH 7 en agua debido al recubrimiento hidrófilo proporcionado por aniones como el sulfato que permanecen adheridos a la superficie de la nanopartícula después de la síntesis a pesar del proceso de lavado. De este modo, en particular, las nanopartículas magnéticas utilizadas en el cemento de la presente divulgación tienen un recubrimiento hidrófilo.

Las nanopartículas de magnetita se pueden proporcionar opcionalmente con un revestimiento protector. De este modo, en otra realización, opcionalmente en combinación con una o más características de las realizaciones particulares definidas anteriormente, las nanopartículas magnéticas, tales como las nanopartículas de magnetita, tienen una cubierta hidrófila (tal como una cubierta de sílice (SiO<sub>2</sub>)). En particular, la cubierta hidrófila tiene un espesor de 0,5 a 20 nm. Se puede preparar una cubierta de sílice por el método de Stöber (cf. Stöber, W. *et al.* "Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range". Journal of Colloid and Interface Science. 1968, Vol. 26, págs. 62-69).

Con el fin de controlar el espesor de la cubierta hidrófila para obtener nanopartículas magnéticas que tengan una mayor estabilidad en un medio acuoso, tal como la lechada de cemento, la carga superficial se determina a partir de las mediciones de movilidad electroforética por dispersión de luz dinámica (DLS) según ISO 13099 - 2 2012 (E). En particular, las nanopartículas magnéticas que tienen una cubierta hidrófila tienen una carga superficial de 20 a 40 mV.

El término "hidrófilo" se usa en el presente documento para referirse a cualquier recubrimiento o superficie que tiende a estabilizar las partículas en una suspensión coloidal acuosa, evitando la agregación.

La estabilidad en suspensiones acuosas se evalúa a partir de la carga superficial de las nanopartículas en agua a pH 7. Una carga superficial negativa o positiva por encima de  $\pm 20$  mV asegura una estabilidad coloidal a largo plazo.

Los ejemplos de cementos que se pueden usar en la composición de cemento y el método de la presente invención incluyen, pero sin limitación, cementos hidráulicos. Los cementos hidráulicos incluyen cementos Portland. En particular, ejemplo de cementos Portland que pueden ser adecuados para su uso en la presente invención se clasifican según API como cementos de Clase A, B, C, H y G según American Petroleum Institute, Recommended Practice for Testing Well Cements, Especificación API 10B-2 (ISO 10426-2), primera edición, julio de 2005. Más en particular, los cementos Portland para subsuelo de alta temperatura que se aplican mayoritariamente son cementos Clase G y H.

En una realización particular de la composición de cemento, opcionalmente en combinación con una o más características de las realizaciones particulares definidas anteriormente, el cemento es un cemento hidráulico tal como un cemento Portland, más en particular un cemento Portland clasificado como Clase A, B, C, G o H, aún más en particular un cemento Portland clasificado como Clase G.

Como se ha mencionado anteriormente, el método de cementación de la presente divulgación comprende proporcionar una lechada de cemento mezclando la composición de cemento como se ha definido anteriormente con agua y aplicando, en el lugar donde se encuentra la lechada de cemento, un campo magnético oscilante como se ha definido anteriormente.

En una realización del método de la invención, opcionalmente en combinación con una o más características de las realizaciones particulares definidas anteriormente, la frecuencia del campo magnético alterno es de  $100 \pm 5$  kHz, más en particular de 96 kHz.

En una realización del método de la invención, opcionalmente en combinación con una o más características de las realizaciones particulares definidas anteriormente, el campo magnético alterno se aplica durante un periodo de tiempo de 1 min a 25 min, en particular de 10 a 15 min.

Como se ha mencionado anteriormente, combinar tal cantidad de nanopartículas magnéticas del tamaño de partícula específico mencionado anteriormente y el grado de cristalinidad junto con el campo magnético alterno específico, permite aumentar uniformemente la temperatura del cemento en el grado requerido en un periodo de tiempo relativamente corto.

