

**UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
DEPARTAMENTO DE GEOQUÍMICA**



**Caracterización física, química y mineralógica del depósito de arcilla caolinítica del sector Tierra Blanca, Edo Bolívar, y su evaluación como puzolana en la industria petrolera.**

**Trabajo Especial de Grado  
presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de  
Venezuela por la Br. Irania  
Fuentes, para optar al título  
de Licenciado en Geoquímica**

**Caracas, Diciembre 2012**



**Trabajo Especial de Grado presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de Venezuela por la Br. Irania Fuentes,  
para optar al título de Licenciado en Geoquímica**

**Tutores**

**Dra. Katya Reátegui**

**MSc. Vannesa Bastos**

Los abajo firmantes asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado:

**Caracterización física, química y mineralógica del depósito de arcilla caolinítica del sector Tierra Blanca, Edo Bolívar, y su evaluación como puzolana en la industria petrolera.**

Presentado por la Br. Irania Lisbeth Fuentes Guerrero, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Geoquímica.

---

Profa. Katya Reátegui

---

MSc. Vannesa Bastos

---

Profa. Anna Gann

---

Prof. Grony Garban



*DEDICATORIA*

*A mi madre*

*Mis herman@s, sobrin@s y*

*A todo aquel que confió en mí como estudiante.*

*Gracias por colaborar, de cualquier manera, para convertir  
este sueño en una meta alcanzada.*

## **AGRADECIMIENTOS**

Gracias a las oportunidades, dictadas o establecidas para cada quien en el recorrido por la vida, obtenidas en el transcurso de mi crecimiento como niña, adolescente y adulta que me permitieron alcanzar mis objetivos y hacerme la persona quien soy ahora.

Gracias a mi familia que siempre estuvo presente apoyándome e incitándome a ser una mejor persona y a obtener un mejor nivel académico. Madre te adoro, no hay persona en este mundo que me haya brindado más amor y apoyo que tú..., todo lo que vives hoy será recompensado mañana, para bien o para mal.. TE AMO MARÍA RAQUEL GUERRERO.

A los amig@s que siempre han estado ahí brindado emociones y momentos maravillosos, en etapas difíciles y felices: andresito (Andrés Hernández), edu (Eduard Linares), la maracucha (Ariana Fermín), jans (Janswill Guzmán) y de último pero por ser mi amiga del alma y se merece el cierre, Francis Martínez, gracias amiga, la adoro, estuvo siempre presente en todo momento, incluso en esta tesis XD.

A los profesores del ICT por intentar transferir sus conocimientos, en especial a la profesora Raiza Fernández Y al profe Armando Ramírez quién por siempre estaré en mi corazón.. Se fue muy pronto profe pero me dejó grandes lecciones de vida.

A INTEVEP y la MSc Vannesa Bastos por brindarme la oportunidad de realizar este proyecto, personal técnico de INTEVEP, especialmente a Abraham Salazar por su ayuda constante e incondicional.

A todos los que no nombre les doy gracias en el camino!!!

## RESUMEN

Esta investigación tuvo como finalidad caracterizar la arcilla caolinítica presente en el depósito del sector de Tierra Blanca, al suroeste del estado Bolívar, para evaluar un material puzolánico a base de arcillas nacionales y desarrollar sistemas cementantes estables que puedan ser utilizados en pozos petroleros a altas temperaturas. Para ello se realizaron los siguientes ensayos al caolín: porcentaje de humedad y pérdida por calcinación, gravedad específica y superficie específica, distribución del tamaño de partícula utilizando la técnica de difracción laser. Los análisis químicos fueron realizados mediante la técnica de fluorescencia de rayos X (FRX) y espectroscopia de emisión atómica acoplada a plasma (ICP) determinando la concentración de Al, Si, Ti, Fe, Mg, Ca, K y Na, y espectroscopía infrarroja con transformadas de Fourier (FTIR) para identificar las bandas características de la caolinita. El análisis mineralógico se realizó mediante difracción de rayos X y lupa binocular y el análisis morfológico fue realizado mediante microscopia electrónica de barrido (MEB). La temperatura óptima de activación del caolín se obtuvo mediante termogravimetría, conductimetría y FTIR, y la evaluación de la influencia del metacaolín en sistemas cementantes para pozos petroleros a través de pruebas reológicas y mecánicas. Los resultados indicaron que el caolín está constituido químicamente en un 58,13% por  $\text{SiO}_2$ , 27,17% en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2,05% por  $\text{TiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  y 0,37% por  $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ , y presenta una composición mineralógica conformada principalmente por caolinita (68,76%), cuarzo (28,06) y cantidades menores de minerales pesados como ilmenita, magnetita y circón (1,34%). Además, la caolinita podría presentar algún tipo de defecto estructural ya que no presenta el típico desarrollo hexagonal y a lo cual se atribuyen los altos valores de superficie específica encontrados ( $>20 \text{ m}^2/\text{g}$ ). El rango de temperatura para la transformación de caolín a metacaolín se encuentra entre  $600^\circ\text{C}$  y  $700^\circ\text{C}$ . Los sistemas cementantes elaborados con metacaolín tamizado presentan un valor límite de sustitución del cemento por metacaolín del 12%, mientras que los sistemas cementantes elaborados con metacaolín sin tamizar pueden ser formulados hasta con un 15% de sustitución del cemento, a temperaturas de  $26^\circ\text{C}$  y  $66^\circ\text{C}$ .

## INDICE

<b>INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
1.1. Objetivo general .....	3
1.2. Objetivos Específicos .....	3
<b>2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>4</b>
2.1. Fundamentos teóricos.....	4
2.1.1. Cemento Portland.....	4
2.1.1.1. Composición química potencial del cemento Portland.....	4
2.1.2. Cementos petroleros. ....	5
2.1.3. Cementación de pozos petroleros .....	6
2.1.4. Propiedades de los sistemas cementantes para pozos petroleros.....	8
2.1.5. Minerales de arcilla.....	12
2.1.5.1. Depósitos de caolín o arcillas caoliníticas .....	15
2.1.6. Puzolanas.....	17
2.1.7. Hidratación del cemento - reacción puzolánica .....	19
2.2. Antecedentes .....	23
2.2.1. Antecedentes internacionales.....	23
2.2.2. Antecedentes nacionales .....	28
2.3. Zona de estudio .....	30
2.3.1. Ubicación.....	30
2.3.2. Geología regional .....	31
2.3.3. Geología local.....	32
<b>3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL .....</b>	<b>35</b>
3.1. Trabajo de campo .....	35
3.2. Trabajo de laboratorio .....	36
3.2.1. Análisis físicos .....	38
3.2.1.1. Determinación del porcentaje de humedad y pérdida por calcinación.....	39
3.2.1.2. Gravedad específica.....	39
3.2.1.3. Determinación del área superficial.....	40
3.2.1.4. Difracción laser: distribución del tamaño de partícula.....	40
3.2.2. Análisis químicos.....	41
3.2.2.1. Fluorescencia de rayos X.....	41



3.2.2.2. Espectroscopia de emisión atómica acoplada a plasma.....	42
3.2.2.3. Espectroscopia infrarroja con transformadas de Fourier.....	43
3.2.3. Análisis mineralógico y morfológico.....	43
3.2.3.1. Análisis mineralógico.....	43
3.2.3.1. Difracción de rayos X y análisis por lupa binocular.....	43
3.2.3.2. Análisis morfológico.....	44
3.2.4. Activación térmica del caolín: muestra total y fracción menor de 325 mallas.....	45
3.2.5. Evaluación de las propiedades puzolánicas de la arcilla: reactividad química del metacaolín.....	45
3.2.6. Preparación del sistema cementante: cemento petrolero Clase G- metacaolín-agua; tanto para las muestra compuestas total y la muestra compuesta menor de 325 mallas del metacaolín. ....	47
3.2.7. Determinación de las propiedades reológicas y mecánicas de sistemas cementantes formulados con 0%, 10%, 12%, 15% y 20% de metacaolín total y metacaolín menor de 325 mallas.....	47
<b>4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....</b>	<b>51</b>
4.1. Descripción de la Zona de Estudio.....	51
4.2. Caracterización física, química, mineralógica y morfológica del caolín de Tierra Blanca.....	54
4.2.1. Caracterización física.....	54
4.2.2. Caracterización mineralógica y morfológica.....	59
4.2.3. Caracterización química; composición química del caolín.....	70
4.3. Integración de los resultados obtenidos mediante las técnicas de caracterización utilizadas.....	73
4.4. Evaluación puzolánica del caolín de Tierra Blanca.....	74
4.4.1. Activación térmica del caolín.....	74
4.4.2. Determinación de la reactividad del metacaolín en presencia de una solución de hidróxido de calcio; reacción puzolana-Ca(OH) <sub>2</sub> .....	78
4.5. Aplicación del caolín de Tierra Blanca como puzolana en la industria petrolera: desarrollo de sistemas cementantes alternativos.....	80
4.5.1. Evaluación reológica de sistemas cementantes: cemento petrolero Clase G – metacaolín- agua.....	80
4.5.2. Evaluación de resistencia a la compresión de cubos de cemento petrolero Clase G. sustituidos con metacaolín.....	85
<b>5. CONCLUSIONES.....</b>	<b>89</b>
<b>6. RECOMENDACIONES.....</b>	<b>90</b>
<b>7. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....</b>	<b>93</b>

## 7. APÉNDICES .....98

Apéndice A. Imágenes de la vegetación y rocas aflorantes en la zona de Tierra Blanca y ubicación geográfica y características de las muestras analizadas.....	99
Apéndice B. Análisis físicos realizados a las muestras estudiadas.....	101
Apéndice C. Análisis químicos realizados a las muestras de caolín.....	104
Apéndice D. Análisis mineralógico de las muestras estudiadas.....	104
Apéndice E. Análisis de puzolanidad de la arcilla caolinítica; químicos y mecánicos.....	109

### Índice de figuras

Figura 1. Proceso general de la manufactura del cemento .....	4
Figura 2. Representación gráfica de la cementación de pozos petroleros. ....	6
Figura 3. Flujo entre láminas paralelas.....	9
Figura 4. Comportamiento de los distintos modelos reológicos .....	11
Figura 5. Representación gráfica de los minerales de arcilla (Casanova, 2005). ....	12
Figura 6. Estructura a) tipo 1:1 (T:O) y b) tipo 2:1 (T:O:T) de las arcillas. ....	13
Figura 7. Fotografías microscópicas del grupo de la caolinita .....	15
Figura 8. Modelo conceptual de la activación alcalina .....	22
Figura 9. Ubicación de la zona de estudio.....	30
Figura 10. Provincias geológicas del Escudo de Guayana.....	31
Figura 11. Ubicación de los puntos de muestreo .....	36
Figura 12. Fotografías de los puntos de.....	36
Figura 13. Esquema general del procedimiento experimental.....	37
Figura 14. Esquema del tratamiento físico de las muestras.....	38
Figura 15. Número de sistemas cementantes a preparar de acuerdo a las pruebas a realizar.....	48
Figura 16. Afloramiento de caolín donde se observan los tres niveles de depositación de arcilla.....	52
Figura 17. Fotografía donde se observa la disminución de espesor del segundo nivel de caolín.....	52
Figura 18. Distribución de partículas para las muestras de caolín.....	55
Figura 19. Distribución de partículas para la fracción menor de 325 mallas.....	56
Figura 20. Superficie específica de las muestras de caolín (TBM-1, TBM-2 y TBM-3) y respectiva fracción <325 mallas (TB-1, TB-2 y TB-3).....	58
Figura 21. Difractogramas del caolín de Tierra Blanca.....	60
Figura 22. Imágenes microscópicas para las muestras de caolín.....	64
Figura 23. Espectros IR para las muestras de caolín menor de 325 mallas.....	68
Figura 24. Curva termogravimétrica para el caolín sin tamizar.....	75
Figura 25. Curva termogravimétrica de la fracción menor de 325 mallas.....	75
Figura 26. Espectros IR de la muestra compuesta de caolín calcinada a diferentes temperaturas.....	77
Figura 27. Espectros IR de la muestra compuesta de caolín tamizado calcinadas a diferentes temperaturas.....	77
Figura 28. Concentración de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de la suspensión cal-metacaolín (sin tamizar)	

a diferentes tiempos y para diferentes temperaturas de calcinación.....	78
Figura 29. Concentración de Ca(OH) de la solución cal-metacaolín (<325 mallas) a diferentes edades y para diferentes temperaturas de calcinación.....	79
Figura 30. Viscosidad plástica para los sistemas C-MC-A: cemento-metacaolín-agua y C-MCT-A: cemento-metacaolín tamizado-agua.....	82
Figura 31. Punto cedente para los sistemas C-MC-A: cemento-metacaolín-agua y C-MCT-A: cemento-metacaolín tamizado-agua.....	84
Figura 32. Resistencia a la compresión de los sistemas cementantes evaluados; ( $\pm$ s) desviación estándar; MC: sistemas cemento-metacaolín sin tamizar-agua; MCT: sistemas cemento-metacaolín tamizado-agua.....	86
Figura 33. Vegetación de gramíneas y arbórea del Sector Tierra Blanca.....	99
Figura 34. Cuerpos de rocas observados en el Sector de Tierra Blanca.....	99
Figura 35. Fotografía de los óxidos de hierro en la muestra TBM-2 de caolín.....	101
Figura 36. Fotografía de las muestras de caolín disgregadas y pulverizadas.....	101
Figura 37. Porcentaje de distribución granulométrica de las muestras estudiadas.....	102
Figura 38. Difractogramas de la fracción <325 mallas de las muestras TB-1 (a), TB-2 (b) y TB-3 (c).....	105
Figura 39. Difractogramas de la fracción >325 mallas de las muestras TB-1 (a), TB-2 (b) y TB-3 (c).....	106
Figura 40. Fotografías de los minerales pesados identificados por lupa binocular (10x) en la fracción >60 mallas; a) minerales pesados sin separar; b) ilmenita c) magnetita d) circón e) hematita.....	108
Figura 41. Curva de calibración de Ca(OH) <sub>2</sub> a 40°C.....	110
Figura 42. Montaje experimental para la determinación de la conductividad de los sistemas metacaolín-Ca(OH) <sub>2</sub> .....	111

## Índice de tablas

Tabla 1. Composición química potencial del cemento Portland.....	5
Tabla 2. Composición típica y aplicaciones de los cementos petroleros.....	6
Tabla 3. Principales aditivos utilizados en los cementos petroleros.....	7
Tabla 4. Principales grupos de minerales de arcilla.....	13
Tabla 5. Composición química de algunos materiales puzolánicos y cemento petrolero.....	17
Tabla 6. Reacciones generales de la hidratación del cemento.....	19
Tabla 7. Bandas de frecuencias IR de la fracción <44 $\mu$ m.....	69
Tabla 8. Composición química del caolín de Tierra Blanca.....	71
Tabla 9. Coordenadas de los puntos de muestreo en el Sector de Tierra Blanca...100	
Tabla 10. Porcentaje de humedad y pérdida por ignición de las muestras de caolín; valores promedios con sus respectiva desviación estándar.....	102
Tabla 11. Valores promedio, en porcentaje, obtenidos para las diferentes fracciones de las muestras estudiadas.....	102
Tabla 12. Gravedad específica de las muestras de caolín.....	103
Tabla 13. Superficie específica de las muestras analizadas.....	103

Tabla 14. Concentración de elementos químicos de las muestras totales de.....	104
Tabla 15. Lista de picos de difracción de rayos X para los minerales identificados	104
Tabla 16. Minerales observados en las distintas fracciones granulométricas del caolín de Tierra Blanca.....	107
Tabla 17. Características físicas de los minerales presentes en las tres muestras estudiadas (>0,125 mm).....	108
Tabla 18. Valores promedios de porcentajes de pérdidas de masa obtenidos por termogravimetría del caolín total (TBM) y fracción menor de 325 mallas (TB).....	109
Tabla 19. Resultados de conductividad y concentración de $\text{Ca(OH)}_2$ en los sistemas metacaolín- $\text{Ca(OH)}_2$ ; para las muestras compuestas de metacaolín total.....	110
Tabla 20. Resultados de conductividad y concentraciones de $\text{Ca(OH)}_2$ en los sistemas metacaolín- $\text{Ca(OH)}_2$ ; para las muestras compuestas de metacaolín tamizado.....	111
Tabla 21. Cantidad de material (gramos) usado para preparar las mezclas de cemento-metacaolín-agua.....	112
Tabla 22. Resultados de reología a 26°C para los sistemas agua-cemento-metacaolín sin tamizar y tamizado.....	112
Tabla 23. Resultados de reología a 65,66°C para los sistemas agua-cemento-metacaolín sin tamizar y tamizado.....	113
Tabla 24. Resultados de resistencia a la compresión de los sistemas cementantes realizados con diferentes porcentajes de metacaolín sin tamizar.....	113

## INTRODUCCIÓN

Los depósitos de caolín se encuentran constituidos principalmente por arcilla caolinítica  $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$ , además de minerales como cuarzo, micas, hematita, ilmenita, entre otros (Klein y Hurlbut, 2006). Estos depósitos constituyen uno de los recursos naturales más utilizados y de mayor demanda en la industria, dadas sus diversas aplicaciones en artículos de cerámica, refractarios, cemento, fibra de vidrio y otras industrias como las de pintura, papel, pesticidas, farmacéuticos y cosméticos (Murray, 2007).

Venezuela posee yacimientos importantes de caolín (que superan los 40 millones de toneladas en reservas) en la región nororiental del estado Bolívar (MIBAN, 2009), además de un estudio reciente realizado por Reyes y Rodríguez (2011), quienes afirman la presencia de un nuevo prospecto de caolín con valor industrial, ubicado al oeste del estado Bolívar. Es por ello que continuar el estudio de este recurso mineral pudiera contribuir a la futura exploración y prospección del área y de ese modo satisfacer la demanda del mineral que en su mayoría es importado.

En los últimos años han aumentado las investigaciones en el uso de materiales silíceo-aluminosos que reaccionen con el  $Ca(OH)_2$  producido durante la hidratación del cemento y generen nuevos productos con características cementantes, conocidos como puzolanas. Entre ellos destaca el caolín tratado térmicamente (metacaolín), en su aplicación como aditivo o sustituto del cemento Portland en morteros y hormigones (distintas mezclas de cemento, arena, grava y agua para la industria de la construcción), ya que presenta una alta reactividad frente al  $Ca(OH)_2$  y una gran ocurrencia natural a nivel mundial.

Entre las propiedades desarrolladas en morteros y hormigones al incorporar la metacaolinita se tiene (Sabir *et al.*, 2001): mejora de las propiedades mecánicas, disminución de la permeabilidad, resistencia al ataque por sulfato y disminución en la difusión de iones de cloruro a través de la matriz cementante. También existe una

ventaja medioambiental al implementar metacaolinita como sustituto del cemento, ya que se vería reducida la emisión de CO<sub>2</sub> durante la manufactura del cemento. La eficiencia del metacaolín en mezclas de cementos depende del contenido de aluminio, silicio y hierro, grado de amorficidad y tamaño de partícula, lo cual controla los requerimientos de agua, reología y actividad puzolánica (Mitrovic *et al.*, 2011). Es por ello que caracterizar la arcilla caolinítica constituye la etapa principal en el desarrollo de la presente investigación.

Debido a las ventajas que ofrece el metacaolín en el área de la construcción, las investigaciones publicadas se han enfocado principalmente en esta área, por lo cual esta investigación representa un avance a nivel nacional, al estar concentrada en evaluar el comportamiento reológico y mecánico de un sistema cementante donde se considera la sustitución parcial del cemento por metacaolín, con el fin de obtener un producto que mejore los requerimientos de los sistemas cementantes utilizados bajo condiciones de pozo (alta temperatura y alta presión).

De acuerdo a la aplicabilidad y mejoras que desarrolla la arcilla caolinítica activada en sistemas cementantes, la disminución en el consumo del cemento Portland, la disponibilidad del recurso mineral a nivel nacional y considerando que la industria petrolera venezolana en los próximos años estará enfocada en la aplicación de sistemas cementantes estables para pozos sometidos a métodos térmicos de recuperación mejorada a ser usados en la Faja del Orinoco, esta investigación pretende iniciar los estudios de caracterización y evaluación potencial del uso del caolín del sector Tierra Blanca, estado Bolívar, como material sustituto del cemento en sistemas cementantes para pozos petroleros.

Se desea cumplir con el fin propuesto de esta investigación a través de los siguientes objetivos:

### 1.1. Objetivo general

Realizar una caracterización física, química y mineralógica de la arcilla caolinítica del sector Tierra Blanca, municipio General Manuel Cedeño, estado Bolívar, y evaluar el porcentaje óptimo de sustitución de cemento por metacaolín en la formulación de sistemas cementantes para pozos petroleros.

### 1.2. Objetivos Específicos

- Determinar la distribución granulométrica del caolín utilizando la técnica de difracción laser.
- Identificar los minerales presentes en el caolín mediante difracción de rayos X (DRX).
- Determinar los elementos químicos mayoritarios del caolín (Al, Si, Ti, Fe, Ca, Mg, K).
- Estudiar la morfología de la caolinita mediante microscopía electrónica de barrido (MEB).
- Determinar la temperatura óptima para el tratamiento térmico de la arcilla caolinítica, a través de análisis termo-gravimétrico y conductimetría.
- Evidenciar la activación térmica del caolín mediante espectroscopía infrarroja con transformadas de Fourier (FTIR).
- Determinar el porcentaje de sustitución óptimo de cemento petrolero, a partir de las propiedades reológicas y mecánicas de mezclas de cemento formuladas con 0%, 10%, 12%, 15% y 20% de metacaolín.

## 2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Fundamentos teóricos

#### 2.1.1. Cemento Portland

Desde el punto de vista composicional el cemento Portland es una mezcla compleja de compuestos químicos, constituido principalmente por silicatos de calcio, aluminatos de calcio, ferroaluminatos y una o más formas de sulfato de calcio, que se obtiene del calentamiento, en un horno rotatorio, de una mezcla íntima de roca calcárea (caliza, margas, entre otros) y arcilla hasta la sinterización (en la que parte del material se encuentra en estado líquido), aproximadamente a 1500 °C, obteniéndose un producto intermedio denominado *clinker*, y que comprende finalmente la mezcla y molienda de este producto intermedio con otras adiciones y la aportación de yeso como regulador de fraguado (fig. 1; Smith, 1990; Duda, 2003; Nelson and Michaux, 2006).

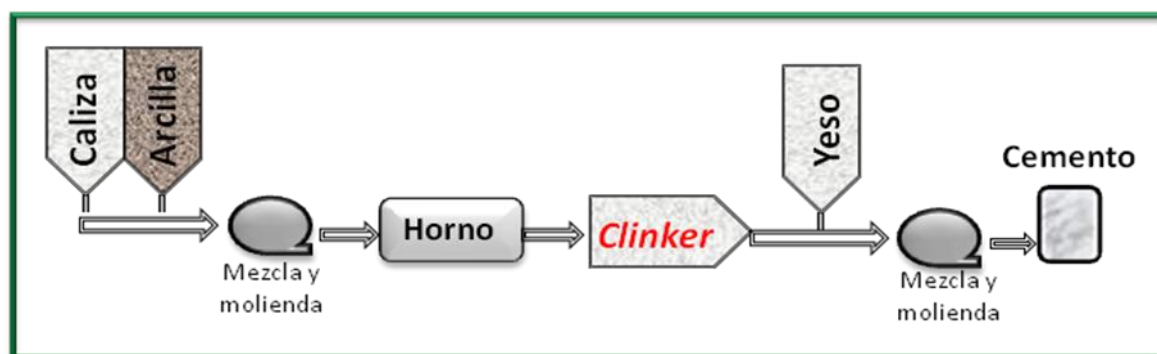


Figura 1. Proceso general de la manufactura del cemento

##### 2.1.1.1. Composición química del cemento Portland.

Durante la calcinación de la materia prima para la obtención del *clinker* del cemento, el calcio proveniente del carbonato de calcio se combina con los componentes de la mezcla cruda para formar cuatro fases principales que corresponden al 90% de la masa del cemento (*Portland cement association*, 2002). Los principales compuestos



del cemento, sus fórmulas químicas aproximadas y abreviaturas se presentan en la tabla 1.

Tabla 1. Composición química potencial del cemento Portland.

Fases químicas	Fórmula química como óxido	Fórmula química	Abreviatura	Porcentaje en masa (%)
Silicato tricálcico	3CaO.SiO <sub>2</sub>	Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub>	C <sub>3</sub> S	55-65
Silicato dicálcico	2CaO. SiO <sub>2</sub>	Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> S	15-25
Aluminato tricálcico	3CaO. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> A	8-14
Ferroaluminato tetracálcico	4CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ca <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>10</sub>	C <sub>4</sub> AF	8-12
Componentes secundarios				
CaO	MgO*	Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	**Ca <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . 2H <sub>2</sub> O, CaSO <sub>4</sub>	

\*Como óxido o periclase, cuando su concentración sobrepasa un 2%.

\*\* Yeso, anhidrita para regular el fraguado.

Adaptado de Smith, 1990; Gómez, 1998; Nelson *and* Michaux, 2006.

### 2.1.2. Cementos petroleros.

El Instituto Americano del Petróleo (API, de sus siglas en inglés) clasifica los cementos petroleros en ocho clases, designadas desde la A hasta la H, para su uso a diferentes profundidades, temperaturas y presiones. Dentro de algunas clases, cementos con variación en el grado de resistencia a sulfato son definidos como: ordinario (O), resistencia al sulfato moderada (RSM) y resistencia al sulfato alta (RSA) (Smith, 1990; Hewlett, 1998; Nelson *and* Michaux, 2006).

Estos cementos son productos básicos obtenidos del proceso general de manufactura del cemento; la tabla 2 describe las principales características de cada una de las clases de cementos petroleros (Smith, 1990; Hewlett, 1998; Nelson *and* Michaux, 2006):

Tabla 2. Composición típica y aplicaciones de los cementos petroleros.

Clase	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S (%)	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF	Profundidad (m)	Temperatura (°C)	Grado
A	53	24	8	8	0 - 1829	27-77	O
B	47	32	5	12			RSM-RSA
C	58	16	8	8			
D, E, F	26	54	2	12	1829 - 4267	77-143	RSM-RSA
G y H	50	30	5	12	0 - 2438	27-93	RSM-RSA

Adaptado de Smith, 1990; Hewlett, 1998; Nelson and Michaux, 2006

### 2.1.3. Cementación de pozos petroleros

El proceso de cementación de pozos petroleros consiste en el desplazamiento de una lechada de cemento (mezcla de cemento petrolero y agua), a través de una tubería, con la finalidad de sellar el espacio entre la formación geológica y la tubería de revestimiento del pozo (fig. 2; Weatherford, 1986; Nelson and Michaux, 2006).

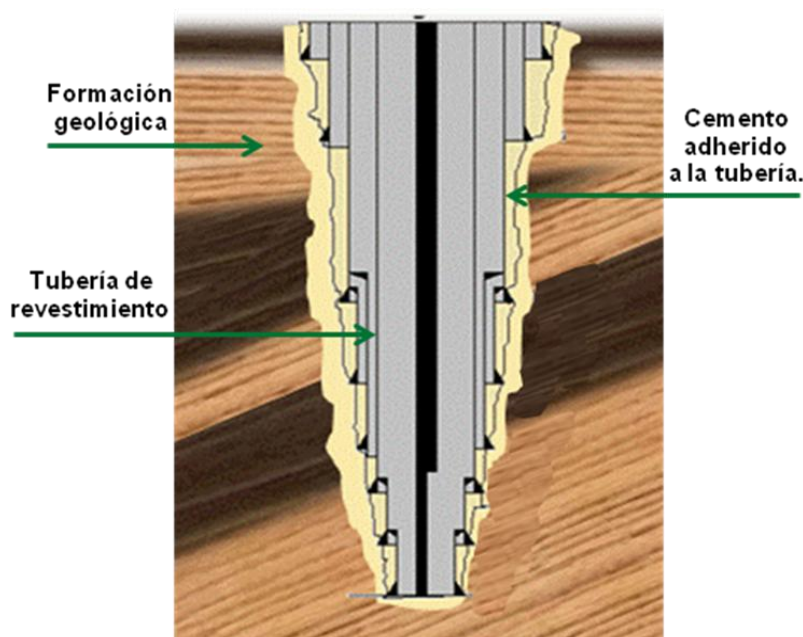


Figura 2. Representación gráfica de la cementación de pozos petroleros, basado en Nelson and Michaux, 2006.