En una realización del método de la invención, opcionalmente en combinación con una o más características de las realizaciones particulares definidas anteriormente, las nanopartículas magnéticas son nanopartículas de magnetita. Como se muestra en los ejemplos, en un periodo de tiempo de hasta 15 min un aumento de temperatura igual o superior a 3,5 °C, tal como de 3,6 °C a 23 °C, puede producirse uniformemente, lo cual es óptimo para acelerar el tiempo de fraguado del cemento.

La composición de cemento utilizada en el método de la invención puede comprender además aditivos tales como retardadores, dispersantes, controles de pérdida de fluidos y acelerador.

Para ciertas aplicaciones, tal como para cementación de pozos, se requiere la adición de un retardador en las composiciones de cemento para prolongar los tiempos de fraguado de la lechada de modo que se proporcione el tiempo de bombeo adecuado para colocar el cemento en la extensión y ubicación deseadas. De este modo, en otra realización, opcionalmente en combinación con una o más características de las realizaciones particulares definidas anteriormente, comprendiendo además la composición de cemento usada en el método de la invención un retardador.

Los ejemplos de retardadores que se pueden usar en la composición del cemento de la presente invención incluyen, pero sin limitación, lignosulfonatos, organofosfatos, ácidos hidroxicarboxílicos. El retardador se añade en una cantidad que depende de la temperatura, tipo y tiempo requerido para retrasar el fraguado del cemento.

En otra realización del método de la invención, opcionalmente en combinación con una o más características de las realizaciones particulares definidas anteriormente, el método es para cimientos de pavimento; cementación de obras marítimas; y la fabricación de estructuras, ladrillos, adoquines, bloques de hormigón y mobiliario.

En otra realización del método de la invención, opcionalmente en combinación con una o más características de las realizaciones particulares definidas anteriormente, el método es para cementar una cadena de tuberías en un pozo.

En la cementación de pozos, se dispone una cadena de tuberías en el interior del pozo dejando un espacio anular entre la cadena de tuberías y el pozo. Después, se suministra una lechada de cemento, es decir, por inyección o por bombeo, en el espacio anular, y se deja que fragüe en el espacio anular.

De este modo, en una realización, opcionalmente en combinación con una o más características de las realizaciones particulares definidas anteriormente, el método de cementación de una cadena de tuberías en un pozo comprende:

a) proporcionar una lechada de cemento mezclando:

- una composición de cemento que comprende un cemento y una cantidad de nanopartículas magnéticas del 0,01 % en peso al 10 % en peso respecto a la cantidad de cemento (del 0,01 % al 10 % BWOC), donde las nanopartículas magnéticas tienen un tamaño medio de partícula determinado por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) de 10 nm a 50 nm y un tamaño de cristalito determinado por la ecuación de Scherrer que es al menos el 80 % de dicho tamaño medio de partícula; y
- agua; y

b) suministrar la lechada de cemento en el espacio anular que queda entre una cadena de tuberías y un pozo;

c) aplicar a la lechada de cemento un campo magnético alterno de 25 mT a 60 mT a una frecuencia comprendida entre 50 kHz y 200 kHz para fraguar la lechada de cemento.

Todas las realizaciones particulares definidas para la composición de cemento de la presente divulgación son también realizaciones particulares del método de cementación que comprende el uso de dicha composición de cemento.

En otra realización, opcionalmente en combinación con una o más características de las realizaciones particulares definidas anteriormente, un método de cementación comprende:

a) proporcionar una lechada de cemento mezclando:

- una composición de cemento que comprende un cemento y una cantidad de nanopartículas magnéticas del 0,01 % en peso al 10 % en peso respecto a la cantidad de cemento (del 0,01 % al 10 % BWOC), donde las nanopartículas magnéticas tienen un tamaño medio de partícula determinado por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) de 10 nm a 50 nm y un tamaño de cristalito determinado por la ecuación de Scherrer que es al menos el 80 % de dicho tamaño medio de partícula; y
- agua;

b) dar a la lechada de cemento la forma de un artículo de fabricación; y

c) aplicar a la lechada de cemento un campo magnético alterno de 25 mT a 60 mT a una frecuencia de 50 kHz a 200 kHz para fraguar la lechada de cemento y así, opcionalmente, después de dar forma o refinar adicionalmente, obtener un artículo de fabricación.