Los objetivos de la cementación de pozos petroleros se presentan a continuación (Weatherford, 1986; Nelson *et al.*, 2006):

- Proporcionar aislamiento entre las zonas del pozo con fluidos.
- Soportar el esfuerzo producido por la tubería de revestimiento.
- Reducir el proceso corrosivo de la tubería de revestimiento con los fluidos de la formación geológica y los fluidos inyectados para el mejoramiento de la producción.
- Evitar derrumbes de formaciones geológicas no consolidadas.

Para mejorar estas propiedades intrínsecas del cemento petrolero suelen utilizarse aditivos (tabla 3), los cuales permiten cubrir las condiciones particulares del pozo al mejorar el comportamiento de la lechada a los diferentes rangos de profundidades, temperaturas y presiones del pozo, permitiendo una exitosa colocación del sistema cementante entre la tubería de revestimiento y la formación geológica (*Portland Cement Association*, 2002; Nelson and Michaux, 2006).

Tabla 3. Principales aditivos utilizados en los cementos petroleros

Tipo de aditivo	Características	Compuestos
Aceleradores	Reducen el tiempo de fraguado del cemento e incrementan la resistencia a la compresión temprana.	Cloruro de calcio, nitratos y nitritos.
Retardadores	Prolongan el tiempo de fraguado del sistema cementante.	Lignosulfonatos, derivados de la celulosa, entre otros.
Extendedores	Disminuyen la densidad de la lechada	Bentonita, <b>puzolanas</b> , entre otros.
Densificantes	Incrementan la densidad del sistema cementante.	Barita, hematita, ilmenita, entre otros.

Continuación de tabla 3.

Dispersantes	Reducen la viscosidad de las lechadas cementantes.	Lignosulfonatos, poli-carboxilatos, entre otros.
Controladores de filtrado	Controlan la pérdida de la fase acuosa de las lechadas cementantes en formaciones permeables.	Celulosa, poliaminas, bentonita, latex, entre otros.
Controladores de pérdida por circulación	Controlan la pérdida de la lechada cementante en zonas débiles de la formación, o a través de fracturas.	Carbón granulado, yeso, bentonita, celulosa, ente otros.

Tomada de Nelson *and* Michaux, 2006.

#### 2.1.4. Propiedades de los sistemas cementantes para pozos petroleros.

Los sistemas cementantes para pozos petroleros son evaluados de acuerdo a las propiedades mecánicas y características reológicas que presenten.

Las **propiedades mecánicas** son aquellas referidas a la capacidad que tiene el sistema cementante endurecido de resistir acciones de cargas o fuerzas. Estas propiedades mecánicas dependen de las características intrínsecas del cemento petrolero a utilizar, de la relación agua/cemento, densidad de la lechada y de los diferentes aditivos que se empleen en la formulación del sistema cementante (Nelson *and* Michaux, 2006).

En los sistemas cementantes de pozos petroleros se evalúa, principalmente, la resistencia a la compresión que presentará la lechada de cemento una vez que haya endurecido, debido a que esta debe soportar el esfuerzo producido por la tubería de revestimiento del pozo y fluidos inyectados durante la producción.

La **reología** es el estudio de la deformación y flujo de los materiales. Típicamente, la reología estudia la deformación de aquellos materiales cuyo comportamiento se encuentra entre sólido y líquido (Shahriar, 2011). La propiedad que permite describir

el comportamiento del fluido cementante en pozos petroleros es la viscosidad, determinada a través de un esfuerzo de corte y tasa de corte a la cual se somete el fluido para ser bombeado al pozo petrolero y desplazado hacia el espacio anular (Nelson *and* Michaux, 2006; Shahriar, 2011).

El estudio reológico de los sistemas cementantes para pozos petroleros permite (Shahriar, 2011):

- Entender la influencia de los diferentes componentes del sistema cementante.
- Evaluar la mezclabilidad y bombeabilidad de la lechada de cemento.
- Diseñar un equipo de procesamiento; tales como seleccionar la bomba adecuada para proporcionar la energía suficiente para el flujo de material a una cierta distancia en las tuberías.
- Controlar la calidad de la materia prima mediante la medición de sus propiedades reológicas. La aceptación o rechazo de un producto puede ser determinada en base a los resultados reológicos.

Los fluidos, idealmente, pueden ser comparados con un amplio número de láminas que se mueven paralelamente unas a otras a diferentes velocidades (fig. 3). La velocidad de las partículas del fluido varía linealmente de una lámina a otra y puede ser definida como la tasa de corte o gradiente de velocidad (expresada en  $\text{seg}^{-1}$ ; Nelson *and* Michaux, 2006).

$$\text{Tasa de corte } (\gamma) = \frac{V_2 - V_1}{L} \quad \text{ecuación 1}$$

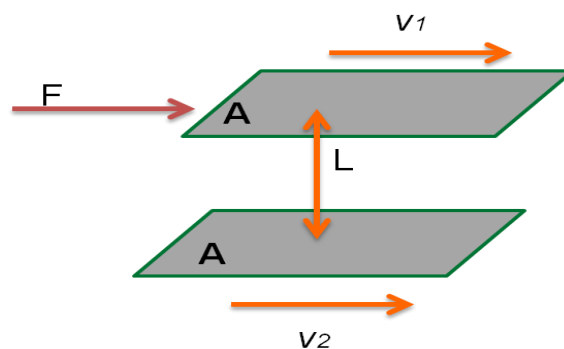


Figura 3. Flujo entre láminas paralelas (Shahriar, 2011)

La fuerza (F) aplicada para que la lámina superior se desplace causa un esfuerzo de corte ( $\tau$ ) por área (A), expresada en la siguiente ecuación:

$$\tau = \frac{F}{A} \quad \text{ecuación 2}$$

La viscosidad ( $\mu$ ) de un fluido es la relación entre el esfuerzo de corte ( $\tau$ ) y la tasa de corte ( $\gamma$ ) (ecuación 3). Igualmente, puede definirse como la resistencia que opone un fluido a desplazarse (Nelson *and* Michaux, 2006).

$$\mu = \frac{\tau}{\gamma} \quad \text{ecuación 3}$$

Los fluidos que cumplen con la ecuación 3, se denominan fluidos Newtonianos; el esfuerzo de corte es proporcional a la tasa de corte, representando una línea recta que pasa por el origen y donde la pendiente es la viscosidad. Los fluidos que muestran un comportamiento Newtoniano tienen frecuentemente bajo peso molecular. Ejemplo de ellos son el agua y la gasolina (Shahriar, 2011).

Aquellos fluidos cuya viscosidad depende de la tasa de corte aplicada y del tiempo durante el cual la tasa es aplicada, se denominan fluidos no Newtonianos. Un cierto nivel de esfuerzo debe ser aplicado para que el material comience a fluir (Shahriar, 2011). Los sistemas cementantes para pozos petroleros presentan estas características no Newtonianas. Para distinguir entre las características de los fluidos no Newtonianos suelen utilizarse modelos físicos como el del Plástico de Bingham y el modelo de La Ley de Potencia (fig. 4; Nelson *and* Michaux, 2006).

En el modelo Plástico de Bingham el fluido no se desplazará hasta que se aplique un esfuerzo cortante,  $\tau$ , que exceda a un cierto valor mínimo de  $\tau_o$ , conocido como punto cedente, lo cual puede representarse mediante una recta, donde la pendiente representa a la viscosidad plástica. Entonces, la ecuación 3 se transforma en:

$$\tau = \gamma \mu_p + \tau_o \quad \text{ecuación 4}$$

La viscosidad plástica representa la resistencia al flujo causada por fricción mecánica y es principalmente afectada por el porcentaje de sólidos en los sistemas cementantes.

El modelo de La Ley de Potencia incluye a aquellos fluidos que fluyen inmediatamente al aplicarles un gradiente de presión. Sin embargo, la relación entre el esfuerzo de corte y la tasa de corte no es lineal. Este modelo está representado por la siguiente ecuación:

$$\tau = K \gamma^n \text{ ecuación 5}$$

Donde  $\tau$ ,  $K$ ,  $\gamma$  y  $n$  representan el esfuerzo de corte, consistencia del fluido, tasa de corte y una constante de La Ley de Potencia (índice de comportamiento del fluido), respectivamente.

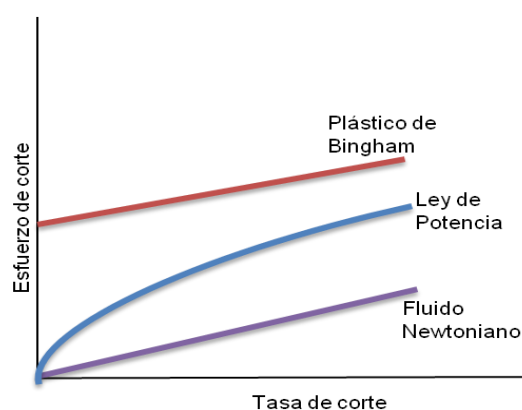


Figura 4. Comportamiento de los distintos modelos reológicos (Nelson *et al.*, 2006)

En los últimos años la industria petrolera venezolana ha planteado la necesidad de estudiar sistemas cementantes alternativos que puedan ser utilizados en el proceso de cementación de pozos de petróleo y gas sometidos a condiciones de recuperación térmica. Con esta visión la pericia de cementación de la Gerencia de Construcción de Pozos de PDVSA-INTEVEP plantea el proyecto de evaluación de un material puzolánico a base de arcillas nacionales para desarrollar sistemas cementantes estables que puedan ser utilizados en el aislamiento zonal de pozos productores e inyectores a altas temperaturas. Como parte de esta línea de

investigación se encuentra la caracterización de arcillas nacionales utilizando diferentes técnicas y la evaluación de la arcilla termoactivada en sistemas cementantes.

### 2.1.5. Minerales de arcilla

Los minerales de arcilla son un grupo de aluminosilicatos hidratados pertenecientes a la familia de los filosilicatos. Presentan textura terrosa, plasticidad al ser mezclados con agua y constituyen partículas, generalmente inferiores a 2  $\mu\text{m}$  presentes en rocas, sedimentos y/o suelos. Se reconocen principalmente por la técnica de difracción de rayos X (Casanova, 2005; Meunier, 2005; Murray, 2007).

La estructura cristalina de los minerales de arcillas consiste en apilamientos poliméricos tipo *sandwich* de capas de tetraedros-octaedros. Cada capa está constituida por una lámina de tetraedros (T) con enlaces Si-O (fig.5.a) y una lámina de octaedros (O) de enlaces Al-O y Al-(OH) (fig. 5.b) en organización T:O (1:1) ó T:O:T (2:1). Dentro de la estructura de la arcilla el silicio puede ser substituido por aluminio en las láminas tetraédricas y el aluminio por cationes divalentes ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ) en las octaédricas (Newman, 1987).

Cuando dos, de tres, de las posibles posiciones en la lámina de octaedros están ocupadas por  $\text{Al}^{3+}$  el mineral de arcilla es dioctaédrico. Sí el  $\text{Mg}^{2+}$  o  $\text{Fe}^{2+}$  ocupa la posición vacante en la lámina de octaedros, el mineral de arcilla es de tipo trioctaédrico.

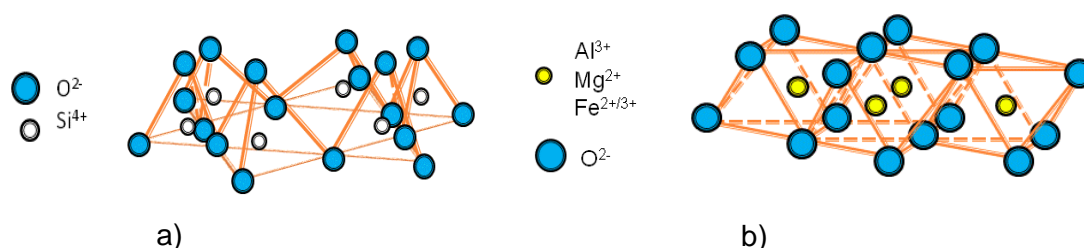


Figura 5. Representación gráfica de a) lámina tetraédrica, y b) lámina octaédrica de los minerales de arcilla (Casanova, 2005).



De la organización espacial de las capas (TO-TO, TOT-TOT; fig. 6) y elementos químicos involucrados en la sustitución de  $\text{Si}^{4+}$  y  $\text{Al}^{3+}$  depende el tipo de mineral de arcilla presente en suelo, sedimento y/o roca, y las propiedades químicas, físicas y mecánicas que presente el tipo de mineral de arcilla (Casanova, 2005; Meunier, 2005; Murray, 2007).

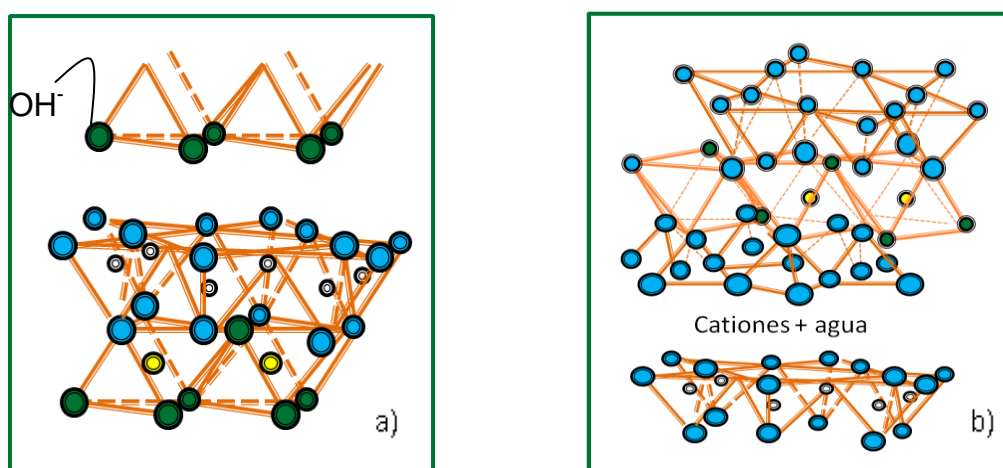


Figura 6. Estructura a) tipo 1:1 (T:O) y b) tipo 2:1 (T:O:T) de las arcillas.

La tabla 4 muestra los principales grupos de minerales de arcillas y algunas características básicas (Casanova, 2005; Meunier, 2005) para cada grupo.

Tabla 4. Principales grupos de minerales de arcilla.

Minerales de arcilla de dos capas (T:O; 1:1)			
			características del grupo
Kanditas (dioctaédrica)	caolinita	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	- separación entre capas 7,15°A. - S.E <sup>1</sup> : 15 m <sup>2</sup> /g. - C.I.C <sup>2</sup> 5-15 meq/100g. - poca o ninguna sustitución de Al y Si.
	dickita	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	
	nacrita	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	
	halloysita	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	

<sup>1</sup>Superficie específica; <sup>2</sup>C.I.C: capacidad de intercambio catiónico

Continuación de la tabla 4.

Minerales de arcilla de tres capas (T:O:T; 2:1)			
Expansiva		No expansiva	
	Características del grupo		Características
Esmectita (existen diversos minerales en este grupo)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- separación entre capas alrededor de 14 Å°.</li> <li>- S.E<sup>1</sup> 800 m<sup>2</sup>/g.</li> <li>- C.I.C<sup>2</sup> 80-220 meq/100g.</li> <li>- sustitución de Al por Fe, Mg.</li> </ul>	Illita (dioctaédrica) $KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$	<ul style="list-style-type: none"> <li>- separación entre capa 10 Å°.</li> <li>- S.E<sup>1</sup> 100 m<sup>2</sup>/g.</li> <li>- C.I.C<sup>2</sup> 20-50 meq/100g.</li> </ul>

<sup>1</sup>:superficie específica; <sup>2</sup>:C.I.C: capacidad de intercambio catiónico

La importancia de los minerales de arcilla en la formulación de sistemas cementantes para pozos petroleros está concentrada en el **grupo de la kanditas**, el cual comprende minerales de estructura 1:1 (fig. 6.a) y está conformado por la caolinita, la halloysita, la dickita y la nacrita. Estos minerales presentan composición química similar, pero difieren en la organización de capas T:O, propiedades ópticas y morfología (fig. 7) (Meunier, 2005; Murray, 2007). La dickita y la nacrita son politipos de la caolinita, mientras que la halloysita es una especie hidratada que presenta entre las capas 1:1 cantidades variables de agua (Clausell, 2001).

La **caolinita** pertenece al sistema cristalino triclinico y es el principal constituyente de los depósitos de caolín, pudiendo variar en concentración entre un 40% y 90%. Presenta pocas variaciones en su composición química: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 39,5%, SiO<sub>2</sub> 46,5% y H<sub>2</sub>O 14,0% (Klein y Hurlbut, 2006).

En este mineral de arcilla el crecimiento de los cristales, en espesor, se logra por el apilamiento de muchas unidades estructurales T:O superpuestas (fig. 6.a), en las cuales los grupos OH<sup>-</sup> de la lámina octaédrica están muy cerca de los oxígenos de la lámina tetraédrica adyacente, resultando interacciones de tipo puente de hidrógeno,

el cual le brinda rigidez a la estructura del mineral para desarrollar cristales relativamente espesos. Esto, además, tiende a impedir la entrada de agua y otros cationes en el espacio interláminar y causar expansión de la estructura. La caolinita presenta pocas sustituciones de elementos en su estructura, por lo que prácticamente no presenta deficiencias de carga superficiales o entre capas (Casanova, 2005)

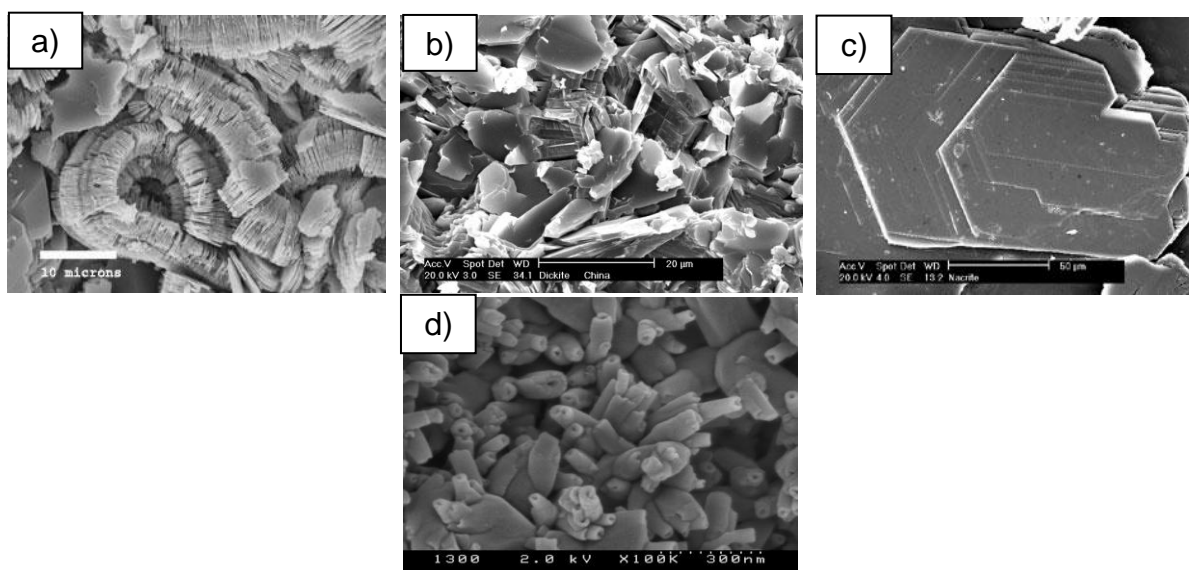


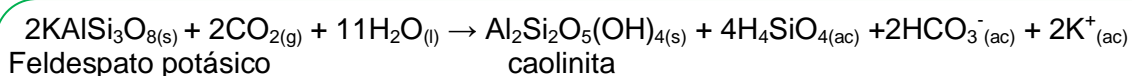
Figura 7. Fotografías microscópicas del grupo de la caolinita: a) caolinita b) dickita c) nacrita d) halloysita. Tomado de *The clay minerals society* < <http://www.minersoc.org/pages/gallery.html> >

#### 2.1.5.1. Depósitos de caolín o arcillas caoliníticas

El caolín es el nombre comercial para los depósitos compuestos principalmente por arcilla caolinítica. Su valor económico está basado en el color y granulometría que presente, ya que el tamaño de partícula afecta fluidez, resistencia, plasticidad y abrasividad. El contenido de impurezas como cuarzo, micas, y minerales pesados como ilmenita, anatasa, rutilo, circón, entre otros, disminuyen la calidad comercial de los depósitos (Murray, 2007).

Los minerales constituyentes del caolín son producto de tres procesos geoquímicos (Millot, 1970; Meunier, 2005): 1.- meteorización química de rocas en climas tropicales, 2.- alteración hidrotermal de altas temperaturas y 3.- acumulación de sedimentos enriquecidos en caolinita. El proceso general de formación de caolinita es la hidrólisis de minerales aluminosilicatados (disolución incongruente) como feldespato potásico y moscovita, principalmente, a través de reacciones de desalcalinización y desilificación (reacciones 1 y 2).

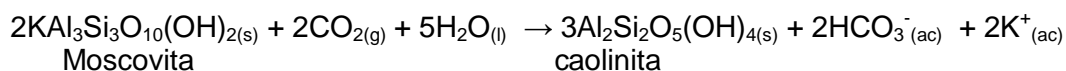
En climas tropicales, la meteorización química altera los minerales de la roca menos estables que el cuarzo; la abundancia de agua produce una lixiviación completa de sales solubles, carbonatos y la mayor parte de los cationes intercambiables, así como lixiviación parcial de sílice, resultando una acumulación relativa de sesquióxidos y la síntesis de caolinita (Millot, 1970).



Feldespato potásico

caolinita

Reacción 1



Moscovita

caolinita

Reacción 2

La alteración hidrotermal ocurre por cambios químicos y físicos producidos a los minerales de la roca adyacente a una vena o un cuerpo de mena, debido al paso de fluidos mineralizantes calientes y químicamente activos. Generalmente se reconocen cuatro tipos principales de alteración cercanas a un cuerpo de mena: potásica, argilítica, sericítica-pirítica y propilítica. La alteración argilítica es una hidratación de alta temperatura (<400°C), lejos del cuerpo de mena, pero a gran profundidad y caracterizada por la asociación de cuarzo, caolinita, montmorillonita y clorita (Millot, 1970).

Los depósitos de caolín de tipo sedimentario ocurren por la acumulación de sedimentos ricos en arcilla caolinítica, donde estos han sido transportados bajo

condiciones favorables no alcalinas, y son depositados en ambientes fluviales, deltaicos, plataformas continentales, entre otros (Milot, 1970).

El uso del caolín como materia prima para ser empleado como aditivo en el cemento Portland se remite a su potencialidad como puzolana al ser tratado a temperaturas por encima de los 600°C.

### 2.1.6. Puzolanas

La norma ASTM C618 (*American Society for Testing Materials*) define una puzolana como un material silíceo o silíceo-aluminoso que, por si mismo, posee poco o ningún valor cementante. Pero finamente molido y en presencia de agua, reacciona químicamente con el hidróxido de calcio  $\text{Ca(OH)}_2$  a temperatura ambiente y forma compuestos con propiedades cementantes.

Las puzolanas pueden clasificarse según su origen en 1.-puzolanas naturales, las cuales incluyen ceniza volcánica, toba volcánica, zeolitas y tierra de diatomeas y 2.- puzolanas artificiales, que son subproductos industriales y materiales tratados térmicamente, como cenizas volantes (*fly ash*), microsílíce (*silica fume*), escorias de alto horno o de fundición, cenizas de cáscara de arroz y arcillas térmicamente activadas (Day, 1990; *Portland Cement Association*, 2002). La composición química de los principales materiales puzolanicos se presenta en la tabla 5.

Tabla 5. Composición química de algunos materiales puzolánicos y cemento petrolero.

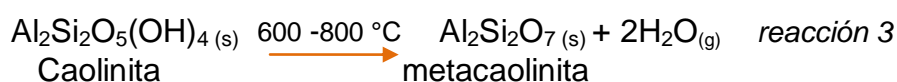
Material	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	CaO (%)
Metacaolín	49,55 - 73,53	23,11 - 45,29	0,57 - 4,32	0,00 - 2,71
<i>Silica fume</i>	96,00	0,30	0,20	0,03
Escorias de hornos	37,21	15,75	1,38	42,11
<i>Fly ash</i>	49,80 - 53,36	26,40 - 26,99	4,94 - 9,30	0,00 - 1,40
Cemento clase H	22,43	4,76	4,10	64,77

Modificado de Restrepo *et al.*, 2006.

Entre los aditivos usados en las lechadas cementantes para pozos petroleros tienen una mención especial los materiales puzolánicos como *fly ash* y *silica fume*, los cuales son utilizados como extendedores de la lechada cementante. Estos materiales no sólo extienden el sistema cementante, sino que también reaccionan con el hidróxido de calcio formado durante la hidratación del cemento, contribuyendo a la resistencia a la compresión del producto fraguado (Smith, 1990; Becker, 2000; Nelson and Michaux, 2006). Debido a que estos materiales constituyen subproductos industriales, representan costos de importación para la industria petrolera venezolana. Es por ello que se plantea la utilización del metacaolín en la formulación de lechadas para pozos petroleros.

#### 2.1.6.1. Arcilla caolinítica térmicamente activada o metacaolín

El metacaolín es un material puzolánico obtenido por el tratamiento térmico de caolín enriquecido en caolinita (reacción 3), en un rango de temperaturas que varía entre 600 °C y 800 °C, dependiendo de la cristalinidad de la caolinita y contenido de impurezas que presente el caolín (Cara *et al.*, 2006; Samet *et al.*, 2007; Siddique e Iqbal, 2011). A estas temperaturas ocurre una deshidroxilación en la estructura cristalina de la caolinita por el rompimiento de los enlaces de Van der Waals que unen las capas de tetraedros y octaedros, formando una fase transitoria, amorfa (Restrepo *et al.*, 2006). Por encima de 800 °C la estructura de la arcilla se reorganiza nuevamente en un nuevo mineral, mullita (Siddique e Iqbal, 2011). Técnicas como difracción de rayos X y espectroscopia infrarroja permiten evidenciar la transformación cristalina de la caolinita a metacaolinita, comparando los espectros obtenidos antes y después del tratamiento térmico de la arcilla.



### 2.1.7. Hidratación del cemento - reacción puzolánica

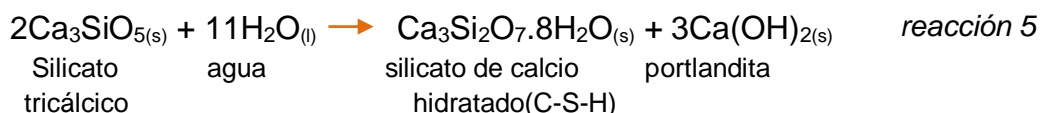
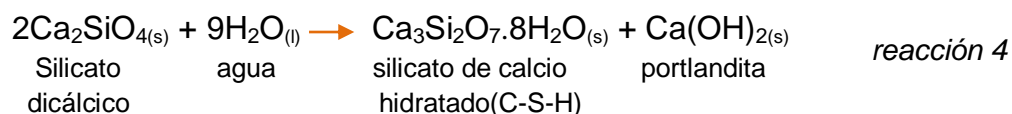
La hidratación del cemento corresponde a un conjunto de reacciones exotérmicas que ocurren entre los componentes del cemento y el agua, de las cuales dependen las propiedades del cemento en términos de durabilidad y resistencia (Salamanca, 2000). A continuación se describen las principales reacciones en la hidratación del cemento, y aquellas que contribuyen en menor medida a las propiedades del mismo están expuestas en la tabla 6.