A la lechada de cemento se le puede dar la forma del artículo de fabricación de interés por cualquier método conocido en la técnica tal como por moldeo por extrusión o por moldeo por inyección.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones, la palabra "comprender" y variaciones de la misma, no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o etapas. Además, la palabra "comprender" abarca el caso de "consistir en".

Los siguientes ejemplos y dibujos se proporcionan a modo de ilustración y no pretenden limitar la presente invención.

Además, la presente invención cubre todas las posibles combinaciones de realizaciones particulares y preferidas descritas en el presente documento.

## Ejemplos

5

### Ejemplo 1. Preparación de nanopartículas de magnetita

Las nanopartículas de magnetita se obtuvieron siguiendo el proceso divulgado anteriormente (cf. M Andres Verges *et al.*) utilizando una concentración de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  de aproximadamente 0,2 M. Las nanopartículas magnéticas  
10 obtenidas tenían un tamaño medio de partícula de 34 nm, un tamaño medio de partícula de 40 nm (véanse la Fig. 1 y la Fig. 2) y un tamaño de cristalito de 30 nm (determinado como se explicó anteriormente por la ecuación de Scherrer; véase la Fig. 3), lo que indica un alto grado de cristalinidad de las nanopartículas de magnetita.

El tamaño de partícula se midió por microscopía electrónica de transmisión (TEM) utilizando un microscopio Jeol de  
15 100 keV. Las muestras de TEM se prepararon colocando una gota de una suspensión diluida de nanopartículas de magnetita en agua sobre una rejilla de cobre recubierta de carbono y permitiendo que el disolvente se evaporara lentamente a temperatura ambiente. El tamaño medio de las partículas y la distribución se evaluaron midiendo al menos 100 partículas.

La fase de las partículas de magnetita se identificó por difracción de rayos X de polvo. Los patrones de rayos X se  
20 recogieron entre  $10^\circ$  y  $80^\circ$  ( $2\theta$ ) en un difractómetro Bruker D8 Advance con radiación Cu K $\alpha$  (es decir, 1,5418 Å). El tamaño de los cristalitos ( $D_{\text{XRD}}$ ) se calculó a partir del ensanchamiento de la reflexión (3 1 1) de la estructura de espinela utilizando la ecuación de Scherrer. Las muestras se prepararon diluyendo el polvo de magnetita en KBr al 2 % en peso, seguido de la compresión de la mezcla, comprimiéndola en un gránulo.

25

Las suspensiones coloidales de estas partículas se obtuvieron directamente mediante un simple tratamiento ultrasónico de los polvos, lo que condujo a ferrofluidos muy estables a un pH de 7 o inferior.

El tamaño hidrodinámico de las nanopartículas en las suspensiones se midió mediante espectroscopía de correlación  
30 de fotones en un NanoZsizer de Malvern Instruments.

### Ejemplo 2. Preparación de nanopartículas de magnetita que tienen una cubierta hidrófila

Se colocó una cubierta hidrófila de sílice sobre las nanopartículas de magnetita por el método de Stöber, hidrólisis de  
35 un alcóxido en medio alcalino.

Se sonicó una mezcla que contenía 100 mg de las partículas en 200 ml de 2-propanol y 100 ml de agua destilada durante 15 min a  $20^\circ\text{C}$ . Después, se añadieron a la mezcla 20 ml de hidróxido de amonio y, mientras se sonicaba, se  
añadió ortosilicato de tetraetilo (TEOS) gota a gota y la mezcla se dejó bajo ultrasonidos durante otros 15 min. Luego,  
40 la muestra se recogió por centrifugación a 8000 RCF durante 45 min, se lavó varias veces con etanol y luego se suspendió en agua.

### Ejemplo 3. Preparación de una mezcla de cemento que comprende nanopartículas de magnetita

Se preparó una lechada de cemento (A) mezclando 2 g de agua, 4,44 g de cemento clase G, 6,44 mg (es decir, un  
45 0,145 % en peso respecto a la cantidad de cemento (0,145 % BWOC)) de las nanopartículas de magnetita obtenidas en el ejemplo 1 bajo agitación ultrasónica durante 5 minutos.