Tabla 6. Reacciones generales de la hidratación del cemento.

$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6(\text{s}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ <p>Aluminato tricálcico    agua    aluminato tricálcico hidratado</p> <p>Reacción muy rápida que genera espesamiento de la mezcla en pocos minutos</p>					
$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6(\text{s}) + 3\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{Ca}_6\text{Al}_2\text{O}_6(\text{SO}_4)_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ <p>Aluminato tricálcico    yeso    etringita</p> <p>Se agrega yeso para regular el espesamiento de la mezcla, actúa como inhibidor de la hidratación del aluminato tricálcico por varias horas.</p>					
$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}(\text{s}) + 3\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{Ca}_6\text{Al}_2\text{O}_6(\text{SO}_4)_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s}) + 4\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ <p>Ferroaluminato    yeso    etringita    portlandita    hidróxido de hierro Tetracálcico</p>					
$2\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}(\text{s}) + \text{Ca}_6\text{Al}_2\text{O}_6(\text{SO}_4)_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + 12\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 3\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + 2\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s}) + 4\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ <p>Ferroaluminato    etringita    agua    monosulfato    portlandita    hidróxido de hierro tetracálcico    tetracálcico</p>					
$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}(\text{s}) + 1\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ <p>Ferroaluminato    agua    hidrogranate    portlandita    hidróxido de hierro</p>					

Tomado de *Portland cement association*, 2002.

Las propiedades del cemento relacionadas con la resistencia mecánica, endurecimiento y estabilidad química resultan principalmente de la hidratación del silicato dicálcico (reacción 4) y silicato tricálcico (reacción 5) (Mehta y Monteiro, 2006).



El gel formado de silicato de calcio hidratado constituye el 50% a 60% del volumen de sólidos en cementos completamente hidratados, y tiene una gran superficie específica (100-700 m<sup>2</sup>/g), responsable de suministrar la fuerza de atracción superficial que ocasiona la adherencia de las partículas hidratadas en el cemento y, por tanto constituye la fase más importante, determinante de las propiedades del cemento endurecido (Smith, 1990; Gómez, 1998; Salamanca, 2000; Nelson and Michaux, 2006; Mehta y Monteiro, 2006). La estructura cristalina del gel es poco conocida, aunque la morfología observada por microscopía electrónica de barrido corresponde a fibras pobremente cristalizadas (Mehta y Monteiro, 2006).

La producción de Ca(OH)<sub>2</sub> en cristales largos con morfología prismática hexagonal en la hidratación del cemento se encuentra entre un 15% y 25%, y es contraproducente en las propiedades físicas y mecánicas del cemento, ya que puede incrementar la porosidad al reaccionar con los componentes hidratados de este o crear permeabilidad en su estructura interna al pasar a solución por contacto con agua, debilitando la estructura interna (Mehta y Monteiro, 2006). En el caso de cementos bajo condiciones de pozos petroleros, este compuesto puede reaccionar con gases como dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S), presentes en los yacimientos de petróleo, formando nuevos compuestos, aumentando la porosidad, corrosión y finalmente destrucción de la estructura cementada (Nelson and Michaux, 2006; Bolívar *et al.*, 2008).

Los sulfoaluminatos de calcio hidratados constituyen el 15% a 20% y su importancia en la microestructura del cemento endurecido es reducida.



La reacción puzolánica consiste en la solubilización de los compuestos de sílice y alúmina amorfos o débilmente cristalizados en un medio altamente alcalino como el creado por una solución de hidróxido de calcio, generándose aluminosilicatos dicálcicos y tricálcicos similares a los obtenidos durante el fraguado del cemento portland. Los productos formados dependen principalmente de la relación puzolana/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y de la temperatura de reacción (Sabir *et al.*, 2001; Restrepo, 2006; Acuña y Figueredo, 2006).

La reacción puzolánica pudiera ser comparada con el mecanismo propuesto para la formación de geopolímeros a través de la activación alcalina de materiales amorfos siliceo-aluminosos (fig. 8) en dos etapas que se describen a continuación (Fernández-Jiménez *et al.*, 2006):

Etapa de disolución: se inicia inmediatamente después de que la solución alcalina entra en contacto con el material siliceo-aluminoso. En esta etapa, la alta concentración de  $\text{OH}^-$  del medio alcalino favorece la rotura de los enlaces covalentes Si-O-Si, Si-O-Al y Al-O-Al: la liberación de los iones silicio y aluminio a la solución forma especies con un alto número de enlaces Si-OH y grupos Al-OH.

Durante la etapa de gelificación, las especies iónicas presentes en la solución (Si-OH y Al-OH) se condensan para formar enlaces Si-O-Al y enlaces Si-O-Si, dando lugar a un gel de aluminosilicato tridimensional con cationes alcalinos que compensan las cargas asociadas a la sustitución de Si por Al. En estos geles, la formación de enlaces Al-O-Al entre los tetraedros contiguos no es favorecida. En las primeras etapas de la reacción, la velocidad de formación de monómeros (Si-OH y Al-OH) disueltos es mayor que la velocidad de precipitación del gel.

Por otra parte, la influencia de los productos de la reacción puzolánica durante el fraguado del cemento se describe como bloqueo y relleno de poros; los poros capilares que quedan de la hidratación del cemento son rellenados por los productos de la reacción de la puzolana y el hidróxido de calcio (efecto filler). Además, el

espacio que ocuparía el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  es de nuevo reemplazado por los hidratos formados en la reacción puzolánica. Este es un mecanismo de 1.- bloqueo y relleno de poros, y 2.- reemplazo del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  por silicato de calcio hidratado C-S-H, responsable de la resistencia a largo tiempo e impermeabilidad de los sistemas cementantes que están hechos con puzolanas (Day, 1990).

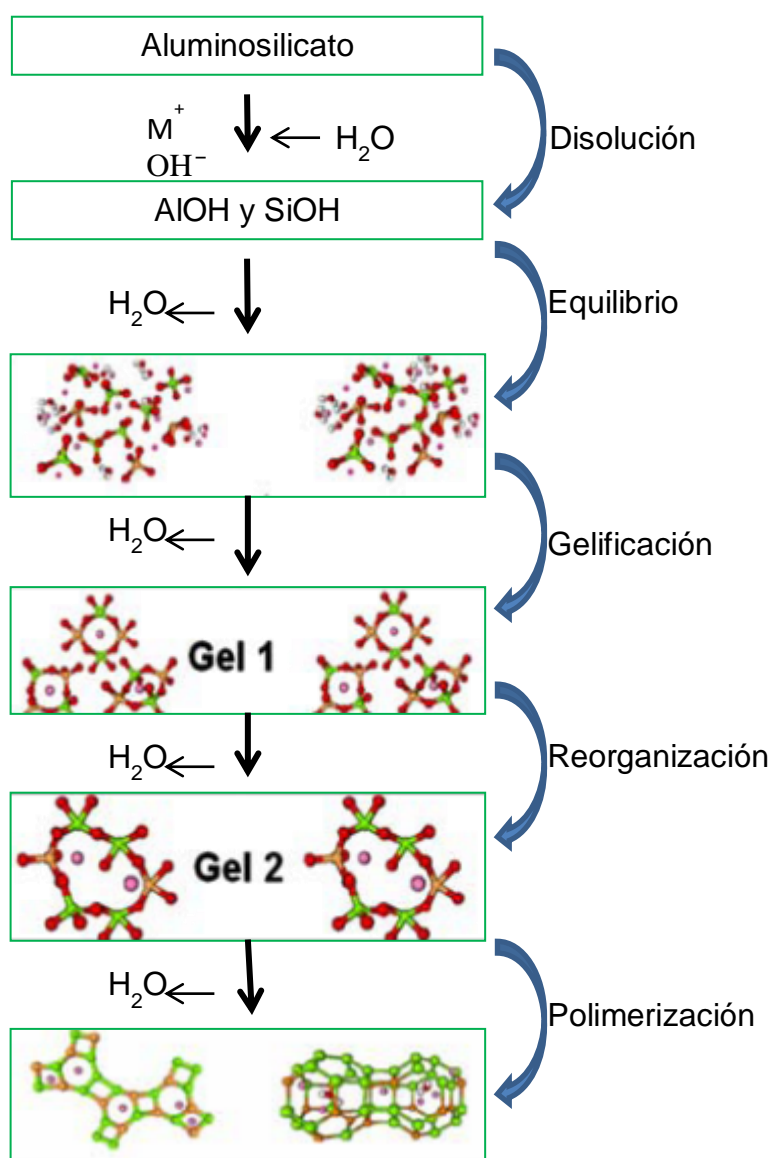


Figura 8. Modelo conceptual de la activación alcalina

La reactividad puzolánica de la metacaolinita está determinada por las propiedades mineralógicas del caolín de origen, presencia de impurezas como cuarzo, illita, óxidos de hierro, entre otros, granulometría, así como por las condiciones del proceso térmico al que es sometida la arcilla natural; temperatura, tiempo de calcinación y enfriamiento (Day, 1990; Gutiérrez *et al.*, 2000; Kakali *et al.*, 2001; Silva *et al.*, 2002; Mitrovic *et al.*, 2011).

A continuación se describen estudios realizados principalmente en caolines térmicamente activados con fines de adición y/o sustitución de morteros, así como en cementos petroleros, desarrollados en Venezuela y en otros países, con la finalidad de aportar información que pueda ser de utilidad en el desarrollo de la presente investigación.

## 2.2. Antecedentes

Los antecedentes son clasificados en internacionales y nacionales.

### 2.2.1. Internacionales

Los estudios internacionales realizados hasta la fecha se han concentrado principalmente en evaluar los efectos del metacaolín en morteros de construcción, siendo escasos los reportados en el área de construcción de pozos petroleros. Es por ello que a continuación se realiza una subdivisión en los antecedentes internacionales, en estudios del metacaolín en cementos de construcción y cementos petroleros.

#### Estudios en morteros:

Son diversos los estudios que se han enfocado en la actividad del caolín calcinado al ser mezclado con el cemento para fines de construcción, así como la búsqueda de

otros minerales de arcilla, que pudieran tener el mismo efecto puzolánico del metacaolín. Entre los trabajos de investigación se tienen los siguientes:

He *et al.*, (2000) –Dinamarca- evaluaron la actividad puzolánica de un mortero diseñado con una muestra sintética de arcilla interestratificada illita-esmectita (A.I.E) natural y calcinada mediante pruebas de resistencia a la compresión. Para ello fue primeramente caracterizado el material mediante análisis químico, físico y mineralógico, antes y después de tratamiento térmico a 560 °C, 760 °C y 980 °C, además de comparar con arcillas estándar: caolinita, illita, esmectita cálcica y sepiolita, antes y después de calcinar a 550 °C, 930 °C, 830 °C y 930 °C, respectivamente. Los resultados obtenidos indican que los morteros adicionados con arcillas sin tratamiento térmico presentan baja resistencia a la compresión (menores de 60 MPa a los 91 días) comparado con morteros adicionados con arcillas calcinadas, los cuales presentan en general un aumento de resistencia a la compresión a los 91 días mayores de 60 MPa. Para el mortero con A.I.E, la resistencia a la compresión incrementó a los 91 días de 25 MPa a 75 MPa solo a una temperatura de calcinación de 980 °C. Los valores más altos de resistencia a la compresión en el tiempo fueron para los morteros adicionados con metacaolín.

Mejía *et al.*, (2000) –Colombia- evaluaron las propiedades desarrolladas en morteros de cemento adicionados hasta un 50% en caolín calcinado de alta pureza (90% de caolinita), mediante pruebas de resistencia a la compresión a los 28 días, distribución del tamaño de poros, y resistencia a la penetración de agua e iones cloruro. Para ello fue evaluada la actividad puzolánica del metacaolín mediante el índice de resistencia a la compresión, encontrando un índice de actividad del 77 % con respecto a un 75% establecido por la norma ASTM C618. La adición de metacaolinita reduce el tamaño de poros del mortero y modifica la distribución de estos en la microestructura del material, incrementa la resistencia hasta en un 22% para un 20% de adición y reduce la absorción de agua y velocidad de penetración de cloruros con respecto a morteros sin adición. Para porcentajes mayores de adición las propiedades mencionadas decrecen.

Poon *et al.*, (2001) –China- evaluaron el progreso de hidratación de mezclas de cemento con adición de un 5%, 10% y 20% de metacaolín de alta pureza a diferentes tiempos, mediante medidas de resistencia a la compresión, distribución y tamaño de poros y contenido de  $\text{Ca(OH)}_2$  en la mezcla cemento-metacaolinita-agua y lo compararon con mezclas de cemento-*silica fume* y cemento-*fly ash*. Se encontró que a edades tempranas el consumo de  $\text{Ca(OH)}_2$  en las mezclas que contienen metacaolinita es mayor que para las mezclas de cemento con *silica fume* y *fly ash*. La actividad puzolánica del “metacaolín” resultó en un alto desarrollo de la resistencia a la compresión y refinamiento de la estructura porosa para las mezclas de cemento con un 10% de metacaolín a edades tempranas (7 días) en comparación con pasta de cemento de referencia y las mezclas con *silica fume* y *fly ash*.

Mejía *et al.*, (2004) –Colombia- caracterizaron las variables de producción de un metacaolín de alta actividad puzolánica: tipo de caolín, temperatura de activación y tiempo. El estudio fue realizado sobre cinco muestras de caolines comerciales de diferentes regiones de Colombia. Los caolines naturales y productos térmicos fueron evaluados mediante FRX, DRX, IRTF y ATG; complementariamente fue evaluada la actividad puzolánica de morteros adicionados con 20% de metacaolín a edades de 7 y 28 días mediante el índice de resistencia a la compresión. Los resultados obtenidos indican que los caolines con mayor contenido de caolinita y calcinados entre 600 °C y 800 °C muestran mayor grado de transformación y mayor índice de resistencia mecánica, con un mayor incremento de la resistencia a los 28 días.

Lima y Dal Molin (2005) –Brasil- estudiaron dos tipos de arcillas caoliníticas: una arcilla ya calcinada utilizada en la industria del cemento (I) y un sub-producto de la manufactura del papel (II) y compararon el comportamiento puzolánico en morteros con sustitución del 35% de cemento. Las arcillas fueron caracterizadas por FRX y la técnica de difracción laser. La actividad puzolánica fue determinada por medio de resistencia a la compresión. La arcilla II fue calcinada a 700 °C por 1 hora y

evaluada por ATG y DRX. Los resultados obtenidos indicaron mayor resistencia a la compresión para el mortero adicionado con la arcilla calcinada II con respecto a la arcilla calcinada I, lo cual, es atribuible a la fineza presentada por la arcilla II y a una mayor pureza de caolinita (95%).

Acuña y Figueredo (2006) –Paraguay- evaluaron la influencia de la temperatura de activación para un suelo arcilloso de Piribebuy (70% de caolinita), Paraguay, en el desarrollo de la resistencia a la compresión de morteros sustituidos con 5%, 10%, 20%, 30%, 40% y 50% de arcilla calcinada a 550 °C, 750 °C y 950 °C. Además, realizaron DRX al mortero sustituido. Los resultados obtenidos indicaron que a una temperatura de activación de 950 °C se obtiene la mayor actividad puzolánica, pero a partir de los 750 °C se garantiza el 75% establecido por la norma ASTM C618. Mediante el estudio por DRX de la mezcla mortero-arcilla calcinada fue observada la mayor intensidad para los picos de silicatos de calcio hidratados en comparación con los picos de portlandita, por lo cual evidenciaron la reacción puzolánica de la metacaolinita con el  $(\text{CaOH})_2$ . La resistencia a la compresión fue mayor para los morteros sustituidos con 10% y 20% de arcilla calcinada.

Torres y Mejía (2007) –Colombia- estudiaron la actividad puzolánica de dos tipos de metacaolín cuya arcilla original difiere en pureza; 48% (A) y 97% (B). La temperatura de calcinación fue de 700 °C por 2 horas y la actividad puzolánica fue determinada por medio de la norma ASTM C311 y por el contenido de cal fijada en la reacción de hidratación. Además, fue evaluada la permeabilidad a cloruros a través de la norma ASTM C1202 en morteros adicionados con el 10% y 20% de metacaolín. Los resultados obtenidos indicaron que el caolín B presentó mayor índice de actividad puzolánica con respecto al caolín A, a los 7 días, así como el mayor contenido de cal fijada y menor coeficiente de difusión de cloruros para un 20% de adición. Sin embargo se observó que a los 28 días todos los parámetros evaluados se hacen similares, por lo que los autores concluyeron que se puede desarrollar un material con excelentes propiedades puzolánicas, a edades largas, a partir de caolines de baja pureza.

Torres *et al.*, (2011) –Colombia- presentaron un estudio comparativo de cinco caolines comerciales con la finalidad de producir una puzolana de alta reactividad para ser utilizada en la industria de la construcción. Los análisis utilizados para caracterizar el caolín y “metacaolín” fueron FRX, ATD, DRX, IRTF y MEB. La calcinación de la arcilla se realizó a 700 °C por 2 horas y la actividad puzolánica fue evaluada por la norma ASTM C311. Los resultados obtenidos indican que los caolines con mayor porcentaje de caolinita presentan mayor actividad puzolánica. Sin embargo, concluyen que es posible obtener una puzolana de alta actividad a partir de caolines con 50% de caolinita.

Mitrovic *et al.*, (2011) -Serbia- realizaron un estudio sobre la actividad puzolánica de caolines de dos regiones de Serbia. Los análisis implementados por los autores para caracterizar los caolines antes y después del tratamiento a 550 °C y 700 °C fueron FRX, DRX, FITR y ATG, a diferentes tiempos de calcinación. La actividad puzolánica fue evaluada en base al contenido de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  fijado por la metacaolinita durante la hidratación del cemento. Los caolines presentaron diferente pureza; 80% y 50% de caolinita, encontrando para la arcilla de menor pureza un mayor tiempo de calcinación necesario para lograr la activación, así como un menor índice de puzolanidad, asociado al contenido de cuarzo en el material original.

#### Estudios en cementos petroleros:

Silva *et al.*, (2002) - Brasil- realizaron un estudio de las propiedades mecánicas y microestructura de mezclas de cemento Portland, clase H, sustituido con metacaolín en 0%, 10%, 20%, 50% y 70%, mediante pruebas de resistencia a la compresión y microscopía electrónica de barrido (MBE) . Los resultados obtenidos muestran un incremento temprano en la resistencia a la compresión para la lechada de cemento con un 20% de metacaolín. El análisis microestructural por MEB puso de manifiesto que para un 20% de sustitución de cemento H se observa un mayor refinamiento de poros en la microestructura del cemento, mientras que para un 50% se crea permeabilidad, pues la metacaolinita que no reacciona crea fracturas por disolución.

Suyan (2006) desarrolló una nueva composición para lechadas cementantes de pozos petroleros sometidos a recuperación cíclica de vapor, utilizando metacaolín y grafito. Para ello realizó cuatro lechadas donde variaba el porcentaje de metacaolín y grafito adicionados al cemento, además del porcentaje de agua utilizada. Los resultados sobre las composiciones de las lechadas mostraron que la relación agua/cemento debe ser baja para no crear permeabilidad a altas temperaturas, que el contenido de grafito en la mezcla es importante, pues le brinda flexibilidad a altas temperaturas al cemento fraguado y que la adición de metacaolín no genera cambios importantes en la resistencia a la compresión y permeabilidad a líquidos a altas temperaturas. Por lo cual el autor indica que lechadas con una composición de 55% de cemento, 15% de grafito y 12,5% de metacaolín puede ser usada en cementaciones superficiales de pozos petroleros sometidos a recuperación térmica.

### 2.2.2. Antecedentes nacionales

En Venezuela hasta la fecha no se han reportado estudios sobre la aplicación de minerales de arcillas en cementos petroleros o de construcción, a excepción de un trabajo interno, no publicado, en la empresa PDVSA-INTEVEP. En cuanto al depósito de caolín evaluado en esta investigación, en los años 70 fue descrita la acumulación de caolín en la zona de Tierra Blanca, y posteriormente un estudio a nivel de pregrado realizó una caracterización geológica, geoquímica e industrial del depósito. A continuación se presentan dichas investigaciones.

Mendoza (1972) *citado por* Reyes y Rodríguez (2011) presenta al caolín de Tierra Blanca como una acumulación de arcilla caolinítica de origen sedimentario y con forma sinusoidal en la margen izquierda del río Parguaza. El autor describe el caolín de Tierra Blanca en tres niveles de depositación, de base a tope con mayor contenido de óxido de hierro y laterización parcial en la superficie, asociado a períodos de deposición de sedimentos con diferente concentración de caolinita y óxidos de hierro. Este autor indica la presencia de estratos de sedimentos solidificados, con muchos cantos rodados de cuarzo (fragmentos redondeados) y



con estratificación cruzada bien desarrollada. Además señala que el proceso de sedimentación del primer nivel caolinítico tuvo lugar en un ambiente de muy baja energía, mientras que en el segundo nivel el ambiente era de mayor energía al igual que en el tercer nivel no caolinítico.

Reyes y Rodríguez (2011) realizaron un estudio sobre las características geológicas y químicas del depósito de caolín ubicado en el sector Tierra Blanca, Bolívar, así como su potencialidad para la explotación sobre la base de su composición química, granulométrica y mineralógica. Los resultados obtenidos por difracción de rayos X indican que las muestras están compuestas principalmente por cuarzo y caolinita. Por otra parte, al Sur del depósito existe una zona de laterita constituida principalmente por nacrita y gibbsita. Además, realizaron una comparación en cuanto a composición química de las muestras de Tierra Blanca: composición promedio de SiO<sub>2</sub> 50%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 34%, y un depósito de caolín utilizado para la industria cerámica, ubicado en el KM-88 del estado Bolívar (SiO<sub>2</sub> 48%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 37%).

Bastos *et al.*, (2011) desarrollan un proyecto de investigación, el cual pretende evaluar un material puzolánico a base de arcillas con miras a mezclarlo con el cemento petrolero y desarrollar lechadas cementantes estables que pueden ser utilizadas en el aislamiento zonal para pozos sometidos a altas temperaturas. Los avances en la investigación han sido caracterización química, física y mineralógica de una muestra de caolín refinado proveniente del sector Km 88, Bolívar. El tratamiento térmico de las arcillas fue realizado en rango de temperatura entre 600 °C y 900 °C para 1, 2 y 3 horas. A partir de las evidencias de transformación mineral por medio de las técnicas de IRTF y DRX se obtuvo un rango de activación térmica de la caolinita entre 700 °C y 800 °C.

## 2.3. Zona de estudio

### 2.3.1. Ubicación

Esta investigación realiza su estudio en el prospecto de caolín ubicado en el sector de Tierra Blanca, aproximadamente a 80 km de Los Pijiguaos, Municipio Cedeño, estado Bolívar y a 110 km aproximadamente de Puerto Ayacucho, capital del estado Amazonas (fig. 9). La zona de estudio presenta un área de 60 km<sup>2</sup> con vegetación de gramínea arbolada de fácil acceso.

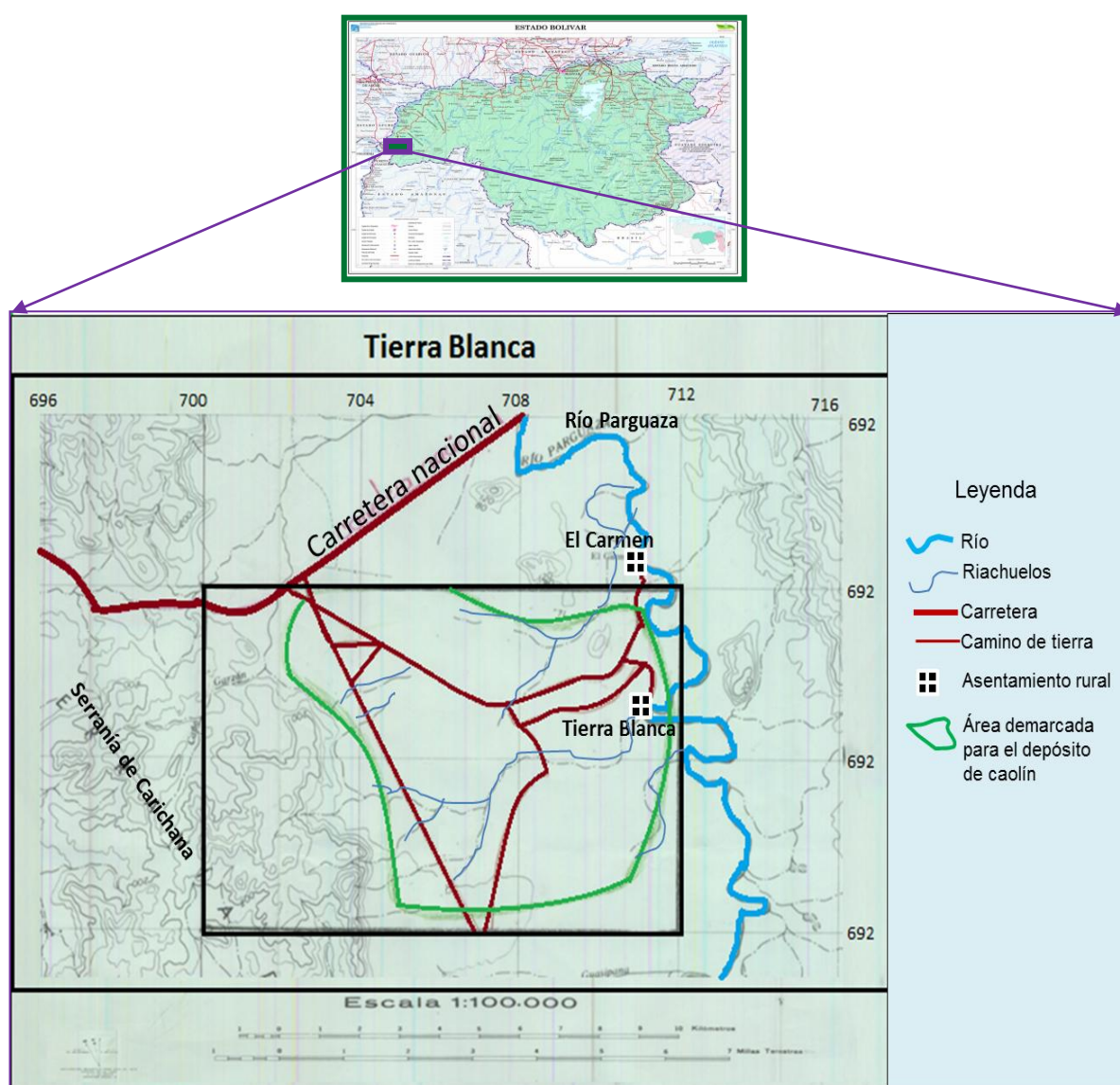


Figura 9. Ubicación de la zona de estudio.

### 2.3.2. Geología regional

La zona de estudio se encuentra enmarcada dentro del Escudo de Guayana. El Escudo de Guayana se localiza al sur del río Orinoco y ocupa aproximadamente el 50% de la superficie de Venezuela. En base a caracteres petrológicos y tectónicos, el escudo ha sido dividido en Venezuela en cuatro provincias conocidas como Imataca, Pastora, Cuchivero y Roraima (fig. 10). Estas provincias se diferencian en sus direcciones de deformación tectónica, asociaciones litológicas, metalogénicas y edades (González de Juana *et al.*, 1980).

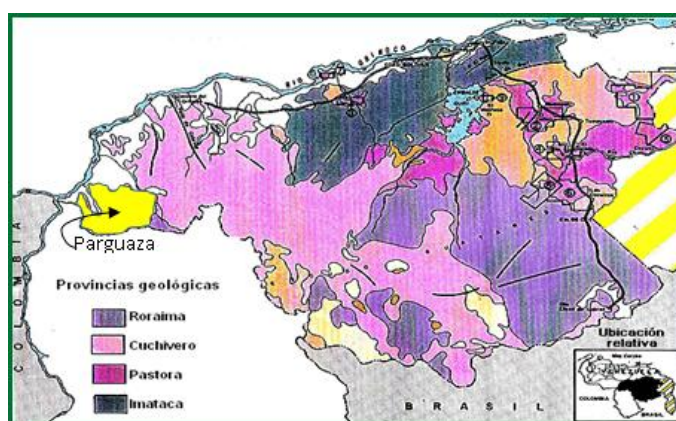


Figura 10. Provincias geológicas del Escudo de Guayana, escala 1:2.500.000 (Tomado de página web: mapas de Venezuela <<http://geologiavenezolana.blogspot.com/p/mapas-geologicos.html>>)

La provincia de Imataca pertenece al denominado cinturón granulítico; Pastora a los cinturones verdes; Cuchivero a las grandes extensiones de granito orogénico y post-orogénico y Roraima a la cobertura discordante sobre rocas pertenecientes a la Provincia de Pastora o Cuchivero (González de Juana *et al.*, 1980).

Regionalmente, la zona de estudio se encuentra geológicamente enmarcada dentro de la provincia de Cuchivero. Esta provincia ocupa el extremo oeste del Escudo, se extiende hacia el sur en el estado Amazonas y hacia el sureste del área de Santa Elena y al norte de Brasil. Se caracteriza por la presencia de rocas volcánicas ácidas, grandes masas graníticas, que siguen un patrón estructural norte-noroeste.

La edad determinada en las rocas más antiguas de la provincia varía entre 1875 m.a y 1595 m.a (Mendoza, 1973 *citado por* González de Juana *et al.*, 1980).

Litológicamente, la provincia de Cuchivero incluye rocas volcánicas, riolíticas, comagmáticas con granitos calcoalcalinos de la Asociación Cuchivero, areniscas, conglomerados, limolitas, tobas y lutitas del Grupo Roraima; sills, diques, apófisis, stocks de rocas diabásicas-gabronoríticas cuarcíferas de la Asociación Avanavero; el Granito Rapakivi del Parguaza de la Asociación Suapure y complejos alcalinos como el de La Churuata, así como intrusiones de carbonatita de Cerro Impacto, lámprofiros y kimberlitas eclogíticas de Guaniamo (González de Juana *et al.*, 1980)

### 2.3.3. Geología local

En el área de estudio, se contemplan las unidades correspondientes a la Asociación Suapure, específicamente el Granito de Pijiguaos y Granito del Parguaza, además de aluviones del Cuaternario y material residual (Reyes y Rodríguez, 2011).

#### Granito de El Parguaza

Es un extenso batolito que ocupa unos 30.000 km<sup>2</sup> en el noroeste de Guayana, aflora desde Puerto Páez hasta Los Pijiguaos. El Granito Rapakivi del Parguaza es una roca masiva, de colores grises, de grano muy grueso, textura inequigranular Rapakivi, con bajo a moderado contenido de cuarzo (5% - 20%), alto de microclino-pertita (25 % - 55 %), moderado de oligoclasa (15%-30%) y minerales máficos enriquecidos en FeO (biotita 3 %-17 %, hornblenda (1-24 % ± clinopiroxeno), con cantidades menores de magnetita, ilmenita, circón, fayalita (González de Juana *et al.*, 1980).

Mendoza (1973, 1975) *citado por* González de Juana *et al.*, (1980): de acuerdo a los estudios geoquímicos y de petrogénesis de estas rocas, considera que el granito rapakivi del Parguaza se formó por extensa cristalización fraccionada, a partir de un

magma toleítico alto en alúmina proveniente de la parte superior del manto, mezclado con material de la parte más inferior de la corteza.

### Granito de Pijiguaos

Aflora en contacto no transicional con el Granito Rapakivi del Parguaza (Reyes y Rodríguez, 2011). Es un granito de grano fino, equigranular, aspecto algo recrystalizado “parcialmente horneado” por el Granito Rapakivi del Parguaza, muy rico en cuarzo y microclino, con textura moteada en la que se observan dos o más generaciones de cuarzo, posiblemente correspondientes a las pulsaciones o intrusiones inmediatas posteriores al Granito Rapakivi del Parguaza (Reyes y Rodríguez, 2011). Modalmente se compone de cuarzo (30%), microclino (40%), albita (20%), y cantidades menores de biotita, epidoto, titanita, opacos y clorita (González de Juana *et al.*, 1980).

### Estructuras principales que se presentan en el área de estudio

**La Falla de El Parguaza:** Esta falla sigue una dirección de N53°E a lo largo de más de 80 km; se extiende desde el cerro La Vaca, pasando por el sureste del cerro Gavilán y atraviesa al río Parguaza, hasta casi llegar al curso inferior del río Villacoa, donde intercepta la falla de Las Piñas (CVG TECMIN (1994) *citado por* Reyes y Rodríguez, 2011).

**Graben de El Parguaza:** esta estructura fue definida con base en interpretaciones de radar, no se tiene hasta los momentos evidencia de campo que lo confirme; se halla ubicado a lo largo y ancho del río Parguaza, en dirección N25°O extendiéndose en el área por 48 km con un ancho promedio de 13 km, los flancos fallados se observan con nitidez en especial su flanco NE (CVG TECMIN, 1994 *citado por* Reyes y Rodríguez, 2011).

### **3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

A continuación se explica la metodología experimental desarrollada para el cumplimiento de los objetivos propuestos, donde se plantean los procedimientos, técnicas y equipos utilizados; así como las distintas etapas que componen el presente estudio, las cuales son: trabajo de campo y trabajo de laboratorio.

#### **3.1. Trabajo de campo**

El trabajo de campo consistió en la toma de muestras del caolín localizado en el sector de Tierra Blanca al Suroeste de Los Pijiguaos, estado Bolívar.

Inicialmente fue planteado ubicar cinco (5) puntos de muestreo a lo largo y ancho del área delimitada por *Reyes y Rodríguez (2011)* en el Sector de Tierra Blanca, pero debido a la época de lluvia la zona de estudio se encontraba anegada y la comunidad indígena habitante del área nos dirigió hacia el río Parguaza donde afirmaban la exposición de la “tierra blanca”. Una vez en el río pudo observarse una capa de arcilla blanca a gris muy compacta de aproximadamente de 2 a 3 metros de espesor por debajo de una capa rojiza compacta (fig. 12). De acuerdo a la descripción de la comunidad indígena y a lo observado en el área la capa de caolín aflora solo en el área muestreada en forma de lente, pues desaparece aguas arriba y aguas abajo del río Parguaza.

La toma de muestras de caolín estuvo condicionada a la disposición de los indígenas y a la limitación del medio de transporte utilizado, una curiara, por lo cual solo fueron recolectadas tres (3) muestras de arcilla a lo largo del margen izquierdo del río Parguaza en los puntos donde fue más accesible la recolección de las mismas (fig. 11), designadas como TBM-1, TBM-2 y TBM-3. Aproximadamente 20 Kg de muestra en cada punto fueron tomadas con la ayuda de palín y pala realizando perforaciones superficiales, posteriormente fueron guardadas en bolsas de plástico, selladas y etiquetadas con el nombre del punto de muestreo y ubicación geográfica obtenido por medio de un GPS (apéndice A, tabla 9).



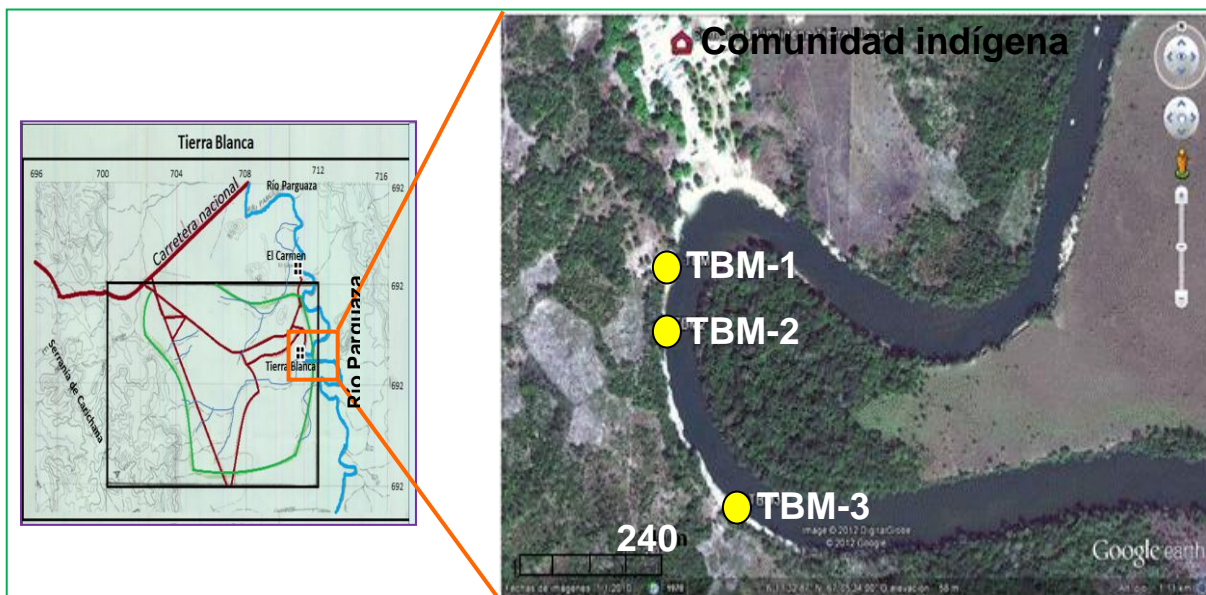


Figura 11. Ubicación de los puntos de muestreo



Figura 12. Fotografías de los puntos de muestreo: foto superior capa roja. De izquierda a derecha punto de muestreo TBM-1, TBM-2 y TBM-3

### 3.2. Trabajo de laboratorio

El trabajo de laboratorio llevado a cabo fue dividido en 5 partes que comprenden el tratamiento físico y análisis de laboratorio: físico, químico, mineralógico y morfológico de las muestras. Seguido por la activación de las muestras de caolín, la evaluación de la reactividad química del caolín calcinado y finalmente la evaluación de las propiedades reológicas y mecánicas de los sistemas metacaolín-cemento petrolero (fig. 13).

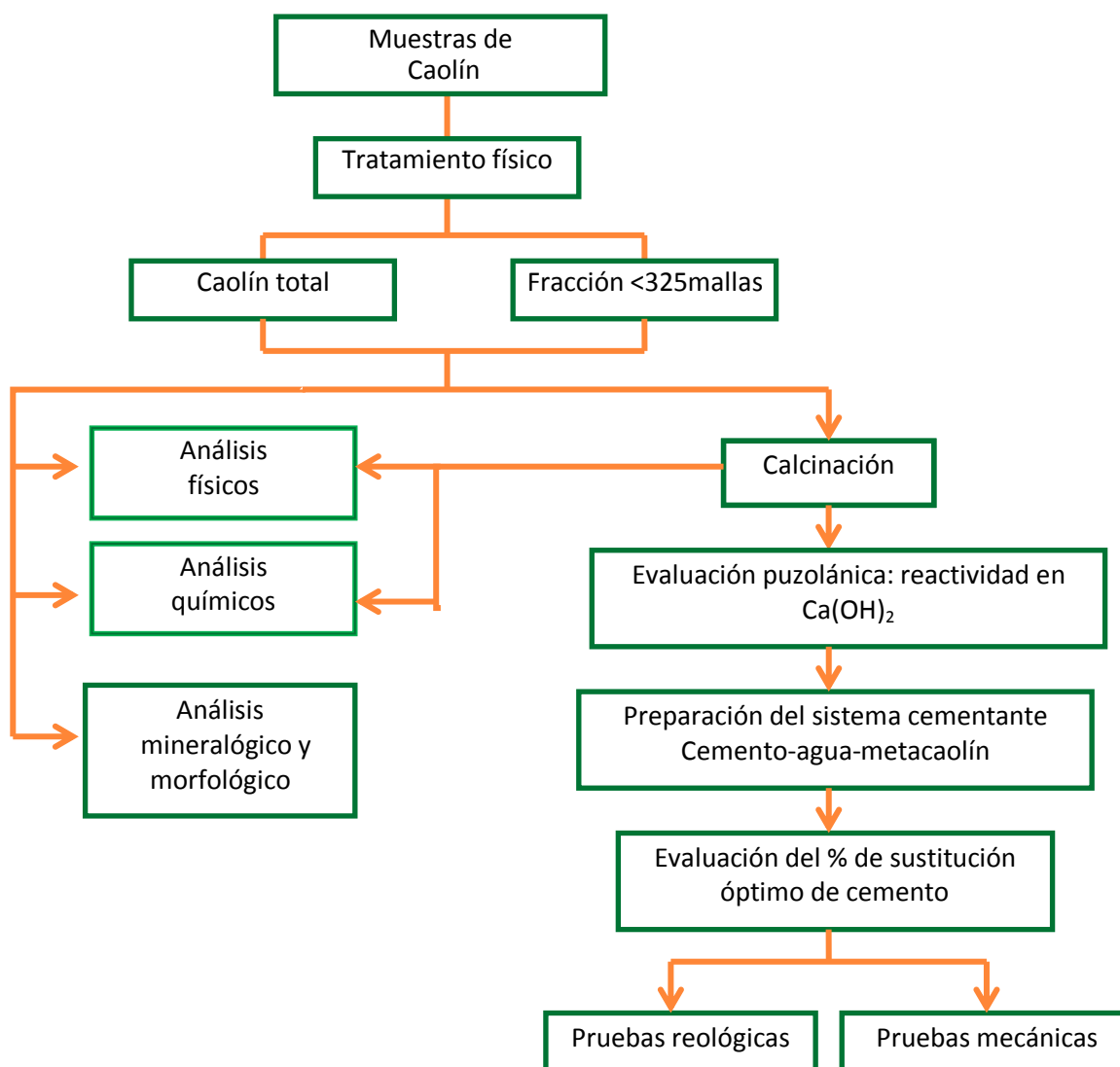


Figura 13. Esquema general del procedimiento experimental.



### 3.2.1. Análisis físicos

Para iniciar con los diferentes análisis de caracterización del caolín cada muestra fue sometida a una serie de pasos que comprenden su disgregado, secado y cuarteado. Estos pasos fueron resumidos en la figura 14.

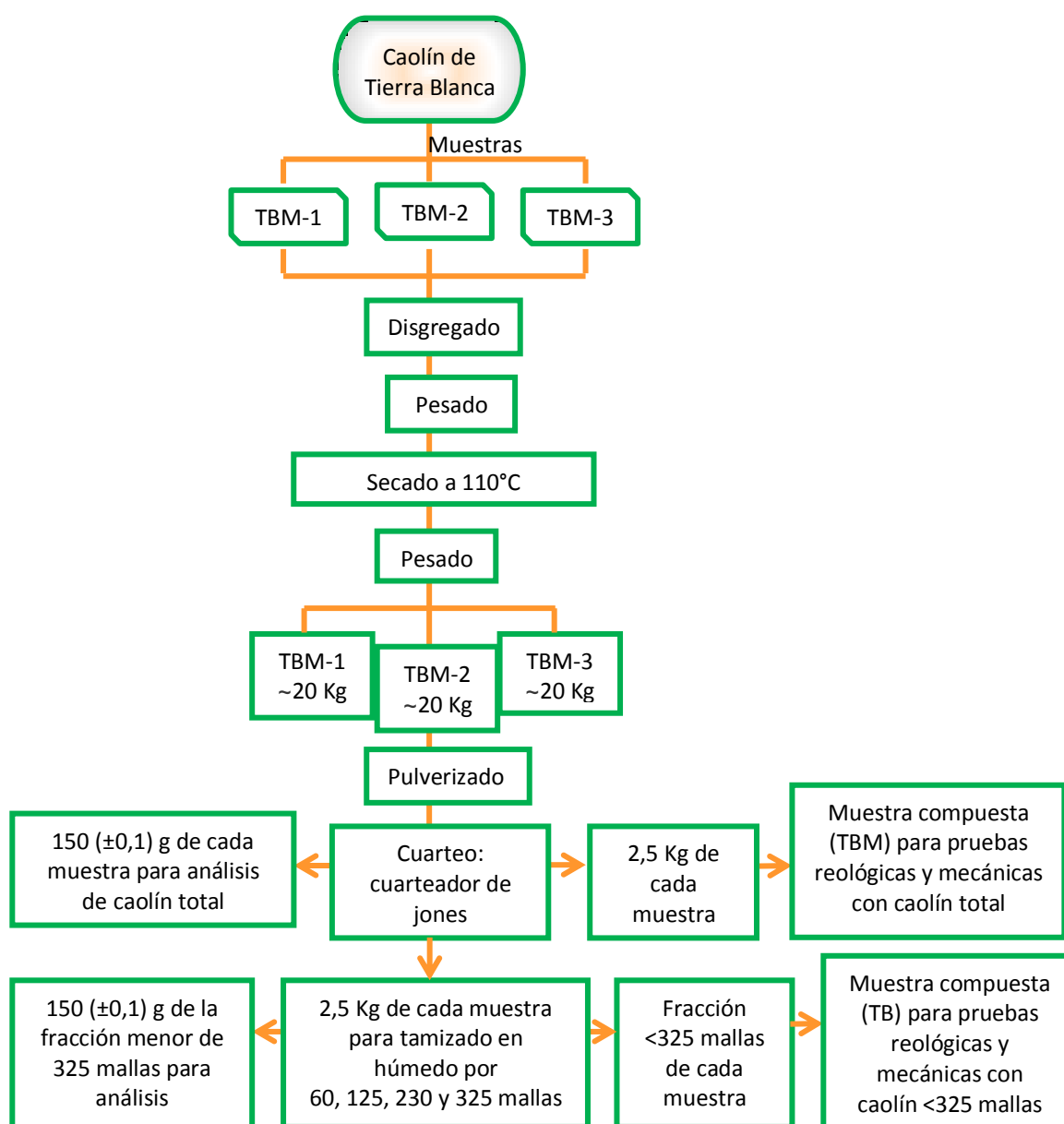


Figura 14. Esquema del tratamiento físico de las muestras

Es importante destacar que 2,5 kg cada muestra de caolín total (TBM-1, TBM-2 y TBM-3) obtenida por cuarteo, a partir de los 20 kg total de muestra, y de la correspondiente fracción menor de 325 mallas (TB-1, TB-2 y TB-3) fueron mezcladas para formar una muestra compuesta, TBM y TB respectivamente, para realizar los análisis de puzolanidad, pruebas reológicas y mecánicas.

#### 3.2.1.1. Determinación del porcentaje de humedad y pérdida por calcinación

El porcentaje de humedad fue determinado introduciendo una masa conocida de cada muestra de caolín en una estufa a 110°C (ASTM D4959) por 2 horas y calculado el porcentaje de humedad mediante una relación de pérdida de masa antes y después del calentamiento. La pérdida de masa por ignición (L.O.I) fue determinada mediante la calcinación de las muestras a 1000°C por 2 horas (Sabir *et al.*, 2001) en una mufla (capacidad máxima 1100°C) acoplada a una termocupla.

#### 3.2.1.2. Gravedad específica

La determinación de la gravedad específica o densidad relativa se llevó a cabo utilizando un picnómetro Accupyc II modelo 1330 *Micrometrics*. Para ello fue pesada una alícuota sólida de las tres muestras de arcilla total y fracción menor de 325 mallas en una balanza analítica, e introducida a la celda contenedora del picnómetro y automáticamente realizadas las medidas. El instrumento realiza tres medidas, donde cada una es repetida 10 veces. Los resultados obtenidos corresponden al valor promedio de la gravedad específica (con su respectiva desviación estándar) expresada en g/cm<sup>3</sup>. La metodología empleada está regida por la norma ISO 10461-19 (INTEVEP: manual de procedimientos, 1995). Los valores de gravedad específica se presentan detalladamente en el apéndice B, tabla 12.

### 3.2.1.3. Determinación del área superficial

Las muestras de caolín total (TBM-1, TBM-2 Y TBM-3) y fracción menor de 325 mallas (TB-1, TB-2 Y TB-3) fueron analizadas en un equipo Gemini modelo 2375 marca Micrometrics ® utilizando aproximadamente 0,1 g de muestra y analizadas en aproximadamente 20 horas. El procedimiento fue realizado por el equipo técnico de PDVSA-INTEVEP.

El área superficial fue obtenida mediante el método Brunauer-Emmet-Teller (BET). Este método consiste en una extensión de la isoterma de Lagmuir para explicar la adsorción de multicapa sobre la superficie de sólidos no porosos. Este método mide volúmenes sucesivos de un gas no polar como el N<sub>2</sub>, operado a -196°C, adsorbidos sobre la superficie interna de los sitios activos del sólido, a la vez que se mide la presión de las moléculas que se adsorben hasta lograr la saturación de la superficie, lo cual es representado mediante una isoterma de adsorción. La evaluación requiere la determinación del volumen de gas necesario para formar una monocapa monomolecular recubriendo la totalidad de la superficie del sólido.

### 3.2.1.4. Difracción laser: distribución del tamaño de partícula

La distribución de partículas de las muestras de caolín total y fracción menor de 325 mallas fue determinada en un equipo de difracción Laser modelo *Mastersizer 2000* marca *Malvern Instruments* que permite determinar tamaño de partículas entre 0,04 y 500 micrones. Para el análisis fue agregada una alícuota de aproximadamente 0,1 g en la cubeta del equipo que contenía una solución de hexametáfosfato de sodio al 0,5% en agitación y bajo condiciones de ultrasonido para evitar la agregación de las partículas.

El principio del método de difracción laser se basa en el efecto que produce un haz de rayos láser al atravesar un flujo de partículas. En el impacto con éstas se producen reflexiones de los rayos láser que son registradas en un disco ubicado en

el fondo de la cámara. A cada intensidad de desvío de los rayos corresponde un tamaño de partícula dado. El software hace un tratamiento estadístico de las desviaciones y los interpreta en forma de distribución granulométrica haciendo uso de la teoría de Mie.

La teoría de Mie registra la dispersión primaria de la superficie de la partícula, con la intensidad prevista por la diferencia del índice de refracción entre la partícula y el medio de dispersión. También predice la dispersión secundaria causada por la refracción de la luz dentro de la partícula, esto es especialmente importante para las partículas inferiores a 50 micras de diámetro (Kippax and Rawle, 2009).

#### 3.2.1.5. Tamizado en húmedo

Fue llevado a cabo para conocer la distribución de las diferentes fracciones granulométricas de las muestras (apéndice B, fig. 37) e identificar los minerales pesados observados en la fracción mayor de 325 mallas. Los tamices utilizados fueron de 60, 120, 230 y 325 mallas. El procedimiento se llevó a cabo por duplicado para 200 g de las tres muestras de caolín utilizando tamices marca *Endecotts* y columnas de vidrio para decantar la fracción <325 mallas.

#### 3.2.2. Análisis químicos

##### 3.2.2.1. Fluorescencia de rayos X

Las muestras de caolín total fueron analizadas por fluorescencia de rayos X (FRX) para determinar el contenido de Si y Al. Para ello fue empleado un espectrómetro de fluorescencia de rayos X marca Bruker S4 Pioneer ®, el software integrado SPECTRAplus, la prensa hidráulica Nanetti, modelo Mignon SS ® y la perladora modelo Fluxy marca Claisse ®.

Este análisis fue llevado a cabo por el equipo técnico de analítica INTEVEP-PDVSA, quienes por medio de una perladora transformaron la muestra de caolín en perlas,

calentándola con metaborato de litio en una calentadora Fisher de gas propano. Finalmente el material fundido fue vertido rápidamente en un molde de platino-oro y fue enfriado a temperatura ambiente durante 2 horas. Posteriormente con la ayuda de una prensa hidráulica generaron pastillas, las cuales fueron introducidas en el portamuestra del equipo para ser analizadas.

#### 3.2.2.2. Espectroscopia de emisión atómica acoplada a plasma

La determinación del contenido de Fe, Ti, Ca, Mg, Na y K de las muestras de caolín total fueron analizadas en el equipo de espectroscopia de emisión atómica acoplada a plasma (EEA-ICP) Marca Teledyne Leeman Labs., Modelo *Prodigy High Dispersion*. Este cubre el intervalo de 165-1100 nm de longitud de onda con vista de plasma axial, policromador de red de Echelle con distancia focal de 800 mm y nebulizador concéntrico inerte al HF con cámara de nebulización de teflón de doble paso.

El tratamiento consistió en la descomposición de una alícuota de caolín de aproximadamente 0,2 gramos mediante una digestión ácida con HF:HNO<sub>3</sub>:HCl en una relación 7:3:1 y posteriormente llevadas a un horno microondas por 10 minutos para completar la descomposición de las mismas (EPA-305). La digestión de muestras sólidas se realizó en un digestor de horno microondas, marca CEM modelo MDS 2000, el cual cuenta con un controlador de presión y temperatura cuyos máximos son 200 psi y 200°C, respectivamente, empleándose recipientes de teflón para altas presiones (ACV-50). Seguidamente para neutralizar el HF libre fueron añadidos 12,5 mL de una solución al 5% p/v de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>.

Una vez finalizada la digestión las soluciones resultantes fueron enrazadas con agua des ionizada en un balón aforado de 50 mL y trasvasadas a envases plásticos con tapas para proceder a determinar los elementos de interés. Para la cuantificación de la concentración de los elementos se construyeron curvas de calibración externa para cada elemento, usando patrones primarios.

### 3.2.2.3. Espectroscopia infrarroja con transformadas de Fourier (FTIR)

Los espectros infrarrojo fueron tomados en un espectrofotómetro Nicolet, modelo Magna IR 760, utilizando la técnica KBr, en la cual la muestra sólida es mezclada con Bromuro de Potasio (KBr) y molidos lo más finamente posible. La muestra fue colocada en la trayectoria del ángulo incidente a longitudes de onda de 400 a  $4000\text{cm}^{-1}$  y  $4\text{ cm}^{-1}$  de resolución.

El análisis fue realizado para las tres muestras de caolín total (TBM-1, TBM-2 y TBM-3), fracción menor de 325 mallas (TB-1, TB-2 y TB-3) y muestras compuestas de caolín, sin tamizar, calcinado (TBM) y muestras compuestas de caolín tamizado calcinado (TB).

### 3.2.3. Análisis mineralógico y morfológico

#### 3.2.3.1. Análisis mineralógico

##### Difracción de rayos X

Para la caracterización mineralógica se utilizó la técnica de Difracción de Rayos X de polvos cristalinos, empleando un difractómetro marca *PANalytical* modelo X'Pert PRO con ánodo de Cu radiación  $K\alpha_1$  ( $1,54060\text{ \AA}$ ) utilizando un voltaje generador de 45kV y una corriente de 40 mA. Las fases cristalinas fueron identificadas por medio del software *X'Pert HighScore Plus* y la base de datos PDF-2 Release 2005 de la ICDD. Los difractogramas fueron registrados en un intervalo  $2\theta$  entre 5 y  $70^\circ$ .

Fueron obtenidos difractogramas para las muestras totales de caolín (TBM-1, TBM-2 y TBM-3), fracción menor y mayor de 325 mallas (apéndice D, tabla 15; fig. 38-39).

### Análisis mineralógico por lupa binocular

Este análisis se llevó a cabo para identificar minerales que no fueron detectados mediante DRX pero si observados en la fracción mayor de 325 mallas de las muestras estudiadas. Se aislaron los minerales oscuros y los de características diferentes al cuarzo de cada muestra y se colocaron en una cápsula de Pietri para ser observados bajo una lupa binocular marca Leica Mz 125, con diferentes aumentos, empleando luz transmitida.

Para la identificación del mineral se observaron características como color, hábito, fractura, brillo, esfericidad, redondez y magnetismo del mineral (apéndice D, tabla 17; fig. 40) y luego fueron comparados con fotografías encontradas en el atlas fotográfico de minerales publicado por Pierre (1978).