Se preparó otra lechada de cemento (B) mezclando los mismos componentes, pero con una cantidad de 3,22 mg de  
50 las nanopartículas de magnetita del ejemplo 1 (es decir, un 0,0725 % en peso respecto a la cantidad de cemento (0,0725 % BWOC)).

Se preparó una lechada de cemento adicional (S) mezclando los mismos componentes, pero con una cantidad de  
64,4 mg de las nanopartículas de magnetita que tenían una cubierta hidrófila del Ejemplo 2 (es decir, un 1,45 % en  
55 peso respecto a la cantidad de cemento (1,45 % BWOC)).

### Fraguado de la mezcla de cemento

Una muestra de 2 ml de cada una de las lechadas de cemento anteriores (A, B, y S) se colocó en un inductor y se  
60 dejó allí durante 10 minutos para estabilizar la temperatura. Después, se aplicó un campo magnético alterno durante 15 min utilizando un aparato que tiene un inductor que consiste en una bobina de 7 cm de diámetro interior y 20 cm de longitud, trabajando a las intensidades y frecuencias que se muestran en la Tabla 1 a continuación. La temperatura se registró con un sensor de temperatura de fibra óptica de Osensa. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

65

Tabla 1

| Muestra                                        | % BWOC | delta T (°C) | f (kHz) | Campo (mT) | Ms (Am <sup>2</sup> /kg) |
|------------------------------------------------|--------|--------------|---------|------------|--------------------------|
| A-1                                            | 0,145  | 23           | 96      | 50         | 82                       |
| B-1                                            | 0,0725 | 12           | 96      | 50         | 82                       |
| A-2                                            | 0,145  | 0,6          | 202     | 20         | 82                       |
| B-2                                            | 0,0725 | 0,5          | 202     | 20         | 82                       |
| S (+ SiO <sub>2</sub> )                        | 1,45   | 20           | 96      | 50         | 82                       |
| % BWOC: % en peso respecto al peso de cemento. |        |              |         |            |                          |

La muestra S tiene un revestimiento de sílice obtenido como se explica en el Ejemplo 2. Los resultados de las muestras A-1, B-1, A-2, B-2 y S se muestran en la Fig. 4.

- 5 Llevando a cabo el método de la invención (véanse las muestras A-1, B-1 y S), se observa un incremento significativo en la temperatura a concentraciones extremadamente bajas de nanopartículas añadidas a la lechada. Este  $\Delta T$  controlado asegura una reducción del tiempo de curado de la lechada.

- 10 En los ejemplos comparativos proporcionados por las muestras A-2 y B-2 se muestra que, cuando la intensidad y la frecuencia del campo magnético no se encuentran dentro de los intervalos que definen el método de la invención, el aumento de temperatura es significativamente menor.