#### 3.2.3.2. Análisis morfológico

### Microscopia electrónica de barrido

Para conocer la morfología de los minerales presentes en las muestras de caolín, especialmente de la caolinita, fue utilizado un microscopio electrónico ambiental marca FEI modelo Quanta 250 FEG. En este estudio fue colocada una alícuota muy pequeña de caolín (menos de 0.001 g) sobre un porta muestra cubierto con una cinta de carbono y posteriormente eliminado el exceso de material utilizando aire comprimido. El portamuestra fue colocado en una base de metal e introducido en la cámara de vacío del microscopio.

#### 3.2.4. Activación térmica del caolín: muestra total y fracción menor de 325 mallas

##### Termogravimetría

El análisis termogravimétrico fue realizado para las muestras individuales de caolín total (TBM-1, TBM-2 y TBM-3) y fracción menor de 325 mallas (TB-1, TB-2 y TB-3).

Fue llevado a cabo en una mufla en un rango de calentamiento de 25 a 1000°C. Para ello fueron pesados en una balanza analítica alícuotas sólidas de aproximadamente 2g y trasvasados a crisoles de porcelana que posteriormente fueron introducidos en la mufla para determinar la pérdida de masa cada 100°C durante 10 minutos. Este análisis permitió definir el rango de temperatura en que el caolín pierde el agua estructural, debido a la transformación a metacaolín, así como obtener un rango de temperatura que permitiera la transformación total de caolín una vez que se realizara la calcinación de las muestras compuestas; las muestras compuestas fueron calcinadas en una mufla por 2 horas, de acuerdo al rango de temperatura de transformación, en cantidades de 250g para ser utilizadas en las pruebas de puzolanidad del caolín.

#### 3.2.5. Evaluación de las propiedades puzolánicas de la arcilla: reactividad química del metacaolín

Los métodos químicos de evaluación puzolánica se basan en la determinación del consumo del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en sistemas puzolana-  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , como medida del avance de la reacción puzolánica el tiempo (Tashiro *et al.*, 1994). Este ensayo fue aplicado en este trabajo para complementar el estudio termogravimétrico en la optimización de la temperatura de calcinación del caolín sin tamizar y tamizado, además de medir la reactividad del metacaolín frente al hidróxido de calcio.



## Conductimetría

El presente trabajo ha escogido el método de medición de la conductividad eléctrica, dada su sencillez, precisión y fácil desarrollo. Éste se basa en la medición de la conductividad eléctrica de una suspensión  $\text{Ca(OH)}_2$ -puzolana (metacaolín), donde el avance de la reacción  $\text{Ca(OH)}_2$ -puzolana provoca la formación de productos insolubles y la disminución de la concentración de  $\text{Ca(OH)}_2$  en la solución. Esto trae como consecuencia una variación de la conductividad, cuya rapidez de cambio depende de la mayor o menor reactividad de la puzolana. Madruga (1991) desarrolló un método rápido y simple para la evaluación indirecta de la reactividad de puzolanas naturales. En este método se mide la conductividad de una suspensión de  $\text{Ca(OH)}_2$ -puzolana mantenida a una temperatura de 40°C.

El procedimiento llevado a cabo es presentado a continuación: fue preparada una solución patrón de  $\text{Ca(OH)}_2$  con una concentración de 10 g/L, la cual se mantuvo en agitación durante 2 horas y en reposo por 24 horas. Esta solución fue filtrada y luego valorada con HCl 0,1 M para conocer la concentración exacta expresada en mol/L. Una vez conocida la concentración de la solución patrón fue construida una curva de calibración a 40°C con las medidas de conductividad (en mS/cm) de soluciones de  $\text{Ca(OH)}_2$  de diferente concentración, derivadas de la solución patrón, en el eje de las ordenadas (y) y la concentración de  $\text{Ca(OH)}_2$  en el eje de las abscisas (x) (apéndice E, tablas 18, fig. 41).

Seguidamente fueron agregados 30 mL de solución de  $\text{Ca(OH)}_2$ , al 60% de la solución patrón, en cinco balones de 50 mL (apéndice E, fig. 42). Estos balones fueron colocados en una plancha de calentamiento con temperatura fija a 40°C y fue medida la conductividad de las soluciones (tiempo cero). Posteriormente fueron agregados 3 g de caolín calcinado (muestras compuestas) a 550, 600, 650 y 700°C en cada balón y fue medida la conductividad de la suspensión cada hora hasta cumplir 8 horas (apéndice E, tablas 19-20). Cada suspensión permaneció bajo agitación constante.

Utilizando la ecuación de la recta de la curva de calibración y las conductividades obtenidas de las soluciones de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en contacto con metacaolín fue determinada la concentración de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  de los sistemas a medida que transcurría la reacción en las 6 y 8 horas de experimento.

3.2.6. Preparación del sistema cementante: cemento petrolero Clase G-metacaolín-agua para la muestra compuesta total y la muestra y menor de 325 mallas del metacaolín.

La preparación de las mezclas cementantes fue realizada con cemento petrolero Clase G, agua y metacaolín en porcentajes de 0%, 5%, 10%, 12%, 15% y 20% con respecto al cemento. Las cantidades a utilizar fueron determinadas usando una hoja de cálculo establecida por PDVSA-INTEVEP para sustitutos en sistemas cementantes de pozos petroleros (apéndice E, tabla 21).

Para la preparación de sistemas cemento petrolero-metacaolín-agua, de acuerdo a las especificaciones ISO 10426-2 (INTEVEP: manual de procedimientos, 1995) fue utilizada una mezcladora de hélice, de dos velocidades con una capacidad de 600 mL. La mezcla es operada a 4.000 rpm (revoluciones por minuto) por 15 segundos, seguido por 35 segundos a 12.000 rpm para asegurar la mezclabilidad de los componentes

3.2.7. Determinación de las propiedades reológicas y mecánicas de sistemas cementantes formulados con 0%, 10%, 12%, 15% y 20% de metacaolín sin tamizar y tamizado (menor de 325 mallas).

Estas pruebas son básicas en el control de calidad de formulaciones basadas en sustitución o adición de materiales al sistema cementante agua-cemento para pozos petroleros. La figura 15 muestra el número de sistemas cementantes a realizar para el metacaolín sin tamizar y tamizado.

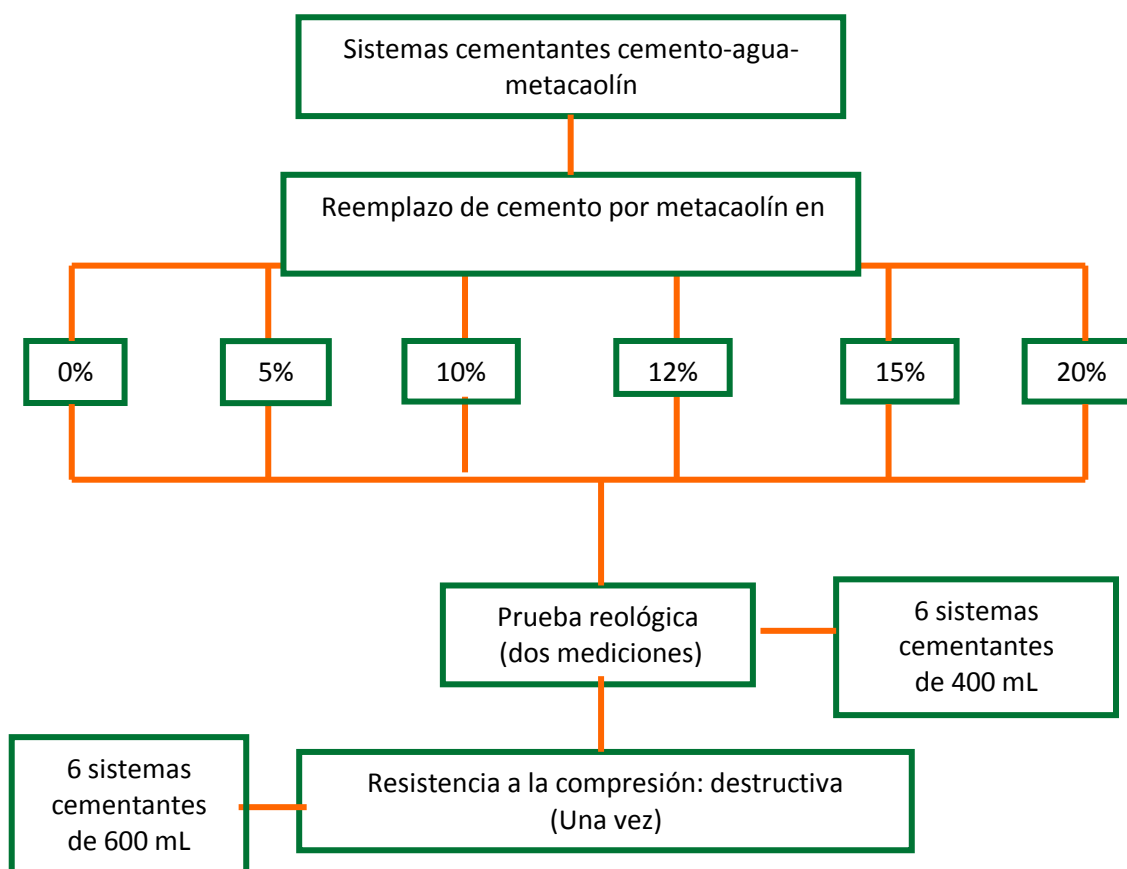


Figura 15. Número de sistemas cementantes a preparar de acuerdo a las pruebas a realizar

### 3.2.7.1. Prueba reológica

Es una prueba que determina el comportamiento de los fluidos. En el caso de los sistemas cementantes diseñados en el laboratorio, esta prueba refleja la mezclabilidad y estabilidad de los sistemas cementantes evaluados. La reología es dependiente de la relación agua/cemento, distribución y tamaño de grano de los componentes presentes en el sistema cementante, composición química del cemento y tipo de aditivos en la mezcla (Nelson and Michaux, 2006).

Los principales parámetros que permiten conocer el comportamiento de los fluidos son la determinación de la viscosidad plástica y punto cedente, de acuerdo a lo

establecido en la norma ISO 10426-2 (INTEVEP: manual de procedimientos, 1995) para evaluación de lechadas de cemento.

El equipo empleado en esta evaluación fue un viscosímetro rotatorio modelo CHAN 35 marca EG&G *CHANDLER Engineering*. En el viscosímetro la lechada de cemento de referencia y formulada con metacaolín es confinada entre dos cilindros concéntricos de radio R1 y R2 ( $R1 > R2$ ), uno de los cuales, rota a una velocidad constante. La rotación en presencia de la muestra produce un torque. Los valores de velocidad rotacional y torque son convertidos a tasa de corte y esfuerzo de corte.

Las mediciones reológicas fueron realizadas a temperatura de 26°C y 66°C, para evaluar el cambio de viscosidad con el incremento de la temperatura de los sistemas cementantes cemento-metacaolín-agua (apéndice E, tabla 23). Para la lectura de la viscosidad a 66°C el sistema cementante es acondicionado en un consistómetro atmosférico modelo 1200 a una temperatura de 66°C; mediante la introducción del recipiente con la mezcla en un baño de aceite a la temperatura programada. Posteriormente el sistema es trasvasado a un recipiente de aluminio que se encuentra en una manta programada a la misma temperatura de acondicionamiento y es colocado en la base del viscosímetro para realizar las mediciones.

Se realizaron lecturas en el viscosímetro a las siguientes 1, 2, 3, 6, 10, 20, 30, 60, 100, 200 y 300 rpm cada 5 segundos en orden ascendente y descendente (lo cual permite obtener un duplicado de las medidas). A partir del promedio de las lecturas, a dichas velocidades, se obtuvieron los valores de esfuerzo de corte ( $\text{lbs}/100 \text{ pie}^2$ ) y se graficó el esfuerzo de corte vs velocidad de corte. A partir de la curva obtenida se determinó el comportamiento reológico al cual se adapta cada sistema

### 3.2.7.2. Resistencia a la compresión

Para evaluar la resistencia a la compresión del cemento se debe considerar que este material debe ser capaz de sostener el revestidor del hoyo, garantizar el aislamiento

zonal, evitar la contaminación entre zonas indeseables y soportar los esfuerzos ejercidos por las operaciones de perforación, cañoneo y fracturamiento. En este estudio se realizaron ensayos destructivos bajo condiciones críticas de presión y temperatura.

#### - Método destructivo

Los sistemas cementantes formulados con los diferentes porcentajes de metacaolín son agregados en moldes cúbicos ( $50\text{mm}^3$ ) para posteriormente introducirlos en una cámara bajo condiciones de  $138^\circ\text{C}$  y  $20,68\text{ MPa}$  por un lapso de 24 horas. Posteriormente los cubos de cemento endurecido son sometidos a una carga ejercida por una prensa que consiste de un sistema hidráulico con un amplio rango de control el cual le permite ajustar la velocidad y la carga aplicada. La carga es detectada como un cambio de aceite dentro de un cilindro y es convertida en una señal de voltaje por una celda de presión y un amplificador. La señal analógica es convertida en una señal digital mostrada en la pantalla del equipo como máximo esfuerzo soportado por los cubos en unidades de Psi. La metodología de esta prueba está regida por la norma ISO 10426-1 (INTEVEP: manual de procedimientos, 1995). La prensa utilizada es un modelo UH-20A *Digital Compressive Strength Tester* marca Shimadzu y un equipo marca MPro *Mechanical Properties Analyzer* modelo 6265.

## **4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

La discusión de resultados presentada en este trabajo estará dividida en 4 secciones: una primera parte relacionada a la descripción de la zona de estudio, seguido por la caracterización física, química, mineralógica y morfológica del caolín, la activación térmica del caolín y por último la evaluación de la reactividad del metacaolín y su efecto en los sistemas cementantes a través del estudio reológico y mecánico.

### **4.1. Descripción de la Zona de Estudio**

En este punto se expondrán las observaciones de campo de la zona estudiada relacionadas con las características topográficas y de vegetación, así como de los afloramientos de caolín en el Sector de Tierra Blanca.

La zona de estudio se caracteriza por presentar una topografía plana correspondiente a una llanura, con afloramientos aislados de cuerpos de roca de gran tamaño en forma de domos pertenecientes al granito de El Parguaza. Pudo observarse dos tipos de vegetación: gramíneas y arbórea con árboles de gran altura. La vegetación es más densa y boscosa hacia el curso del río Parguaza y hacia los riachuelos presentes en la zona de estudio.

Desde la entrada del Sector Tierra Blanca hasta el asentamiento indígena el tipo de suelo es arenoso y de color rojo. Una vez en el río Parguaza pudo observarse, en un sector localizado de aproximadamente 500 m a lo largo del margen izquierdo del río, una capa de color blanco correspondiente al caolín o arcilla caolinítica el cual no presenta un espesor mayor de 2 metros (desde el nivel del río). Al Noreste del punto TBM-1 fue observado que el caolín se diferenciaba en tres niveles de arcilla que presentaban diferentes características en cuanto a color, competencia y estructuras sedimentarias (fig. 16-17).



Figura 16. Afloramiento de caolín donde se observan los tres niveles de depositación de arcilla.



Figura 17. Fotografía donde se observa la disminución de espesor del segundo nivel de caolín

A continuación se describen los niveles de caolín:

El primer nivel de caolín, de base a tope, es muy compacto de color blanco con coloraciones de rojo a anaranjado por segregaciones de óxidos de hierro, aparentemente en forma de laminaciones, y granulometría muy fina. Esta capa de arcilla presenta estructuras sedimentarias como laminaciones y estratificación cruzada.

El segundo nivel de caolín es igualmente muy compacto y de color blanco, pero presenta huellas de disolución de material, lo que ha dejado agujeros en la capa. La coloración roja para esta capa es mayor, producto de la alteración de la capa superior. Esta capa de caolín es más resistente que la capa inferior pues aparece más pronunciada que esta última, por lo cual se infiere que presenta una granulometría más gruesa. No fueron observadas estructuras sedimentarias en esta capa. El espesor de este segundo nivel de arcilla se adelgaza (fig. 17) hasta desaparecer aproximadamente 100 m hacia el Norte del punto de muestreo TBM-1.

Los dos niveles de arcilla caolinítica descritos se encuentran truncados por una capa compacta de material fino de color rojo, asociado a la presencia de óxidos de hierro. Fue observado que esta capa roja es menos competente que las capas de caolín inferiores, presentando además una mayor pérdida de material por disolución. Hacia el Noreste esta última capa se enriquece más en el contenido de óxidos de hierro ya que adquiere un color rojo homogéneo.

Se infiere que el caolín tomado de los puntos de muestreo TBM-1, TBM-2 y TBM-3 corresponden al segundo nivel de caolín, ya que directamente sobre este se encontraba la capa de color rojo; que además presentaba un color marrón debido al mayor contenido de materia orgánica. De acuerdo a la información suministrada por la comunidad indígena y a lo observado en el área, el caolín aflora solo en el área muestreada en forma de lente pues desaparece aguas arriba y aguas abajo del río Parguaza, además no se observa en el margen derecho del río, el cual presenta una



densa vegetación arboleada. No se realizó mayor descripción de estos niveles caoliníticos ya que los indígenas solo dieron acceso al área donde se tomaron las muestras.

Las observaciones realizadas en campo coinciden con Mendoza (1972) (citado por Reyes y Rodríguez, 2011) quien describe el caolín de Tierra Blanca en tres niveles, de base a tope con mayor contenido de óxido de hierro y laterización parcial en la superficie, así como la presencia de granos de cuarzo redondeados, y estratificación cruzada. Este autor indica que pudieron haber ocurrido tres eventos de depositación de sedimentos enriquecidos en caolinita, en un ambiente de muy baja energía.

En resumen, el caolín de Tierra Blanca presenta por lo menos dos eventos de formación. El primero asociado a la alteración química *in situ* de la roca parental; probablemente del granito de El Parguaza, que dio origen al desarrollo de una fuente importante de arcilla caolinítica, y el segundo asociado a la erosión de este material y posteriormente su depositación, en lo que parece ser tres flujos de carga de material arcilloso caolinítico con un enriquecimiento en el contenido en óxidos de hierro de base a tope en la zona de Tierra Blanca.

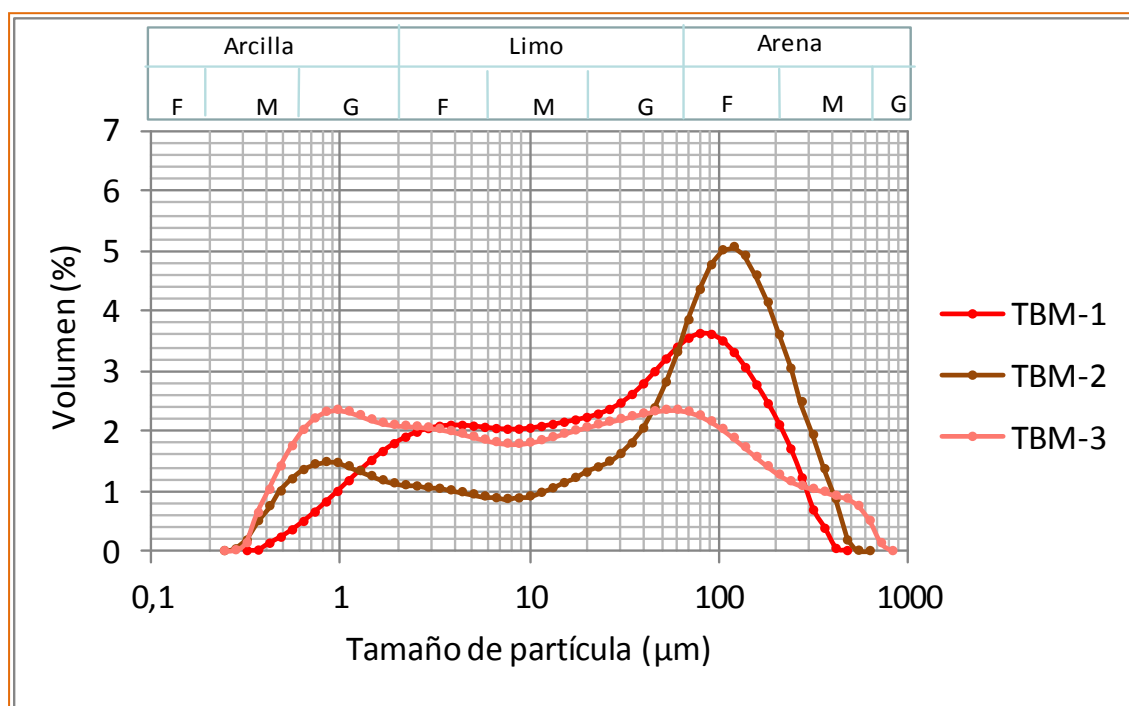
#### 4.2. Caracterización física, química, mineralógica y morfológica del caolín de Tierra Blanca

##### 4.2.1. Caracterización física

El porcentaje de humedad determinado para las muestras de caolín se encuentra en promedio en 21,4596% ( $\pm 0,0075$ ), asociado al agua absorbida en los poros del caolín debido a la época de lluvia. Por otra parte la gravedad específica de las muestras estuvo influenciada por el contenido de cuarzo en las mismas; TBM-1: 2,6422 g/cm<sup>3</sup> ( $\pm 0,0023$ ), TBM-2: 2,6460 g/cm<sup>3</sup> ( $\pm 0,0015$ ) y TBM-3: 2,6031 g/cm<sup>3</sup> ( $\pm 0,0004$ ), ya que el valor de gravedad específica para la caolinita se encuentra alrededor de 2,60 g/cm<sup>3</sup> (Bensoain, 1985).

#### 4.2.1.1. Distribución de tamaño de partícula por difracción laser

La figura 18 muestra la distribución del tamaño de partículas expresado en porcentaje de volumen para las muestras de caolín total. En la misma puede apreciarse una distribución granulométrica bimodal para las tres muestras estudiadas, TBM-1, TBM-2 y TBM-3, indicando que las muestras están conformadas granulométricamente, en general, por dos poblaciones: una correspondiente al rango arena fina-limo grueso (30-200  $\mu\text{m}$ ) y la otra población constituida por partículas de tamaño arcilla media-limo fino (0,2 – 6  $\mu\text{m}$ ).



En resumen la muestra TBM-1 presenta un máximo granulométrico a 4 y 80  $\mu\text{m}$ , la muestra TBM-2 a 0,8 y 100  $\mu\text{m}$  y la muestra TBM-3 a 0,9 y 60  $\mu\text{m}$ . La muestra TBM-3 presenta una mayor homogeneidad en la distribución de partículas desde 0,6 a 100  $\mu\text{m}$ , comparada con la muestra TBM-1 y TBM-2 donde es más notable la distribución bimodal.

De acuerdo al interés en este trabajo en el uso de la fracción menor de 325 mallas (<44  $\mu\text{m}$ ) la figura 19 presenta la distribución granulométrica para las muestras tamizadas. En la figura se observa predominio en el tamaño de partícula entre 0,3 y 30  $\mu\text{m}$ , correspondiente a la fracción arcilla media - limo medio, para las muestra TB-1 y TB-2, mientras que la muestra TB-3 presenta mayor porcentaje de partículas menores de 1  $\mu\text{m}$ . Estos resultados se corroboran con la distribución del caolín total (fig. 17), donde se observa que la muestra TBM-3 es la que se encuentra mayormente enriquecida en la fracción arcilla, comparada con las muestras TBM-1 y TBM-2.

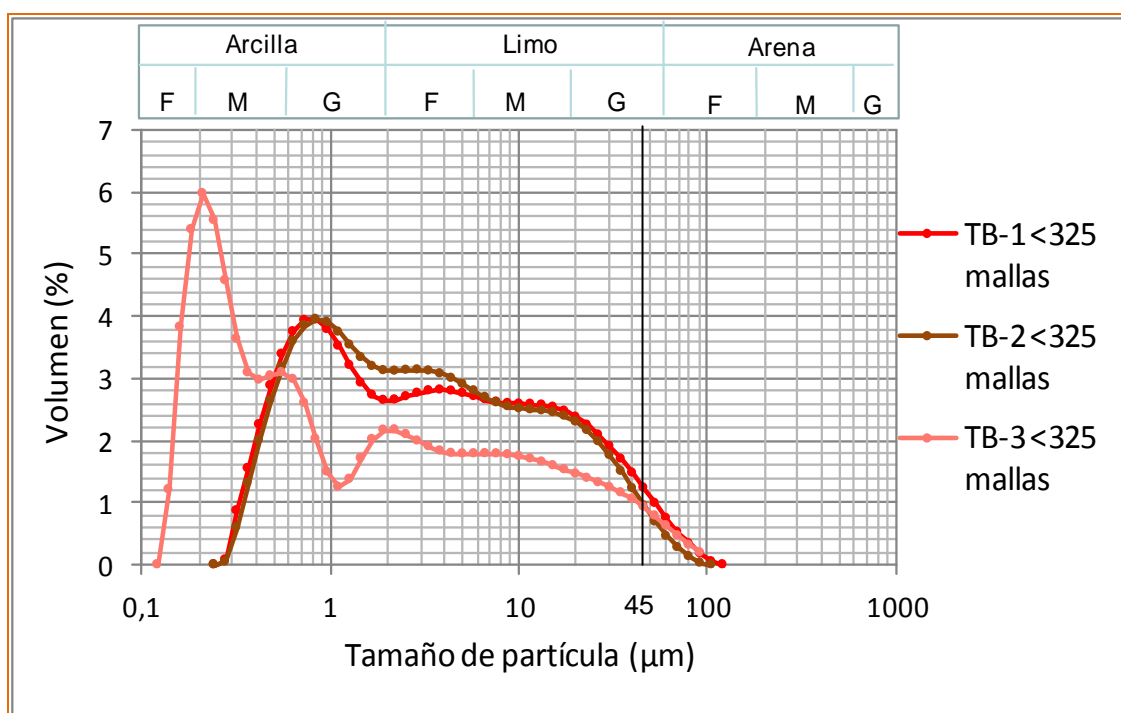


Figura 19. Distribución de partículas para la fracción menor de 325 mallas; F: fina, M: media, G: gruesa

El objetivo de presentar la distribución granulométrica para las muestras tamizadas se basa en el hecho de que fueron realizadas pruebas de puzolanidad con el caolín tamizado y se deseaba conocer el patrón de distribución de las partículas en la fracción <44 $\mu\text{m}$ , que permitiera explicar cualquier comportamiento diferente en comparación con las pruebas que utilizan el caolín total.

Con respecto a la ubicación geográfica de las muestras en el curso del río (fig. 10), la muestra TBM-3 fue tomada al final de la capa expuesta de caolín hacia la parte Sur del río (desde el asentamiento indígena) donde la capa de caolín disminuye en espesor y desaparece, y constituye la muestra con mayor porcentaje de partículas tamaño arcilla. Mientras que las muestras TBM-1 y TBM-2 representan la parte más expuesta de caolín, de mayor espesor, y están constituidas principalmente por partículas de granulometría arena fina. Esta diferencia en la disminución del tamaño de partículas del caolín hacia el Sur, en el área muestreada del río Parguaza, pudiera estar indicando fluctuaciones de mayor a menor energía del ambiente de depositación, de Norte a Sur (fig. 10), lo que permitió la depositación de sedimentos con mayor predominio de limo-arcilla hacia el Sur del depósito.

#### 4.2.1.2. Superficie específica de las muestras

La superficie específica o área superficial de un mineral de arcilla está dominada por los siguientes factores (Bensoain, 1985; Macht *et al.* 2011):

- Tamaño de partícula (inferior a 2  $\mu\text{m}$ ).
- Su morfología laminar (filosilicatos)
- Desbalance de cargas a causa de sustituciones isomórficas y cargas dependientes del pH.

El gráfico de barras de la figura 20 muestra la superficie específica determinada para las muestras totales del caolín (TBM-1, TBM-2 y TBM-3) y la fracción menor de 325 mallas (TB-1, TB-2 y TB-3). Puede observarse que el mayor valor de superficie específica es para las muestra sin tamizar (TBM-3) y tamizada (TB-3) proveniente del tercer punto de muestreo (30,2834 y 38,7336  $\text{m}^2/\text{g}$  respectivamente). De acuerdo a la distribución granulométrica (fig. 18-19) estas muestras son las que presentan mayor concentración de partículas menores de 2  $\mu\text{m}$  y por ello una mayor área superficial por gramo de partícula.

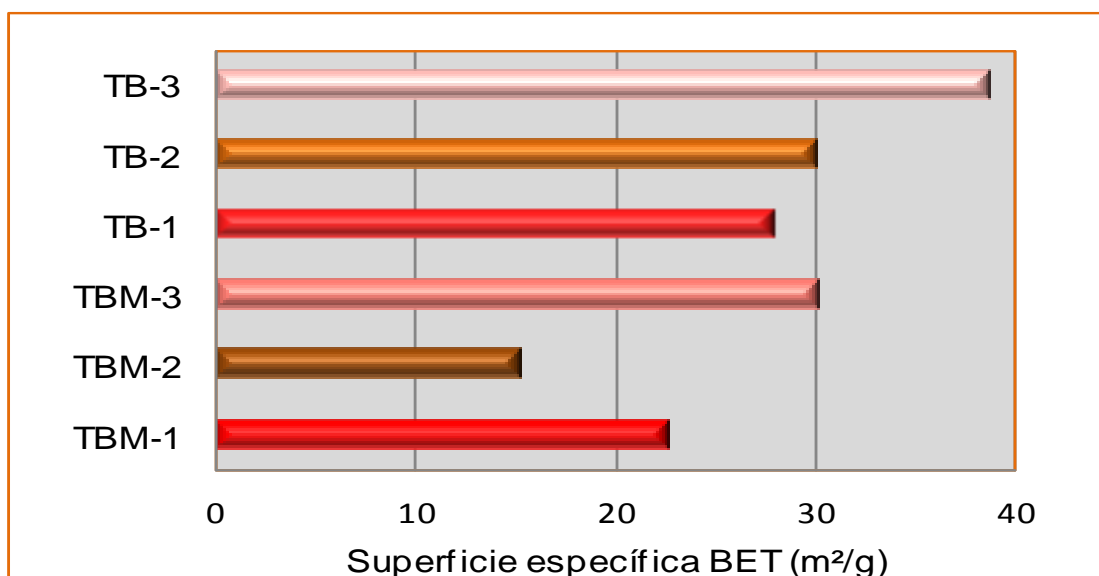


Figura 20. Superficie específica de las muestras de caolín (TBM-1, TBM-2 y TBM-3) y respectiva fracción <325 mallas (TB-1, TB-2 y TB-3)

La muestra TBM-2 presenta el menor valor de superficie específica ( $15,2852 \text{ m}^2/\text{g}$ ) del conjunto de muestras analizadas. Esta muestra, granulométricamente, posee el menor porcentaje para la fracción arcilla (fig. 18), a lo cual puede atribuirse el valor de superficie específica obtenido. Es por ello que la muestra tamizada, TB-2, posee una mayor superficie específica ( $30,1662 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

La muestra TBM-1 presenta el segundo mayor valor de área superficial ( $22,7203 \text{ m}^2/\text{g}$ ) atribuido nuevamente a una mayor concentración de partículas tamaño arcilla (fig. 18). Una vez concentrada la fracción menor de 325 mallas puede observarse (fig. 19) el incremento del área superficial para la muestra TB-1 ( $28,0115 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

Además, puede observarse la relación existente entre la distribución granulométrica y el área superficial de las muestras estudiadas, ya que se obtuvo que al disminuir el tamaño de partícula de la muestra se incrementa la superficie específica de la misma:  $\text{TBM-3} > \text{TBM-1} > \text{TBM-2}$ .

Por otra parte, el área superficial encontrada en la literatura para el mineral caolinita presenta un rango de valores entre 12 y 60 m<sup>2</sup>/g (Bensoain, 1985). De acuerdo al grado de cristalización de la caolinita pueden presentarse caolinitas de baja cristalinidad con un área superficial de hasta 50 m<sup>2</sup>/g, mientras que caolinitas de elevada cristalinidad presentan un área superficial de 15 m<sup>2</sup>/g (Bensoain, 1985). De acuerdo a los valores obtenidos en las muestras tamizadas donde se concentra el mayor porcentaje del mineral caolinita puede inferirse que este presenta una cristalinidad intermedia; reflejada en el bajo desarrollo de morfología pseudohegonal observada en las imágenes microscópicas, sección que se discute más adelante.

#### 4.2.2. Caracterización mineralógica y morfológica

##### 4.2.2.1. Análisis mineralógico por difracción de rayos X y análisis visual por lupa

La elucidación de los difractogramas, figura 21, arrojó los siguientes resultados: los minerales identificados como fases mineralógicas mayoritarias en las muestras TBM-1, TBM-2 y TBM-3 fueron cuarzo y caolinita. La fracción menor y mayor de 325 mallas también fue analizada por DXR, identificando caolinita y cuarzo como minerales mayoritarios en cada fracción, respectivamente (apéndice D, fig. 38-39).

La intensidad (expresada como N° de cuentas) para cada pico de difracción de un mineral es una medida cualitativa de observar la concentración de dicho mineral con respecto a otro presente en la muestra. En los espectros de DRX pudo observarse que la concentración de cuarzo es mayor para la muestra TBM-2, seguido de la muestra TBM-1 y TBM-3. Estos resultados coinciden con la disminución en relación Al/Si de las muestras; TBM-2<TBM-1<TBM-3 (los valores se discuten más adelante) y con el análisis granulométrico de las muestras, donde se observa una mayor concentración de arena fina, asociada al cuarzo principalmente, para la muestra TBM-2.

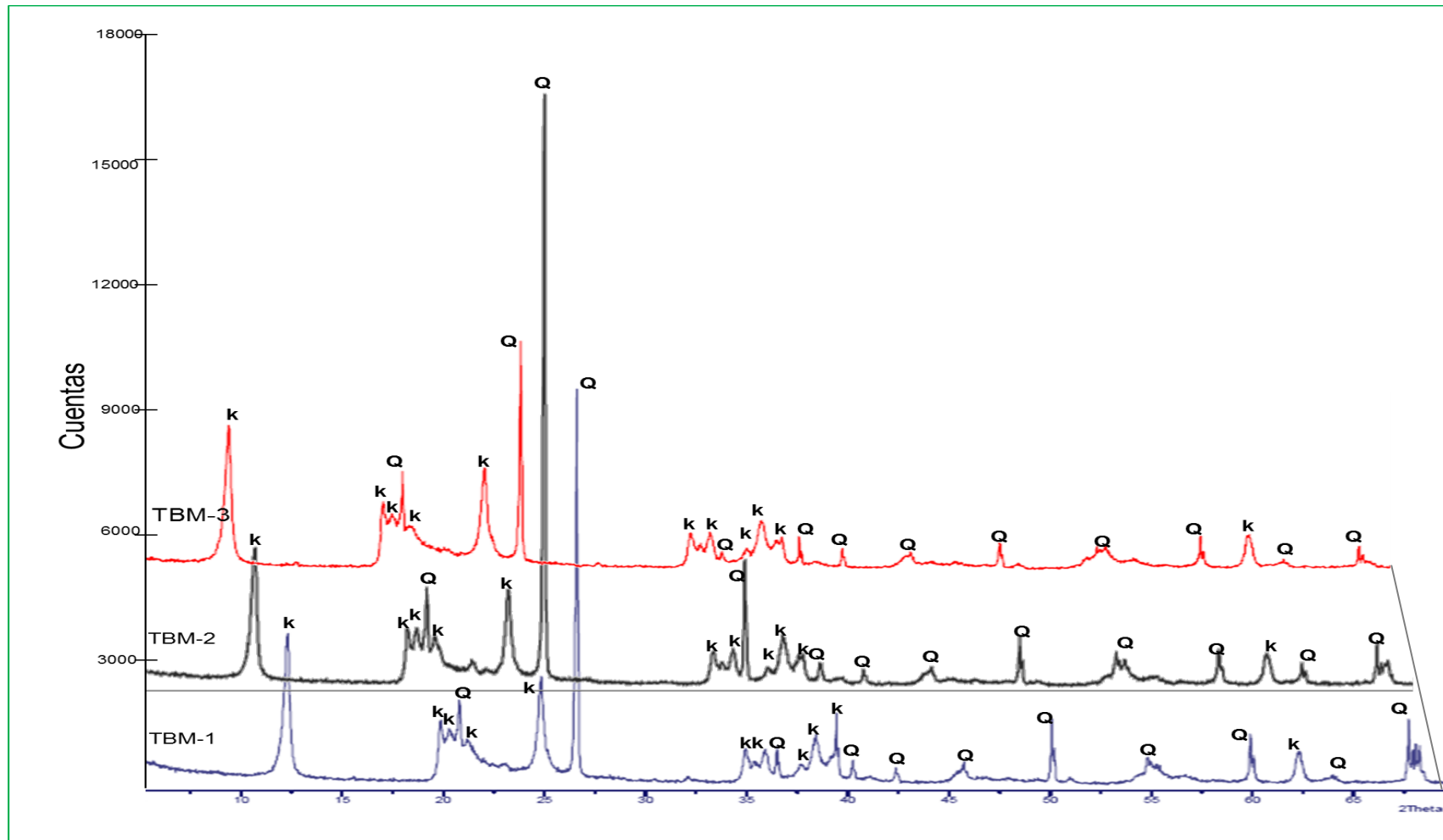


Figura 21. Difractogramas del caolín de Tierra Blanca; K: caolinita; Q: cuarzo; los difractogramas de la muestra TBM-2 y TBM-3 fueron desplazados intencionalmente con respecto al difractograma de la muestra TBM-1, en el eje x (ángulo  $2\theta$ ), con el fin de comparar la intensidad en los picos de difracción del cuarzo en las muestras.

### Análisis visual por lupa binocular (100x)

Los minerales identificados bajo la lupa corresponden a minerales pesados como ilmenita, magnetita, hematita y circón, los cuales están presentes en muy baja concentración, respecto al cuarzo, en las muestras estudiadas, por lo cual no fueron identificados mediante DRX. Se infiere que los minerales ilmenita y magnetita están presentes en las fracciones 325-230, 230-120, 120-60 y mayor de 60 mallas, ya que estas fracciones presentaban una coloración grisácea, mientras que escasos cristales de circón y hematita solo fueron observados en la fracción >60 mallas. A continuación se describe brevemente las características físicas observadas para los minerales identificados en la fracción >60 mallas (> 0,250 mm):

Ilmenita: de los minerales oscuros la ilmenita se encontró en mayor concentración. Se evidenció la presencia de ilmenita, de color negro, en granos masivos subangulares a subredondeados con alta esfericidad.

Magnetita: este mineral fue observado en proporciones similares a la ilmenita y separada de los demás minerales por medio de un imán. Fueron identificados cristales de magnetita anhedrales, masivos, de alta esfericidad y redondeados. Muy pocos granos mostraron cierto desarrollo de caras subhedrales con tendencia a presentar hábito octaédrico, de baja esfericidad y redondeados.

Hematita: este mineral fue observado principalmente en la fracción >60 mallas en granos masivos de color rojizo y apariencia terrosa, subredondeados y con alta esfericidad.

Circón: este mineral se logró identificar en muy baja abundancia en las muestras estudiadas. Se encontraron cristales de circón de color anaranjado-marrón con desarrollo euedral-subhedral y hábito prismático de doble terminación y partidos a la mitad. Los cristales encontrados presentaron baja esfericidad y baja redondez.



El cuarzo también fue observado bajo la lupa, encontrándose granos de cuarzo anhedrales blanquecinos y ahumados de alta esfericidad y subangulares. Esta descripción coincide con Mendoza (1972) quien observó granos de cuarzo redondeados en el caolín de Tierra Blanca.

### Interpretación

De forma visual los minerales pesados representan aproximadamente el 1% en las muestras de caolín, infiriendo para el conjunto de minerales el siguiente orden de abundancia: caolinita > cuarzo>> ilmenita ± magnetita>> hematita ± circón; no se excluye la presencia de otros minerales en el caolín de Tierra Blanca.

Los minerales pesados, al igual que el cuarzo, identificados en las muestras se encuentran en el caolín como minerales resistatos de los procesos de meteorización química y física. Su presencia en un ambiente de sedimentación de baja energía está asociada a la alta densidad y al pequeño tamaño de partícula que presentan, de grano más fino que el cuarzo. Lo cual hace que puedan transportarse junto a minerales de grano más grueso y livianos, y en este caso junto a partículas que viajan en suspensión coloidal como la arcilla.

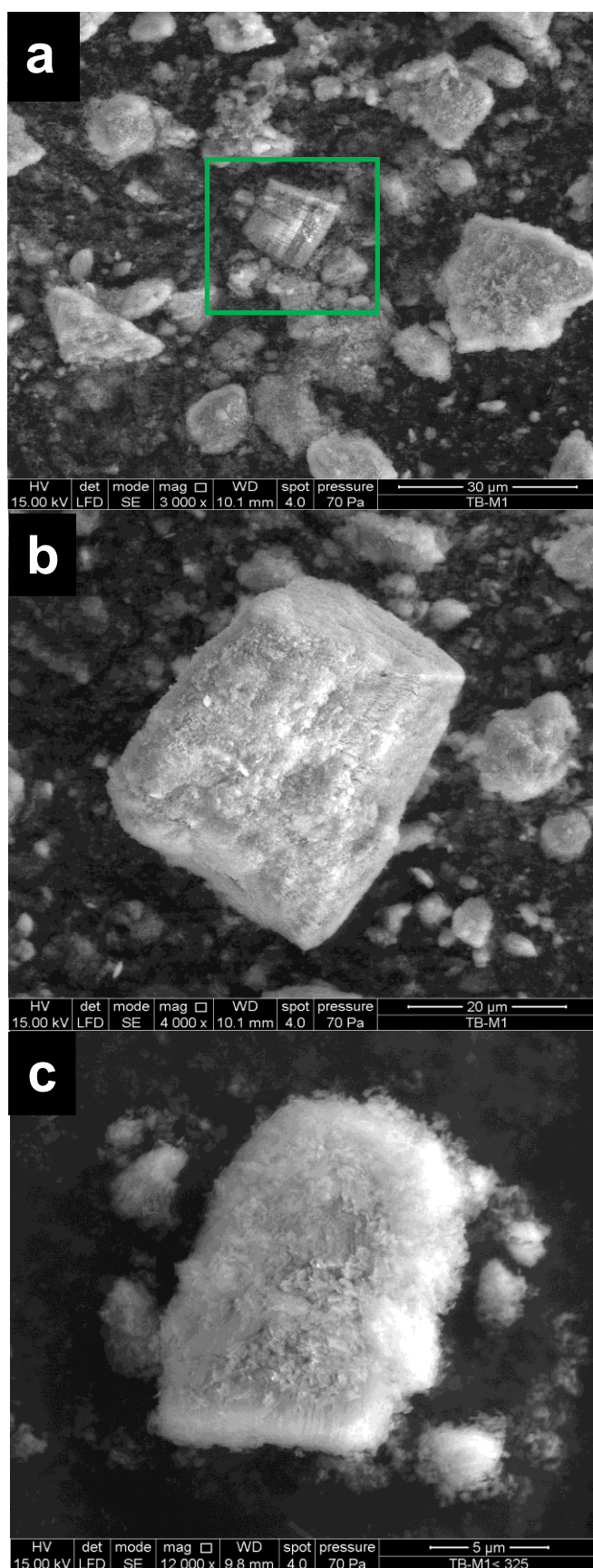
La alta esfericidad y baja angulosidad, así como aristas redondeadas, indica que los minerales identificados han pasado por una etapa de alto desgaste físico, abrasión y destrucción de aristas, atribuidos a una larga distancia entre la fuente y el lugar de la depositación de los mismos. Estas características observadas en los minerales, así como la preservación de estructuras sedimentarias confirman el origen sedimentario del caolín de Tierra Blanca. De acuerdo a la geología regional y local de la zona de estudio, representada por el granito del Parguaza (fig. 9) y cuya composición mineralógica está dominada por microclino, oligoclasa y cuarzo y cantidades menores de magnetita, ilmenita y circón (González de Juana *et al.*, 1980) puede inferirse que entre las fuentes probables de los sedimentos que le dieron origen al caolín se encuentra el granito del Parguaza.

#### 4.2.2.2. Morfología

El análisis morfológico es esencial para la identificación de fases cristalinas y determinación de desorden estructural en los minerales; entendiendo por desorden cualquier tipo de defecto en el desarrollo del cristal que interrumpa la perfecta repetición de la estructura cristalina, en tres dimensiones, de un mineral (Plançon, *et al.*, 1988). En este trabajo dicho análisis fue utilizado para identificar las características morfológicas de la caolinita y evidenciar si existe desorden estructural en la caolinita, mediante la morfología y tamaño de los cristales.

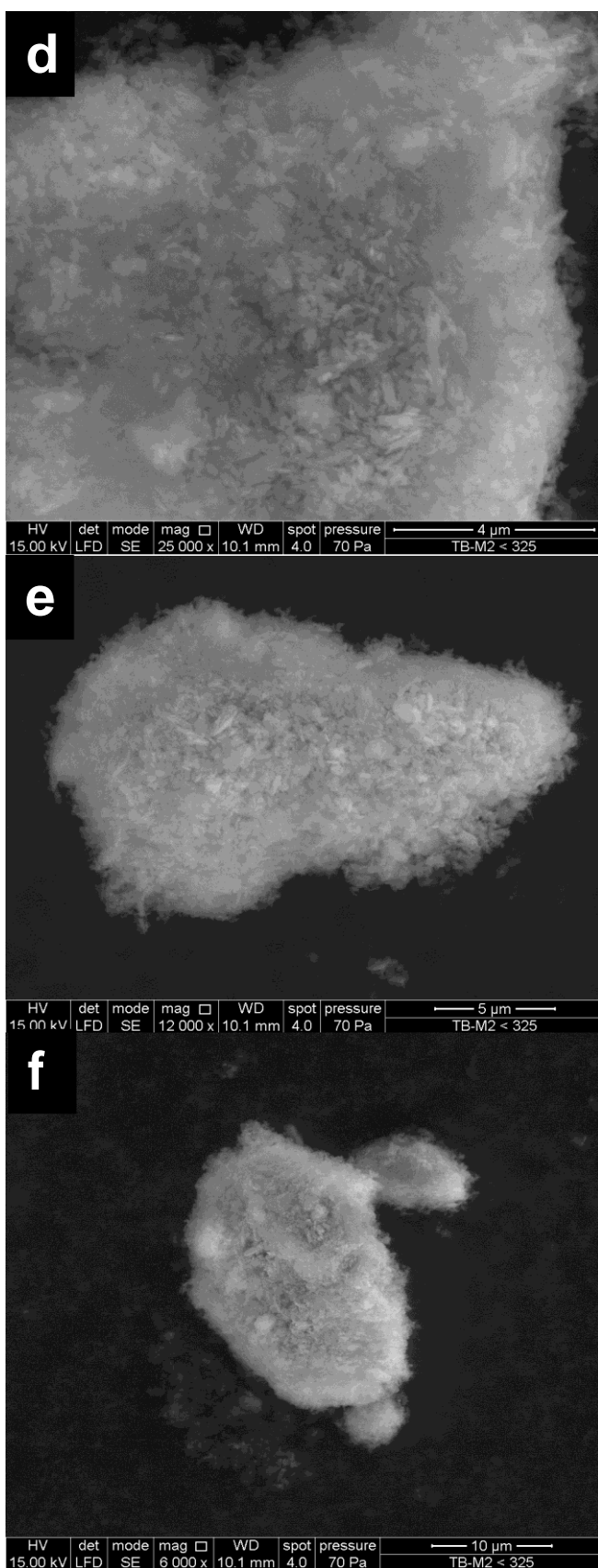
A continuación se muestran una serie de imágenes, figura 22, obtenidas por microscopia electrónica de barrido para las muestras de caolín de Tierra Blanca en las cuales pueden observarse tres tipos de caolinita:

- caolinita de hábito pseudo hexagonal que crece en un gran número de capas muy unidas en forma de libro de aproximadamente 15  $\mu\text{m}$  de longitud (fig. 22-a)
- caolinita con bajo desarrollo pseudo hexagonal que crece en un gran número de capas muy unidas de 5 hasta 20  $\mu\text{m}$  de longitud (fig. 22 b, c, g, h) en las cuales se aprecia la presencia de partículas menores de 0,1  $\mu\text{m}$  sobre la superficie de la caolinita. Estas partículas también se observan conformando agregados aislados menores de 3  $\mu\text{m}$  (fig. 22-i)
- caolinita completamente cubierta por partículas menores de 0,1  $\mu\text{m}$  (fig. 22- d, e, f). Las partículas que aparecen cubriendo a la caolinita podrían ser algún tipo de precipitado químico, por lo que se requiere de otros análisis químicos para su identificación.



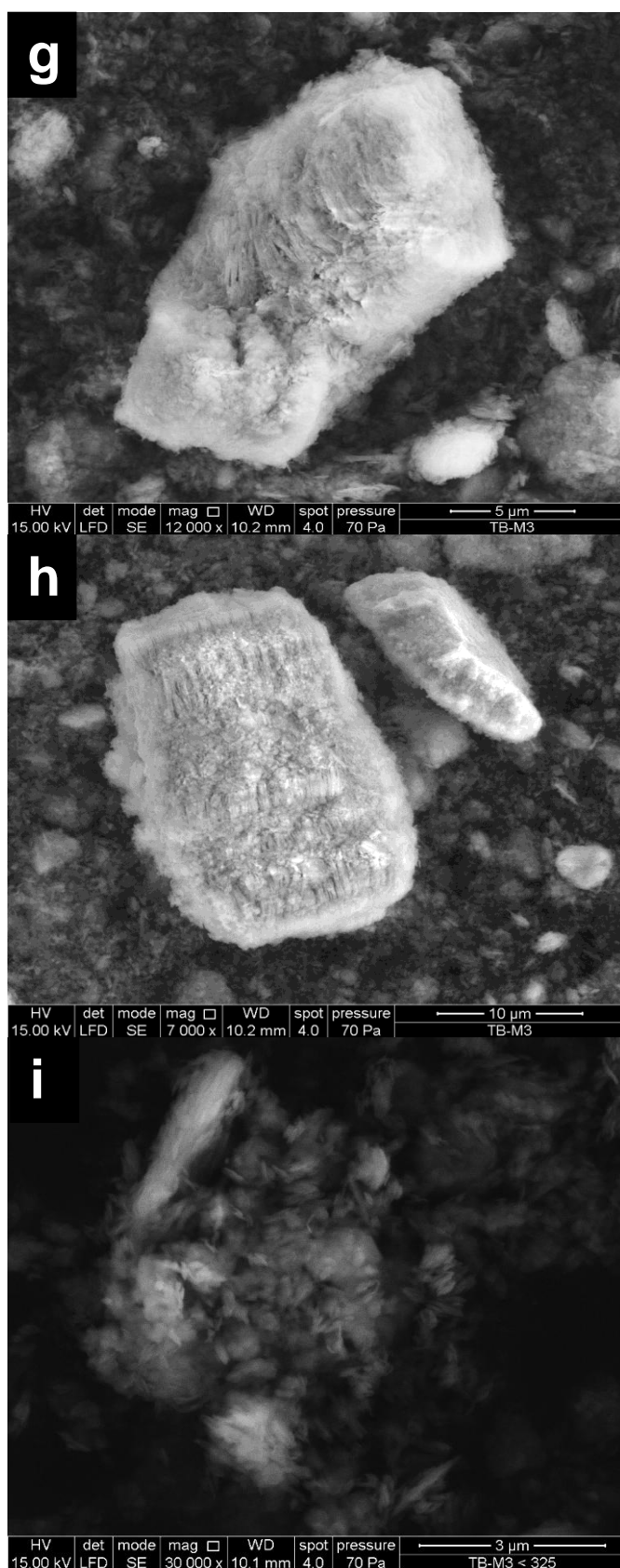
**TBM-1:** (a) caolinita pseudo-hexagonal con morfología de libro (recuadro verde); (b) y (c) caolinita con bajo desarrollo pseudo-hexagonal y crecimiento en forma de libro cubierta por partículas  $<0,1\mu\text{m}$ .

Figura 22. Imágenes microscópicas para las muestras de caolín



**TBM-2:** (d), (e) y (f) caolinita inferida con morfología de libro cubierta por partículas <0,1 μm.

Figura 22. Imágenes microscópicas para las muestras de caolín



**TBM-3:** (g), (h) caolinita con bajo desarrollo pseudo-hexagonal y crecimiento en forma de libro; (i) agregados dispersos de partículas <0,1 $\mu$ m

Figura 22. Imágenes microscópicas para las muestras de caolín

Diversos autores indican que caolinitas bien cristalizadas presentan cristales pseudo hexagonales de gran tamaño en forma de libro, bloques o vermicular mientras que caolinitas que presentan desorden o defectos estructurales se desarrollan en cristales de pequeño tamaño en forma laminar. De acuerdo a las observaciones realizadas por MEB puede inferirse que el caolín bajo estudio está compuesto principalmente por caolinita con cierto grado de imperfección en su estructura cristalina y que además puede estar siendo alterada en el yacimiento, inferido por las partículas diminutas que se observan sobre ella.

#### 4.2.2.3. Caracterización del caolín mediante espectroscopia infrarroja (FTIR)

En el presente trabajo es utilizada la técnica de infrarrojo para la identificación de las bandas características de la caolinita y hacer algunas inferencias sobre el grado de cristalinidad. El análisis fue realizado para las muestras de caolín tamizadas por 325 mallas, ya que en esta fracción fue donde se logro la mejor resolución de las bandas de absorción.

#### Interpretación de los espectros de infrarrojo

Los espectros infrarrojos obtenidos para las muestras TB-1, TB-2 y TB-3 se muestran en la figura 23. Los grupos funcionales identificados para las tres muestras estudiadas corresponden a los indicados en tabla 7.

Las bandas características del cuarzo aparecen en el mismo rango de frecuencia de la caolinita ( $1100-470\text{ cm}^{-1}$ ), por lo cual aparecen solapadas en el espectro de infrarrojo. Además, este mineral se encuentra en muy baja concentración en la fracción menor de 325 mallas, observado en los espectros de DRX para esta fracción (apéndice D, fig. 39), y se infiere que no interviene en el análisis.