## REIVINDICACIONES

1. Un método de cementación que comprende:
  - 5 a) proporcionar una lechada de cemento mezclando:
    - una composición de cemento que comprende un cemento y una cantidad de nanopartículas magnéticas del 0,01 % en peso al 10 % en peso respecto a la cantidad de cemento (del 0,01 % al 10 % BWOC), donde las nanopartículas magnéticas tienen un tamaño medio de partícula determinado por microscopía electrónica de transmisión (TEM) de 10 nm a 50 nm y un tamaño de cristalito determinado por la ecuación de Scherrer como se divulga en la descripción que es al menos el 80 % de dicho tamaño medio de partícula; y
    - agua; y
  - 10 b) aplicar a la lechada de cemento un campo magnético alterno de 25 mT a 60 mT a una frecuencia de 50 kHz a 200 kHz para fraguar la lechada de cemento.
- 15 2. El método de cementación de acuerdo con la reivindicación 1, donde las nanopartículas magnéticas tienen una distribución de tamaño de partículas definida por una distribución logarítmica de tamaños de partícula obtenida por TEM, de manera que la distribución logarítmica tiene una anchura a media altura (FWHM) que es igual o inferior al 25 % de la población total de tamaños que aparece en la distribución logarítmica.
- 20 3. El método de cementación de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, donde las nanopartículas magnéticas tienen una cubierta hidrófila.
4. El método de cementación de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, donde la frecuencia del campo magnético alterno es de  $100 \pm 5$  kHz.
- 25 5. El método de cementación de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, donde el campo magnético alterno se aplica durante un periodo de tiempo de 1 min a 25 min.
6. El método de cementación de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde las nanopartículas magnéticas son nanopartículas de magnetita.
- 30 7. El método de cementación de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde el cemento es un cemento Portland.
- 35 8. El método de cementación de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde la composición de cemento comprende además un retardador.
9. El método de cementación de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde el método es para cimientos de pavimento; cementación de obras marítimas; y la fabricación de estructuras, ladrillos, adoquines, bloques de hormigón y mobiliario.
- 40 10. El método de cementación de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde el método es para cementar una cadena de tuberías en un pozo.
- 45 11. Una composición de cemento que comprende un cemento y una cantidad de nanopartículas magnéticas del 0,01 % en peso al 10 % en peso respecto a la cantidad de cemento (del 0,01 % al 10 % BWOC), donde las nanopartículas magnéticas tienen un tamaño medio de partícula determinado por TEM de 10 nm a 50 nm y un tamaño de cristalito determinado por la ecuación de Scherrer como se divulga en la descripción que es al menos el 80 % de dicho tamaño medio de partícula.
- 50 12. La composición de cemento de acuerdo con la reivindicación 11, donde las nanopartículas magnéticas tienen una distribución del tamaño de partícula donde la anchura a media altura (FWHM) del pico de la distribución logarítmica de los tamaños obtenidos por TEM es igual o inferior al 25 % de la población total de tamaños que aparece en la distribución.
- 55 13. La composición de cemento de acuerdo con las reivindicaciones 11 o 12, donde las nanopartículas magnéticas tienen una cubierta hidrófila.
14. La composición de cemento de acuerdo con las reivindicaciones 11 a 13, donde las nanopartículas magnéticas son nanopartículas de magnetita.
- 60 15. Un artículo de fabricación obtenible por el método de cementación divulgado en las reivindicaciones 1 a 10, donde antes de llevar a cabo la etapa b) se da a la lechada de cemento la forma de un artículo de fabricación y, después de la etapa b), se obtiene el artículo de fabricación.