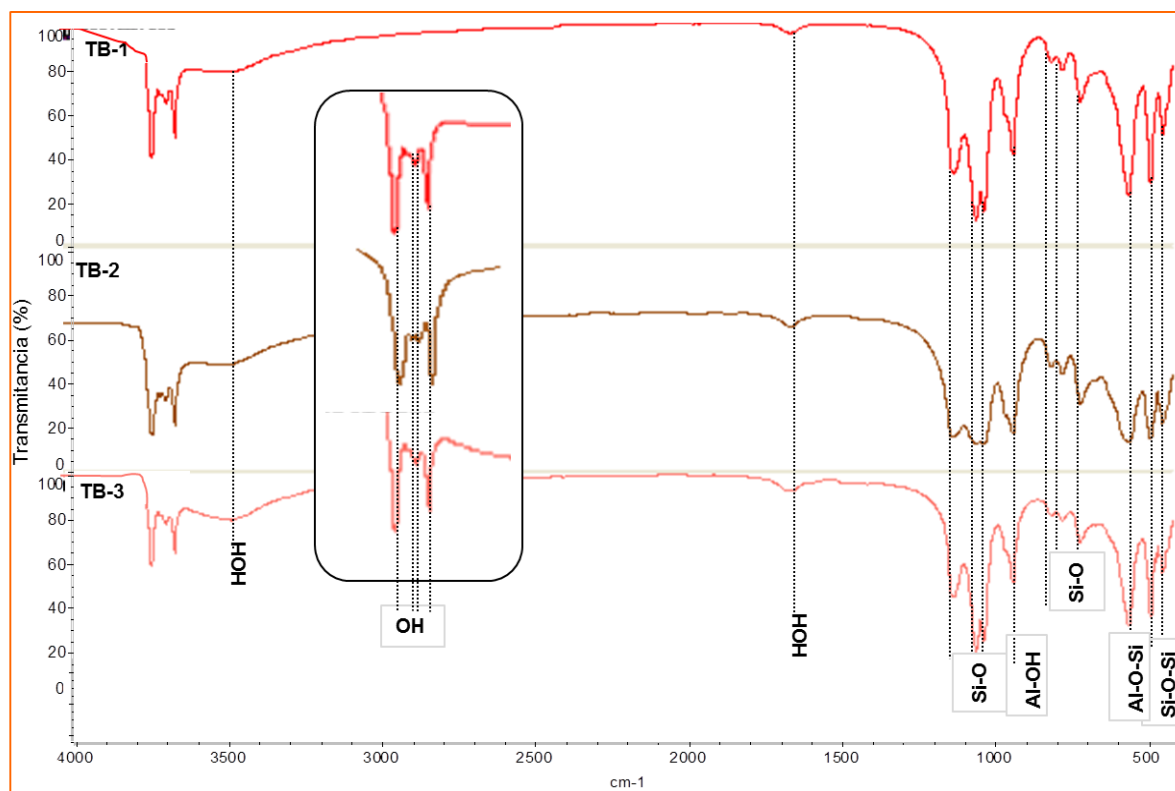


Figura 23. Espectros IR para las muestras de caolín menor de 325 mallas

En los espectros IR de las muestras TB-1, TB-2 y TB-3 (fig. 23) puede observarse la definición de dos picos característicos de la caolinita correspondientes a  $3620\text{ cm}^{-1}$  y  $3695\text{ cm}^{-1}$  (bandas asociadas a los grupo OH dentro de la lámina octaédrica y grupos OH que unen las capas T:O de la caolinita, respectivamente), mientras que los picos a  $3655\text{ cm}^{-1}$  y  $3670\text{ cm}^{-1}$  no presentan buena definición. Este último corresponde a una de las bandas de absorción para los grupos OH que unen las capas T:O de la caolinita. De acuerdo a Giral-Kacmarcik *et al.* (1998) la desaparición de las banda a  $3670\text{ cm}^{-1}$ ,  $3668\text{ cm}^{-1}$  en este estudio, así como la banda a  $938\text{ cm}^{-1}$  es indicativa de desorden en la estructura de la caolinita. Estas bandas no aparecen en las muestras estudiadas, por lo cual se infiere que la caolinita bajo estudio presenta defectos en su estructura cristalina.

En la región de  $1200\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$  se encuentran las bandas correspondientes a diferentes modos de vibración y/o deformación de los enlaces Si-O, Al-O-H, Si-O-Si,

Al<sup>vi</sup>-O-Si (Al<sup>vi</sup>: aluminio en coordinación octaédrica) (Bensoain, 1985; Madejova, 2011). Las bandas a 1116 cm<sup>-1</sup> y la banda alrededor de 1033 cm<sup>-1</sup> aparecen bien definidas para las tres muestras. Estas bandas constituyen el doblete característico de la caolinita (Bensoain, 1985; Madejova, 2011). La banda de absorción asociadas a la vibración de los enlaces Al-OH dentro de la lámina octaédrica aparece a 917 cm<sup>-1</sup>. Igualmente aparecen bien definidas las bandas alrededor de 432 cm<sup>-1</sup>, 470 cm<sup>-1</sup> y 571 cm<sup>-1</sup>, correspondientes a la absorción de los grupos Si-O, Si-O-Si y Al-O-Si, respectivamente, dentro de la estructura cristalina de la caolinita (Madejova y Komadel, 2001; Madejova, 2011).

De acuerdo a las bandas de IR obtenidos para las muestras puede inferirse que la caolinita constituyente principal de la fracción <44 µm del caolín de Tierra Blanca presenta algún tipo de desorden estructural, el cual puede asociarse a los altos valores de superficie específica obtenidos para las muestras y con el hábito observado por MEB.

Tabla 7. Bandas de frecuencias IR de la fracción <44µm

TB-1	TB-2	TB-3	Caolinita estándar*	Modos de vibración	
Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )					
3695	3694	3695	3694	O-H	estiramiento (en fase) de grupos hidroxilos de superficie interna
N.I	3668	N.I	3669		estiramiento (en desfase) de grupos hidroxilos de superficie interna
3655	3652	3652	3653		estiramiento (en desfase) de grupos hidroxilos de superficie interna
3623	3620	3620	3620		estiramiento de grupos hidroxilos internos
3436	3428	3435	3457	H-O-H	estiramiento del agua
1629	1635	1635	1635		deformación del agua
1116	1116	1118	1115	Si-O	estiramiento longitudinal
1106	N.I	N.I	1102		estiramiento perpendicular
1035	1032	N.I	1033		estiramiento en el plano
N.D	1008	1004	1011		estiramiento en el plano



Continuación Tabla 8. Bandas de frecuencias IR de la fracción <44µm

TB-1	TB-2	TB-3	Caolinita estándar*		Modos de vibración
N.I	N.I	N.I	938	O-H	deformación de grupos hidroxilos de superficie interna
917	913	912	915		deformación de grupos hidroxilos internos
790	795	794	791	Si-O	perpendicular
756	754	754	755		
693	694	694	697		perpendicular
542	538	586	541	Al-O-Si	deformación
470	470	468	472	Si-O-Si	deformación
427	431	431	432	Si-O	deformación

\*Tomado de Bensoain, 1985; Madejova y Komadel, 2001;  
N.I: no identificado

#### 4.2.3. Caracterización química; composición química del caolín

La composición química de las muestras del caolín se presenta en la tabla a continuación (Tabla 8); los porcentajes representan valores promedios obtenidos para cada elemento. El apéndice C, tabla 14, muestra los valores individuales con su respectiva desviación estándar. Los diferentes elementos químicos se encuentran expresados en óxidos y cuantificados en porcentaje.

De la tabla puede extraerse que las muestras TBM-1, TBM-2 y TBM-3 presentan composición química similar y se encuentran compuestas principalmente por SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y como elementos minoritarios están presentes Ti, Fe, Na, Mg y Ca. De acuerdo a Torres *et al.* (2011) la relación Al/Si para un caolín con alto porcentaje de caolinita (97% de pureza) es de 0,82 y en las muestras estudiadas en la presente investigación la relación Al/Si es la siguiente: 0,42, 0,40 y 0,60 para TBM-1, TBM-2 y TBM-3, respectivamente, que corresponde a un rango de pureza entre 50 y 71% de caolinita. La disminución en la relación Al/Si de la muestra TBM-1 y TBM-2 con

respecto a la muestra TBM-3 está directamente relacionada con el mayor contenido de SiO<sub>2</sub>, como cuarzo, en dichas muestras.

Tabla 8. Composición química del caolín de Tierra Blanca

Óxido	TBM-1	TBM-2	TBM-3	Promedio
*SiO <sub>2</sub>	59,80	62,30	52,30	58,13
*Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25,20	24,80	31,50	27,17
TiO <sub>2</sub>	0,85 (±0,01)	0,80 (±0,01)	0,76 (±0,02)	0,80 (±0,02)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,08 (±0,02)	1,41 (±0,01)	1,25 (±0,02)	1,25 (±0,03)
CaO	0,01 (±0,001)	0,01 (±0,001)	0,01 (±0,004)	0,01 (±0,004)
MgO	0,02 (±0,001)	0,02 (±0,004)	0,02 (±0,005)	0,02 (±0,006)
K <sub>2</sub> O	0,23 (±0,01)	0,22 (±0,05)	0,24 (±0,02)	0,24 (±0,05)
Na <sub>2</sub> O	0,11 (±0,04)	0,09 (±0,01)	0,10 (±0,01)	0,10 (±0,04)
**L.O.I	9,87 (±0,09)	9,61 (±0,01)	12,11 (±0,001)	10,44 (±0,09)
Total	97,17 (±0,10)	99,26 (±0,05)	98,29 (±0,04)	98,16 (±0,07)
Al/Si	0,42	0,40	0,60	0,47

\*No se determinó el error asociado

\*\*L.O.I (loss on ignition) del inglés pérdida por ignición

Estos resultados pueden relacionarse con el L.O.I de las muestras; para un caolín de alta pureza el L.O.I es de 13,91, Torres *et al.* (2011), asociado principalmente a la pérdida de agua estructural de los minerales presentes en el caolín, como la caolinita, ya que no se identificó otra fase cristalina como carbonatos o sulfatos u otras arcillas que puedan descomponerse o perder masa a 1000°C. El mayor porcentaje de pérdida de agua estructural fue para la muestra TBM-3, la cual se ha dicho presenta la mayor relación Al/Si, seguido de TBM-1 y por último TBM-2.

Por otra parte el porcentaje de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub> en las muestras se atribuye a óxido-hidróxidos de estos elementos ya sea en su fase amorfa o cristalina, observados visualmente como coloraciones rojizas – anaranjadas en las muestras (apéndice B, fig 35), y principalmente asociado a ilmenita y magnetita, identificados bajo lupa binocular, los cuales se encuentran en muy bajo porcentaje, cualitativamente, con

respecto al cuarzo y caolinita en las muestras analizadas. La concentración de  $K_2O$  y  $Na_2O$  en las muestras es muy baja, 0,24 y 0,10% respectivamente, al igual que el porcentaje de  $CaO + MgO$ ; 0,03%, característico de caolines con un alto contenido de caolinita debido a la alta neutralidad del mineral; sin embargo cationes como  $Ca^{2+}$  y  $Mg^{2+}$  podrían presentarse sustituyendo al  $Al^{3+}$  en las láminas octaédricas de la caolinita (Bensoain, 1987).

Relacionando la mineralogía identificada por DRX y los resultados en óxidos de silicio y aluminio fue determinada la siguiente composición: tomando al aluminio como referencia e infiriendo que solo está presente en la caolinita, se obtuvo una concentración promedio de 68,76% de caolinita en el caolín (ec. 1), similar al cálculo teórico a partir de la relación Al/Si. Por su parte, de la respectiva diferencia entre el porcentaje de  $SiO_2$  total y el determinado para la caolinita se encontró un 28,06% de cuarzo en el caolín (ec. 1), que suman un 96,82% del total, por lo cual se atribuye la diferencia de un 1,34% en minerales pesados como ilmenita, magnetita y circón. Murray (2007) describe caolines con aplicación industrial a aquellos que presenten porcentajes de Fe y Ti menor al 4%, por lo cual puede considerarse que el caolín de Tierra Blanca está químicamente libre de impurezas, muy importante para su producción comercial.

$$\begin{aligned} Al_2Si_2(OH)_4 \text{ expresado como óxido} &= (Al_2O_3) 2(SiO_2) \cdot 2(H_2O) \\ &SiO_2 \\ (2(SiO_2) \text{ caolinita}/(Al_2O_3) \text{ caolinita}) &\cdot (60,08/101,96) \cdot \% (Al_2O_3) \text{ TBM-1} = \% SiO_2 \text{ en caolinita} \\ (2(H_2O) \text{ caolinita}/(Al_2O_3) \text{ caolinita}) &\cdot (18/101,96) \cdot \% (Al_2O_3) \text{ TBM-1} = \% H_2O \text{ en caolinita} \\ \%SiO_2 \text{ total en TBM-1} &= \% SiO_2 \text{ en caolinita} + \% SiO_2 \text{ Cuarzo} \\ \% \text{ caolinita} &= \% SiO_2 \text{ en caolinita} + \% Al_2O_3 \text{ en caolinita} + \% H_2O \text{ en caolinita} \\ \% \text{ caolinita promedio} &= \% \text{caolinita} (TBM-1+TBM-2+TBM-3)/3 \\ \text{Suma de minerales totales en base al \% de masa promedio de óxidos} &= 98,16 \end{aligned}$$

Ecuación 1. Relaciones estequiométricas utilizadas para la determinación del % de caolinita y cuarzo en el caolín

#### 4.3. Integración de los resultados obtenidos mediante las técnicas de caracterización utilizadas

De acuerdo a los resultados obtenidos en esta investigación puede decirse que la capa de caolín muestreada y que aflora en la margen izquierda del río Parguaza del sector de Tierra Blanca está constituido químicamente en un 58% por  $\text{SiO}_2$ , 27% en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2,05% por  $\text{TiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  y 0,37% por  $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ , y presenta una composición mineralógica conformada principalmente por caolinita (68,76%), cuarzo (28,06) y cantidades menores de minerales pesados como ilmenita, magnetita y circón (1,34%), distribuidos en la fracción arcilla y arena fina. Además, la caolinita podría presentar algún tipo de defecto estructural ya que no presenta el típico desarrollo hexagonal, y a lo cual se atribuye los altos valores de superficie específica encontrados ( $>20 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

Desde el punto de vista de origen, el caolín presenta por lo menos dos orígenes diferentes; el primero asociado a la alteración química *in situ* de la roca parental y el segundo asociado a la erosión de este material y posteriormente su depositación, en lo que parece ser tres flujos de carga de material arcilloso caolinítico, lo que conllevó al desarrollo de diferentes niveles de depositación de sedimentos enriquecidos principalmente en caolinita y cuarzo y cantidades menores de ilmenita, magnetita y circón que pudieron provenir de la erosión de perfiles lateríticos desarrollados sobre el granito de El Parguaza, y transportados a una distancia considerable, desde la fuente, que permitió el redondeamiento y abrasión de los granos de cuarzo y minerales pesados. La diferencia en la disminución del tamaño de partículas del caolín hacia el Sur, en el área muestreada del río Parguaza, pudiera estar indicando fluctuaciones de mayor a menor energía del ambiente de depositación, de Norte a Sur, lo que permitió la depositación de sedimentos con mayor predominio de limo-arcilla hacia el Sur del depósito

#### 4.4. Evaluación puzolánica del caolín de Tierra Blanca

##### 4.4.1. Activación térmica del caolín

##### Determinación del rango de temperatura de activación del caolín mediante termogravimetría

Con el fin de identificar el rango de temperatura al cual ocurre la transformación del caolín a metacaolín, a través de la pérdida de masa, se realizaron curvas termogravimétricas para las muestras de caolín sin tamizar: TBM-1, TBM-2 y TBM-3, y tamizado: TB-1, TB-2 y TB-3. El experimento fue realizado a las muestras individuales para determinar si estas mostraban variación en cuanto a pérdida de masa y temperatura de calcinación y de este modo determinar la temperatura óptima para la calcinación de las muestras compuestas.

En la figura 24 puede observarse diferencia en el máximo porcentaje de pérdida de masa entre las muestras de caolín sin tamizar;  $TBM-3 > TBM-1 > TBM-2$ , en un rango de temperatura de calcinación entre 500 y 1000°C. Mientras que en la figura 25 se observa que el máximo porcentaje de pérdida de masa es similar para las tres muestras de caolín tamizadas en todo el rango de temperaturas (100-1000°C). Estos resultados pueden compararse con la relación Al/Si de las muestras estudiadas (tabla 8): La muestra TBM-3 presenta una mayor relación Al/Si (0,60), seguido de TBM-1 (0,42) y TBM-2 (0,40), asociado al mayor porcentaje de caolinita, lo cual concuerda con la mayor pérdida de masa para la muestra TBM-3, ya que es este mineral pierde masa por deshidroxilación durante la calcinación. Es por ello que las muestras tamizadas (TB-1, TB-2 y TB-3) (fig. 25) presentan una pérdida de masa similar, entre ellas, y mayor que las muestras sin tamizar, ya que se ha eliminado la fracción arena, asociada al cuarzo, y aumentado el porcentaje de limo-arcilla donde se concentra la caolinita.

De acuerdo a esto se infiere que la máxima pérdida de masa depende del contenido de caolinita y que la temperatura es una constante, independiente de la pureza del caolín, obteniendo un rango de temperatura de transformación de caolín a metacaolín entre 500 y 600°C para ambas fracciones.

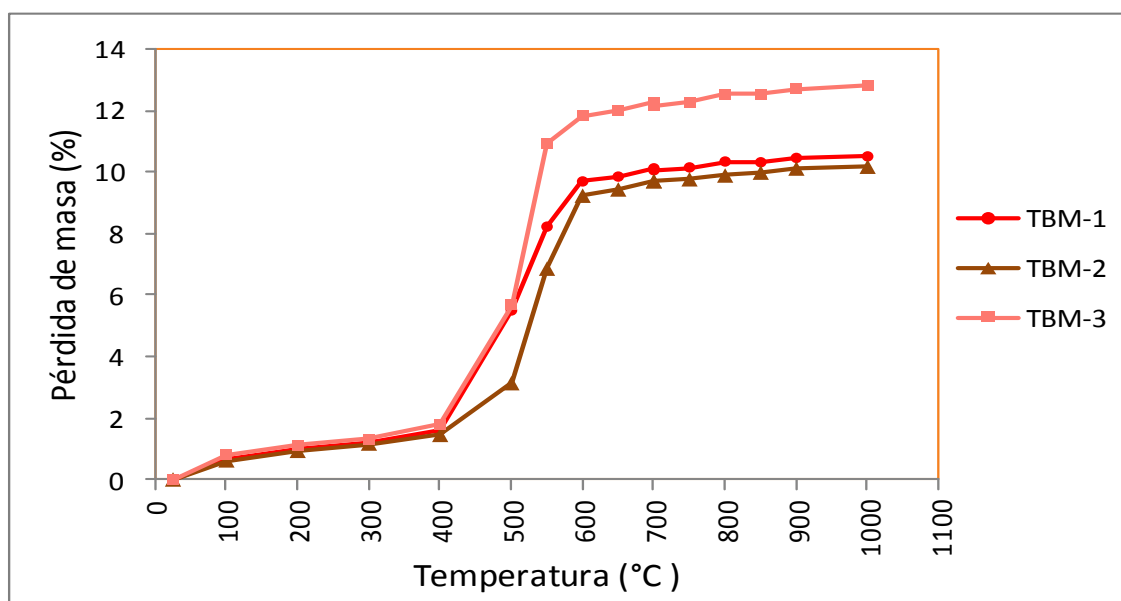


Figura 24. Curva termogravimétrica para el caolín sin tamizar

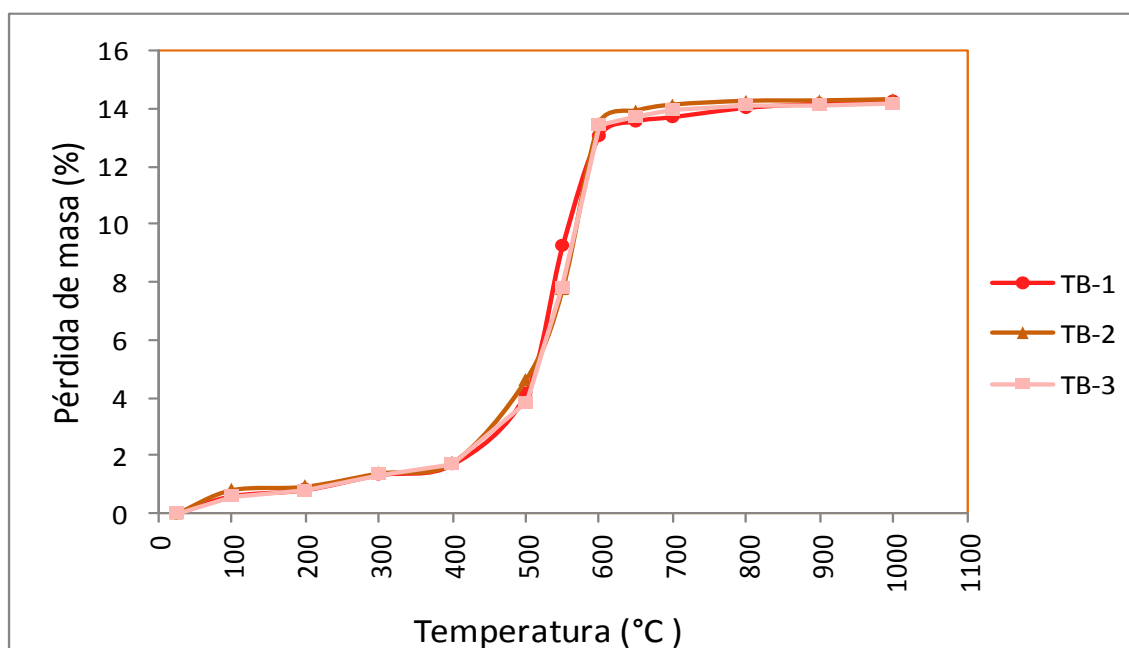


Figura 25. Curva termogravimétrica de la fracción menor de 325 mallas

### Calcinación del caolín: espectros infrarrojos (IR)

A continuación se presentan los espectros IR obtenidos de la activación térmica a 550, 600, 650 y 700 °C (rango obtenido por termogravimetría) por 1 hora del caolín sin tamizar (TBM) y tamizado (TB). El estudio por IR fue utilizado como análisis complementario para observar los cambios originados por la temperatura en el caolín y así identificar la formación de la fase amorfa metacaolín.

Los espectros IR del caolín calcinado, sin tamizar y tamizado, figura 26 y 27 respectivamente, se comparan con el del caolín sin calcinar observando para ambos materiales que a partir de 600°C ocurren cambios en las bandas de absorción de los grupos funcionales que identifican la fase mineral caolinita del caolín. Estos cambios están asociados a la transformación de caolín a metacaolín, y son los siguientes: ausencia de las bandas OH y bandas de Al-OH, reducción de la banda de Al-O-Si y Al-OH, y la aparición de una nueva banda a 800 cm<sup>-1</sup> la cual puede relacionarse con el cambio de coordinación octaédrica de Al<sup>3+</sup> en caolinita a coordinación tetraédrica en la metacaolinita (Kakali *et al.*, 2001). Una banda muy ancha entre 1100 y 1200 cm<sup>-1</sup> se asignan a SiO<sub>2</sub> amorfa (Kakali *et al.*, 2001).

También se observa para el caolín sin tamizar calcinado a 550°C un menor cambio en las bandas de absorción con respecto al caolín tamizado calcinado a la misma temperatura, lo cual podría deberse a un efecto de dilución de la caolinita por el cuarzo en el caolín sin tamizar. Además se infiere la transformación completa del caolín a partir de 600°C, ya que se observa la ausencia de bandas de absorción tanto en el caolín tamizado como en el caolín sin tamizar.

Este análisis por FTIR permite inferir un alto grado de transformación del caolín en fase reactiva amorfa, metacaolín, a partir de 600°C.

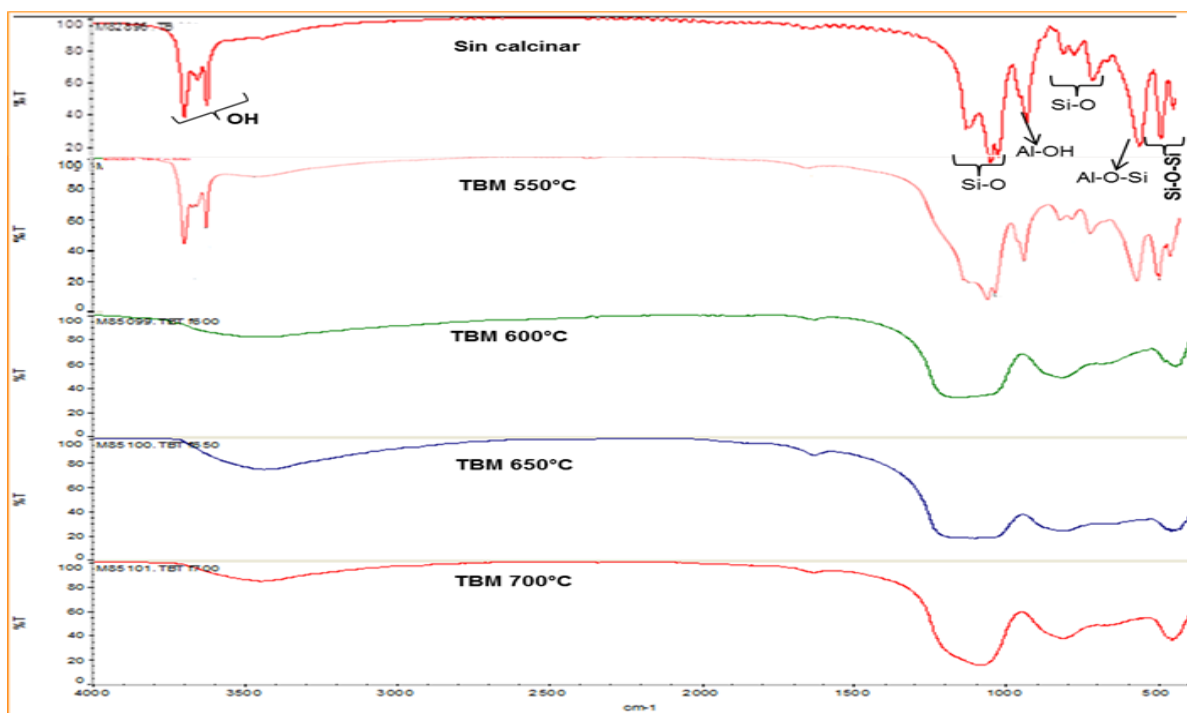


Figura 26. Espectros IR de la muestra compuesta de caolín calcinada a diferentes temperaturas

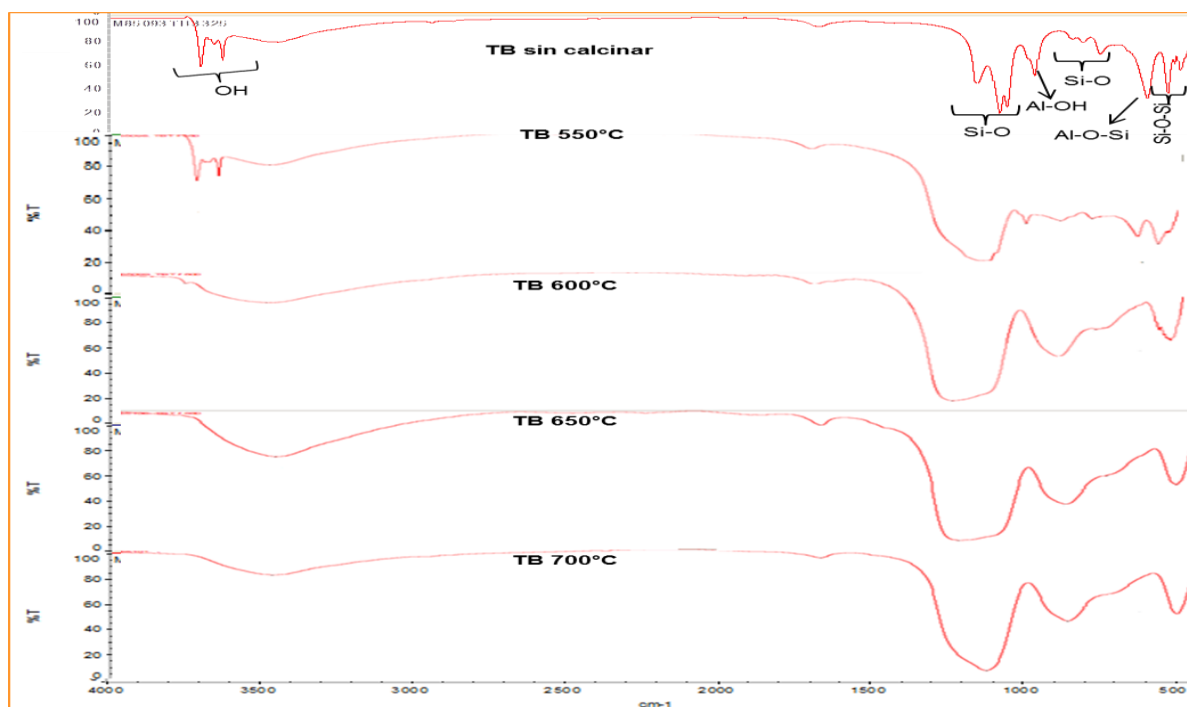


Figura 27. Espectros IR de las muestra compuesta de caolín tamizado calcinadas a diferentes temperaturas



#### 4.4.2. Determinación de la reactividad del metacaolín en presencia de una solución de hidróxido de calcio; reacción puzolana- $\text{Ca(OH)}_2$

Las figuras 28 y 29 muestra la disminución de la concentración de  $\text{Ca(OH)}_2$  de 0 a 8 horas de una suspensión de  $\text{Ca(OH)}_2$  y metacaolín, sin tamizar y tamizado, respectivamente, obtenido a diferentes temperaturas. En dichas figuras puede observarse una disminución similar de la concentración de  $\text{Ca(OH)}_2$  en los sistemas evaluados, con un descenso drástico en la primera hora de reacción y manteniéndose relativamente constante a partir de la segunda hora hasta las ocho horas de reacción. Este descenso está asociado a la adsorción de los iones calcio en la superficie del metacaolín, lo cual ocurre en los primeros minutos de reacción, posteriormente la velocidad de reacción queda determinada por la difusión de  $\text{Ca}^{2+}$  dentro de las partículas de la puzolana (Crespo, 2005).