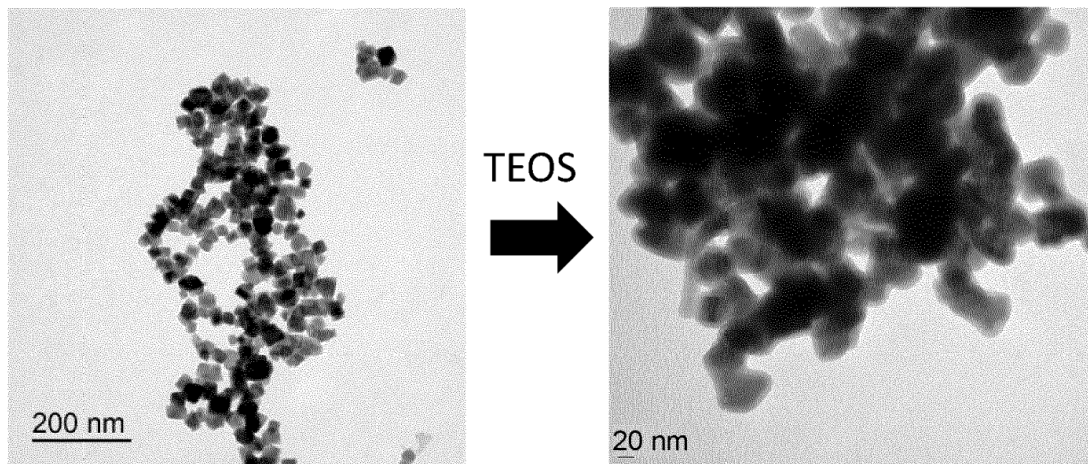


**Fig. 1**

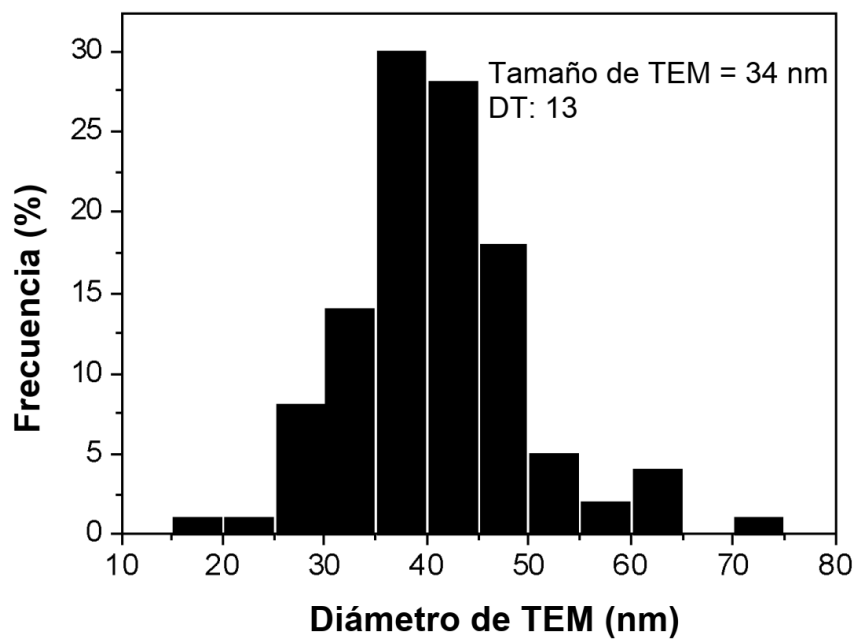


**Fig. 2**

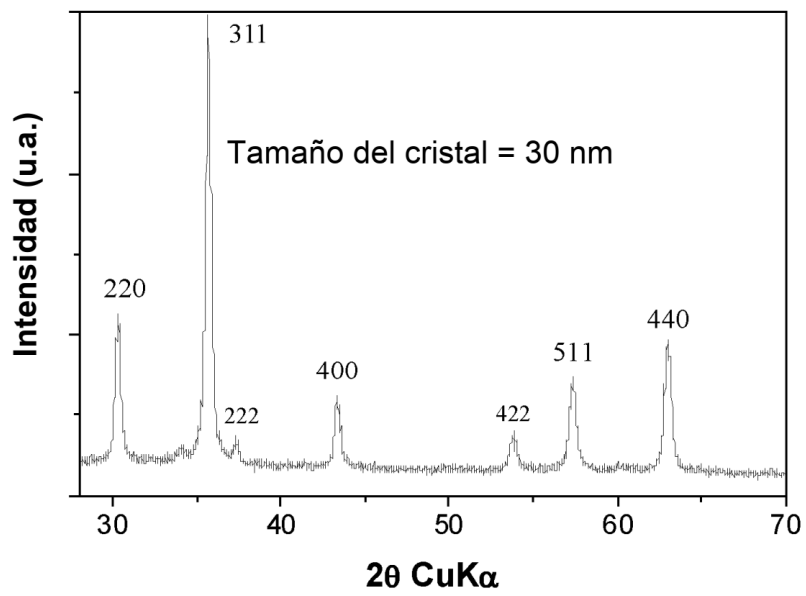


**Fig. 3**

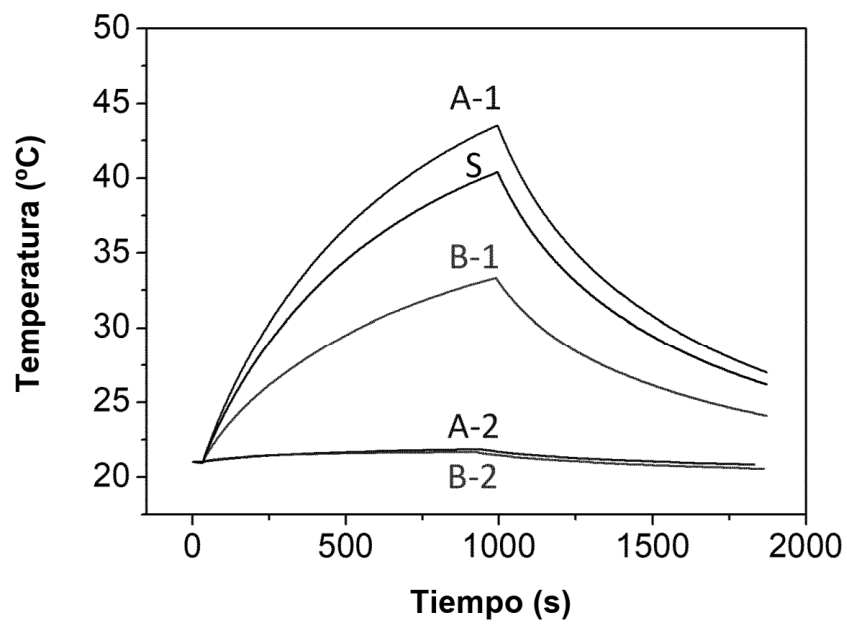


**Fig. 4**

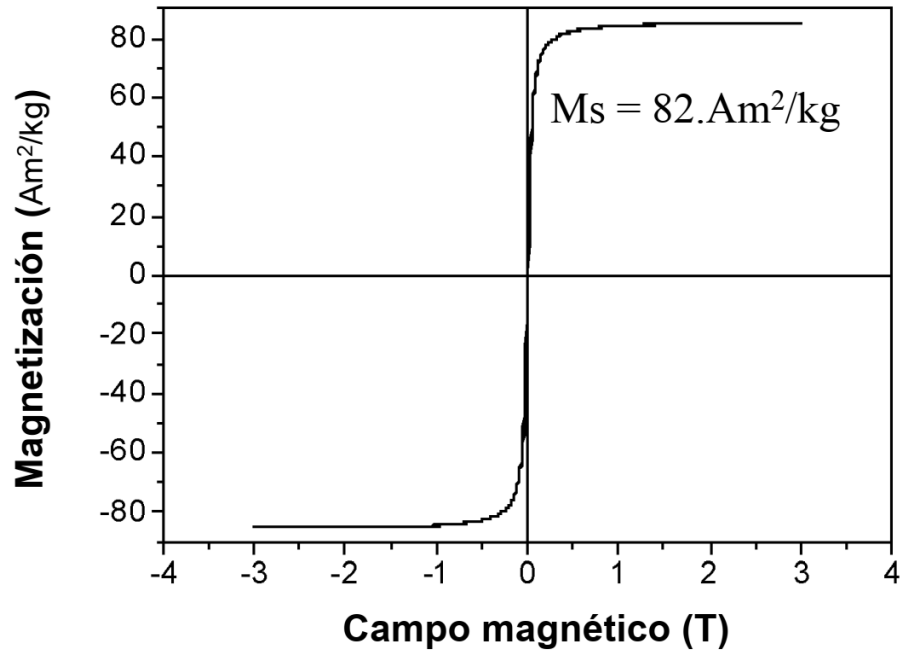


**Fig. 5**

## REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

*Esta lista de referencias citadas por el solicitante es únicamente para la comodidad del lector. No forma parte del documento de la patente europea. A pesar del cuidado tenido en la recopilación de las referencias, no se pueden excluir errores u omisiones y la EPO niega toda responsabilidad en este sentido.*

### Documentos de patentes citados en la descripción

- US 4691774 A [0004] [0076]
- WO 2008146017 A [0005] [0076]
- WO 2012038699 A [0005] [0076]
- WO 2018106181 A [0006] [0076]

### Literatura diferente de patentes citada en la descripción

- **MANDRES VERGES et al.** Uniform and water stable magnetite nanoparticles with diameters around the monodomain-multidomain limit. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2008, vol. 41, 134003 [0027]
- **LUENGO, Y. et al.** Counterion and solvent effects on the size of magnetite nanocrystals obtained by oxidative precipitation. *J. Mater Chem C*, 2017, vol. 4, 9482-9488 [0028] [0076]
- **STÖBER, W. et al.** Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1968, vol. 26, 62-69 [0039] [0076]
- **ANDRES VERGES et al.** Uniform and water stable magnetite nanoparticles with diameters around the monodomain-multidomain limit. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2008, vol. 41, 134003 [0076]