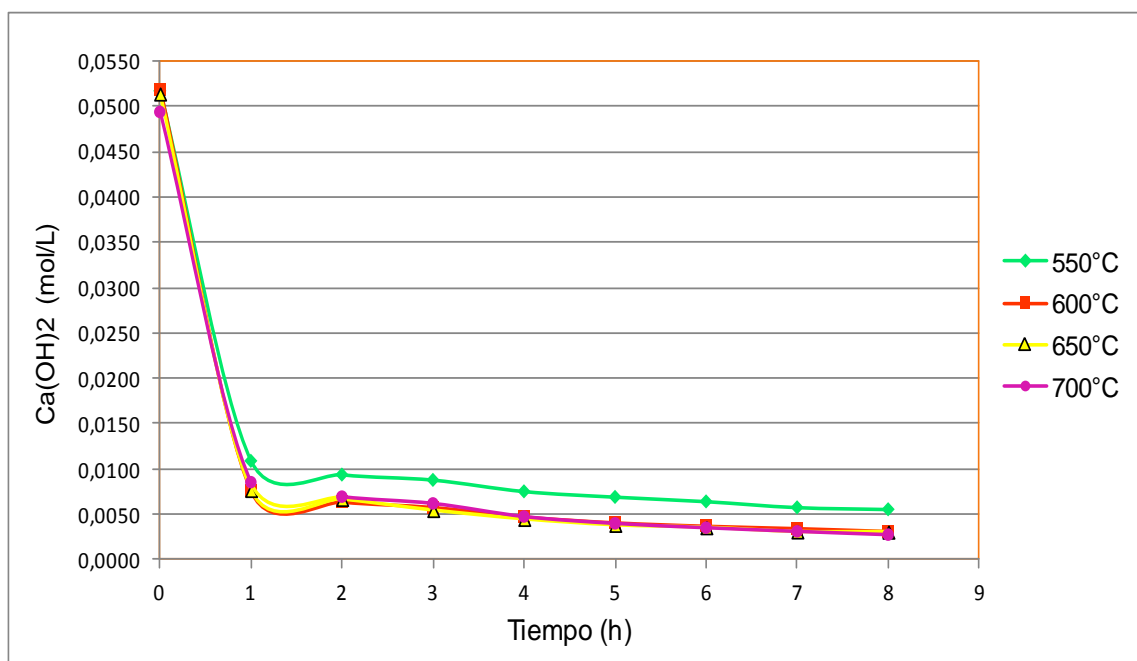


Figura 28. Concentración de  $\text{Ca(OH)}_2$  de la suspensión cal-metacaolín (sin tamizar) a diferentes tiempos y para diferentes temperaturas de calcinación

En la figura 28 puede observarse que el metacaolín sin tamizar obtenido a 550°C presenta un menor consumo de  $\text{Ca(OH)}_2$  a partir de la segunda hora de reacción en

comparación con el metacaolín obtenido a 600, 650 y 700°C. Esto es atribuido al menor contenido de caolinita y que a una temperatura de calcinación de 550°C no se ha logrado transformar completamente el caolín en metacaolín (ver espectros IR), por lo que el grado de reacción con el  $\text{Ca(OH)}_2$  disminuye. En cambio, el metacaolín tamizado (fig. 29) presenta un consumo similar de  $\text{Ca(OH)}_2$  en todo el rango de temperaturas evaluadas, ya que la concentración de metacaolinita es mayor. También puede notarse que el metacaolín tamizado presenta un mayor consumo de  $\text{Ca(OH)}_2$  en todo el rango de temperaturas, y durante las 8 horas, comparado con el metacaolín sin tamizar. Es importante destacar que el cuarzo es una fase mineral estable a las temperaturas evaluadas y muy poco reactivo en presencia de  $\text{Ca(OH)}_2$  (Crespo, 2005; Kakali *et al.*, 2001).

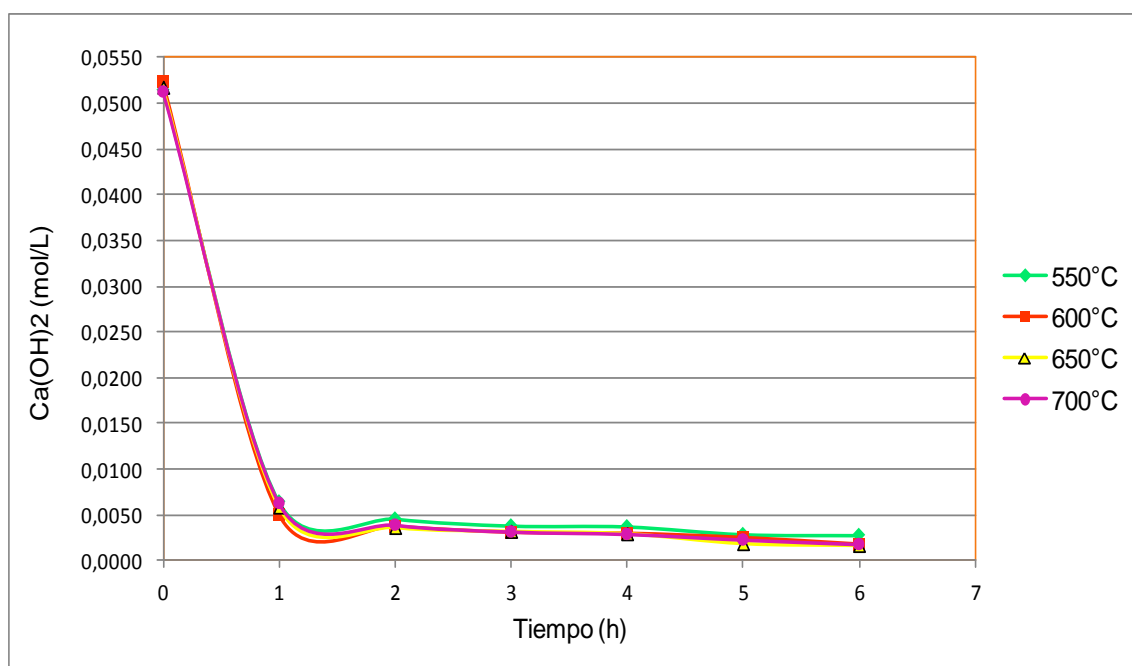


Figura 29. Concentración de  $\text{Ca(OH)}_2$  de la solución cal-metacaolín (<325 mallas) a diferentes edades y para diferentes temperaturas de calcinación

Diversos autores indican que el grado de reacción entre una puzolana y el  $\text{Ca(OH)}_2$  está influenciado por la granulometría, pureza del material y temperatura de activación, pero en puzolanas con diversa composición mineralógica la relación no es muy evidente. Sin embargo en esta investigación pudo observarse que la

temperatura de activación y la concentración de metacaolín efectivamente son factores determinantes en la reacción puzolánica metacaolín-  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Los resultados obtenidos a través del análisis termogravimétrico, infrarrojo y químico indican que el caolín sin tamizar y el caolín tamizado pueden ser calcinados entre 600 y 700°C para obtener un material amorfo reactivo denominado metacaolín y que presentarán un comportamiento puzolánico similar indiferentemente de la pureza y temperatura de calcinación. Por lo cual en esta investigación se decidió calcinar el caolín a 600°C ya que representa la temperatura de menor consumo energético.

#### 4.5. Aplicación del caolín de Tierra Blanca como puzolana en la industria petrolera: desarrollo de sistemas cementantes alternativos

A continuación se presentan los resultados obtenidos a partir del estudio reológico y propiedades mecánicas de sistemas cementantes elaborados con cemento petrolero sustituido parcialmente con metacaolín tamizado y metacaolín sin tamizar.

##### 4.5.1. Evaluación reológica de sistemas cementantes: cemento petrolero Clase G – metacaolín- agua

Los parámetros reológicos obtenidos, de acuerdo al modelo de Plástico de Bingham y Ley de Potencia, para las lechadas<sup>1</sup> de cemento formuladas con diferentes porcentajes de metacaolín, considerando la sustitución parcial del cemento y temperatura de acondicionamiento igual a 26 y 65,50°C se presentan en el apéndice E. Al evaluar las propiedades reológicas de las lechadas a temperatura ambiente y al incrementar la temperatura y el porcentaje de sustitución del cemento por metacaolín se aprecia que las lechadas cementantes tienden a comportarse como fluidos cuyo modelo se aproxima a la Ley de Potencia.

---

<sup>1</sup> Término utilizado en la industria petrolera para cualquier sistema cementante a base de agua, cemento petrolero y cualquier otro material.

De acuerdo a los valores del coeficiente de determinación,  $r^2$ , determinado a partir de relaciones entre la tasa de corte y el esfuerzo de corte de los sistemas evaluados fue observado que las lechadas cementantes se ajustan al modelo de la Ley de Potencia, representado por parámetros empíricos  $k$  y  $n$ : índice de consistencia e índice de comportamiento del fluido, respectivamente. Cuando el valor de  $n$  es menor de 1 el fluido tiende a fluir más fácilmente al aumentar la velocidad de deformación (fluido pseudoplástico), por el contrario cuando  $n > 1$  la resistencia a fluir aumenta con el incremento de la velocidad de corte. Así, los diseños evaluados presentan un comportamiento pseudoplástico si se compara los valores de  $r^2$  y  $n$ .

Sin embargo, aún cuando se determinó que los sistemas evaluados se ajustaban al modelo reológico de la Ley de Potencia este no refleja el comportamiento real de las lechadas del cemento, ya que este modelo presenta limitaciones al considerar que los fluidos no presentan un punto cedente inicial. Es por ello que los parámetros viscosidad y punto cedente obtenidos en el modelo de Plástico de Bingham fueron considerados como medidas de referencia para su uso en campo, dado que este modelo si considera el esfuerzo mínimo para movilizar el fluido (punto cedente).

La viscosidad plástica y el punto cedente son dos parámetros importantes en la preparación de lechadas de cemento, debido a que permiten conocer a que tasa de velocidad pudiese ser inyectada cierto volumen de lechada durante las operaciones de cementación de pozos petroleros.

La figura a continuación (fig. 30) muestra la viscosidad plástica obtenida para los sistemas cementantes elaborados con 0, 5, 10, 12 y 15% de metacaolín sin tamizar (C-MC-A) y con 0, 5, 10, 12 y 15% metacaolín tamizado (C-MCT-A) a las temperaturas mencionadas

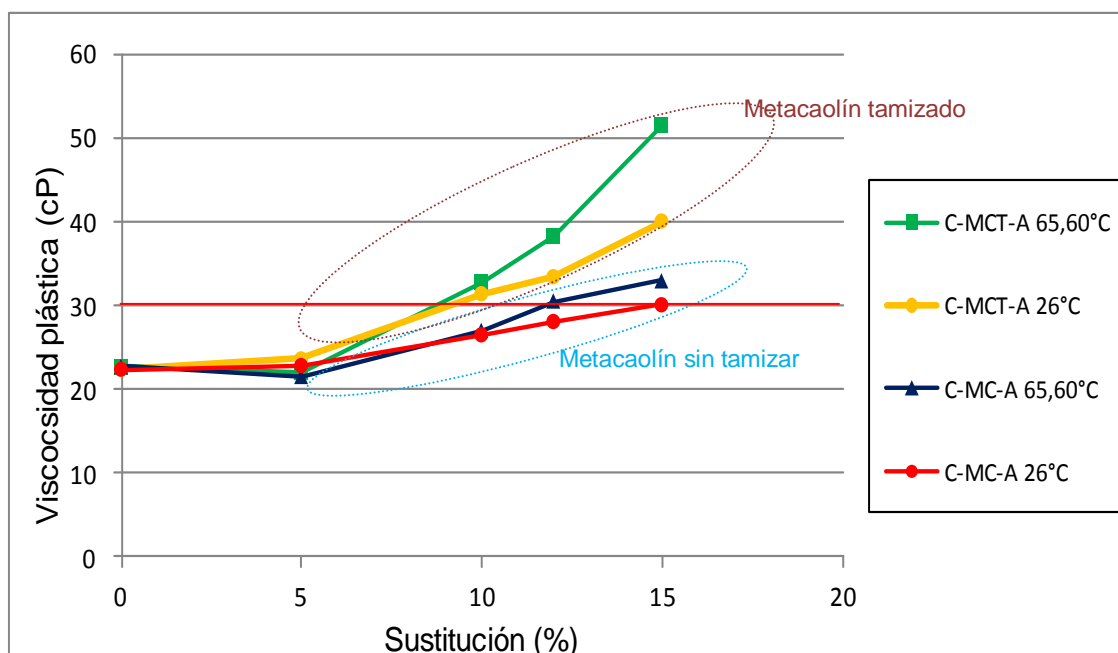


Figura 30. Viscosidad plástica para los sistemas C-MC-A: cemento-metacaolín-agua y C-MCT-A: cemento-metacaolín tamizado-agua

En la figura 30 puede observarse un comportamiento ascendente en la **viscosidad plástica** de los sistemas evaluados a medida que se incrementa el porcentaje de sustitución de metacaolín. También puede observarse una mayor viscosidad en los sistemas cementantes elaborados con metacaolín tamizado (C-MCT-A) (elipse marrón) con respecto a los sistemas elaborados con metacaolín sin tamizar (C-MC-A) (elipse azul), así como un aumento de la viscosidad con la temperatura para las lechadas con la misma formulación pero diferente temperatura de evaluación (26 y 66°C), siendo más notable para las lechadas formuladas con metacaolín tamizado. El aumento de viscosidad con la temperatura es más apreciado a partir de un 10% de sustitución en los casos mencionados.

Desde el punto de vista químico el incremento de la temperatura acelera la reacción de hidratación del cemento que conlleva a la formación de geles de silicatos y aluminatos de calcio insolubles, así como a la producción de  $\text{Ca(OH)}_2$ , además la presencia de metacaolín produce la reacción metacaolín- $\text{Ca(OH)}_2$  (reacción puzolánica) generando geles similares a los producidos en la reacción de hidratación

del cemento. Por lo cual los sistemas cementantes se enriquecen en un mayor número de geles que conllevan al espesamiento de los mismos y al aumento de la viscosidad.

También se aprecia el efecto que tiene el tamaño de partícula sobre el índice de consistencia de los sistemas cementantes. Así los sistemas cementantes elaborados con metacaolín tamizado (<44 $\mu$ m) presentan un menor tamaño de partícula y una mayor área superficial (28,62 m<sup>2</sup>/g), los cuales pudieran promover la reacción puzolánica y generar geles mucho más rápido, comparado con los sistemas formulados con metacaolín sin tamizar (área superficial 20,74 m<sup>2</sup>/g), sistemas que además presentan menor concentración de metacaolinita y mayor concentración de cuarzo, el cual es muy poco reactivo.

Al considerar que en el momento de la evaluación de los sistemas en estudio la hidratación del cemento y reacción puzolánica están en estado incipiente y que no debería ser un factor principal para la disminución de la viscosidad, al cambiar el sistema y mantener la temperatura, se debe destacar que el metacaolín tamizado presenta mayor concentración de partículas de menor tamaño que el metacaolín sin tamizar, lo cual conlleva al espesamiento de la mezcla de los sistemas cementantes formulados con metacaolín tamizado, ya que hay un mayor número de partículas de menor tamaño por mm<sup>3</sup> de agua.

Por otra parte, además de la viscosidad, el punto cedente es otro de los parámetros fundamentales que permite conocer el comportamiento del fluido ante cambios de temperatura. El **punto cedente** es el valor mínimo necesario para generar un esfuerzo capaz de hacer fluir a un fluido, por lo que está relacionado directamente con la compatibilidad química o mezclabilidad de las fases inorgánicas que conforman el sistema cementante, las reacciones involucradas y la formación de nuevos compuestos insolubles, así como de la densidad de partículas por área del líquido utilizado para mezclar.

La figura 31 muestra los resultados del punto cedente obtenido para los sistemas cementantes elaborados con 0, 5, 10, 12 y 15% de metacaolín sin tamizar (C-MC-A) y con 0, 5, 10, 12 y 15% metacaolín tamizado (C-MCT-A) a 26°C y 65,60°C.

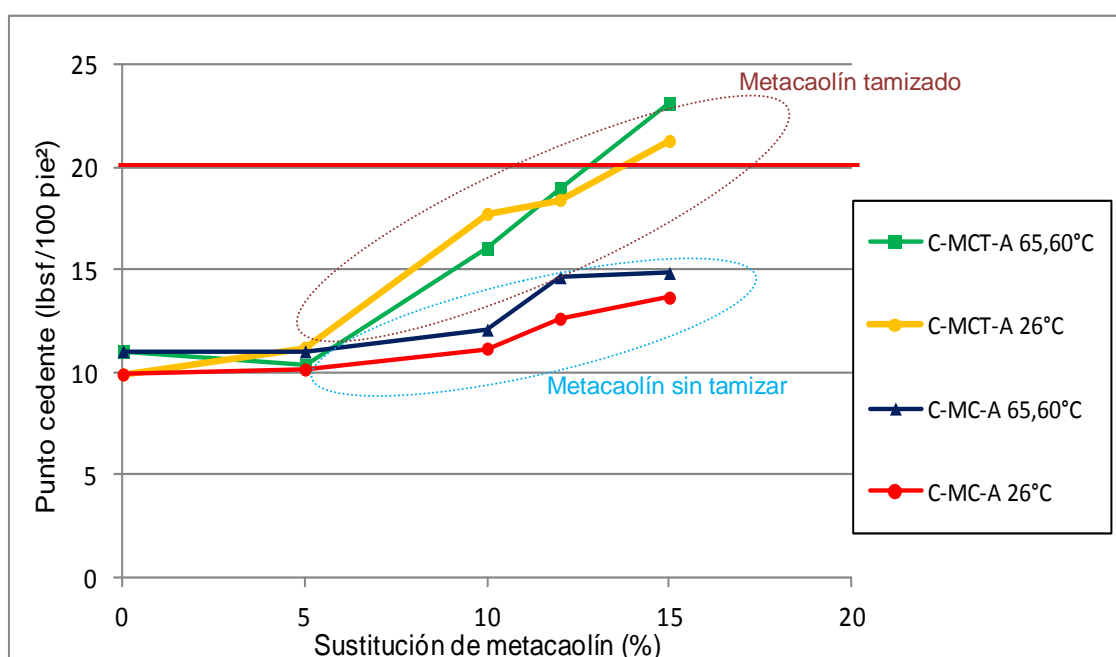


Figura 31. Punto cedente para los sistemas C-MC-A: cemento-metacaolín-agua y C-MCT-A: cemento-metacaolín tamizado-agua

La figura 31 muestra un comportamiento ascendente del punto cedente en los sistemas evaluados a medida que se incrementa el porcentaje de sustitución de metacaolín, así como mayores valores de punto cedente para los sistemas elaborados con metacaolín tamizado (C-MCT-A) con respecto a los sistemas formulados con metacaolín sin tamizar (C-MC-A). Al igual que para la viscosidad, el punto cedente incrementa a una mayor temperatura (66°C) de los sistemas cementantes evaluados.

Desde el punto de vista de aplicación en campo, una lechada de cemento con un valor de punto cedente de 20 lbf/100 pies<sup>2</sup> presenta el valor de esfuerzo máximo para ser utilizado en un pozo petrolero, ya que por encima de este número se ve afectada la movilidad del fluido a través de las tuberías de cementación. Por lo cual

para los sistemas cementantes C-MCT-A alcanza este valor para un límite de sustitución de metacaolín del 12%, mientras que los sistemas cementantes C-MC-A pueden ser formulados hasta con un 15% de sustitución de cemento.

En resumen, de acuerdo con las figuras 30 y 31 el porcentaje de sustitución óptimo de cemento por metacaolín para un sistema de referencia sin aditivos debe presentar una viscosidad plástica alrededor de 30 cP y un punto cedente menor de 20 lbf/100 pie<sup>2</sup>. Sin embargo, es importante indicar que estos sistemas deben ser evaluados a través de otros ensayos que midan el efecto sobre la porosidad, pérdida de filtrado, fluido libre, durabilidad química y física, y dependiendo de los resultados pueden incluirse aditivos que permitan mejorar el desempeño del material bajo condiciones de pozos.

#### 4.5.2. Evaluación de resistencia a la compresión de cubos de cemento petrolero Clase G. sustituidos con metacaolín

Generalmente el cemento debe tener suficiente resistencia para soportar y asegurar el revestidor del hoyo, lograr un aislamiento zonal, prevenir la comunicación de los fluidos hacia el revestidor y soportar los esfuerzos durante las operaciones de perforación y cañoneo. Se necesita muy poca resistencia para soportar la tubería, un valor mínimo de resistencia a la compresión de 10,69 MPa es suficiente para soportar y asegurar el revestimiento en el hoyo; sin embargo esto no limita la necesidad de proponer diseños de mayor resistencia que cubran el tiempo de vida del pozo.

A continuación se presenta el gráfico de barras (fig. 32) correspondiente a la evaluación de resistencia a la compresión para los diferentes porcentajes de sustitución de cemento por metacaolín en los sistemas cementantes estudiados; C-MC-A y C-MCT-A, bajo condiciones críticas de 138°C y 20,68 MPa por 24 horas.



La resistencia a la compresión es una medida física que depende principalmente de los productos de reacción entre el cemento y el agua y, en el presente estudio, de la reacción  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - metacaolín. Pero también depende, y en gran medida de la homogeneidad de las partículas presentes en la composición del sistema cementante, ya que cualquier poro vacío o ruta de permeabilidad es un punto débil para el cubo de cemento a la hora de aplicar tensión.

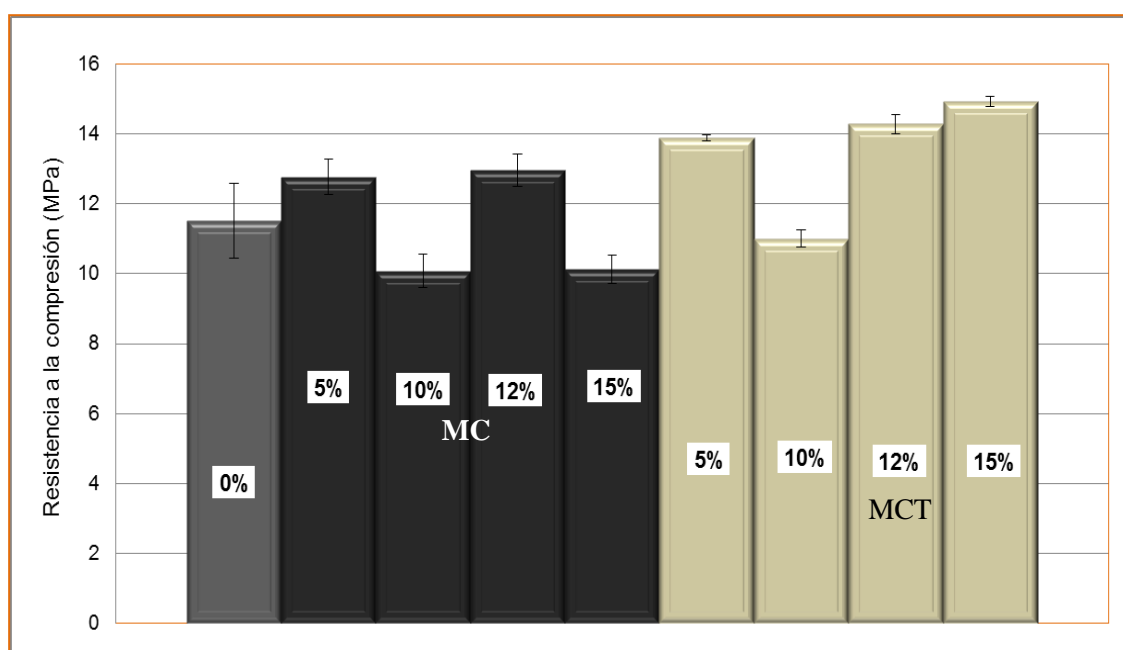


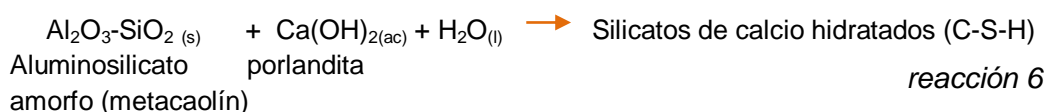
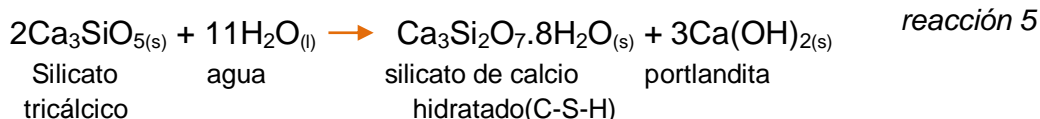
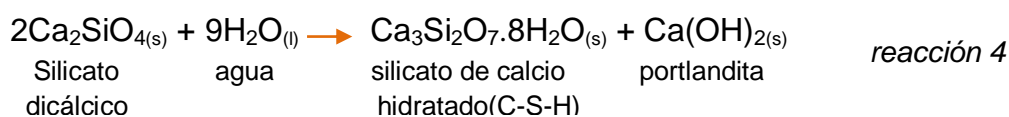
Figura 32. Resistencia a la compresión de los sistemas cementantes evaluados; ( $\pm s$ ) desviación estándar; MC: sistemas cemento-metacaolín sin tamizar-agua; MCT: sistemas cemento-metacaolín tamizado-agua

En el gráfico de barras puede observarse, en general, un aumento de la resistencia a la compresión para los sistemas cementantes sustituidos con metacaolín tamizado (MCT) con respecto a los elaborados con metacaolín sin tamizar (MC) en condiciones críticas ( $138^{\circ}\text{C}$  y  $21\text{ MPa}$ ).

Los valores de resistencia a la compresión para el sistema MC; cemento - metacaolín sin tamizar-agua, incluyendo el blanco, presentan el siguiente orden  $12\% > 5\% > 0\% > 15\% > 10\%$ . No se observa una tendencia de disminución o aumento de resistencia al aumentar el porcentaje de sustitución de cemento por metacaolín.

Los valores de resistencia más altos se encuentran al considerar un 5% y 12% de sustitución y los valores más bajos a 10% y 15% de sustitución. En contraste, los valores de resistencia a la compresión para el sistema MCT presentan el siguiente orden 15%>12%>5%>0%>10%. Existe una tendencia a aumentar el valor de resistencia con el incremento del porcentaje de sustitución de metacaolín, con un valor anómalo o no correspondiente con el resto de la serie a 10% de sustitución. Sin embargo, en general no se observa una tendencia dentro de cada sistema evaluado.

El desarrollo de resistencia a la compresión de las lechadas formuladas con metacaolín, al igual que la reología, es dependiente de la reacción de hidratación del cemento y de la reacción metacaolín-Ca(OH)<sub>2</sub>, que conlleva a la formación de geles C-S-H (aluminatos y silicatos de calcio hidratados) el cual es la fase del cemento que contribuye al desarrollo de compresión del sistema cementante endurecido (reacción 4 y 5). Es por ello que se infiere que al aumentar el contenido de metacaolín existe una mayor formación de geles en el sistema y por ende se obtiene mayor resistencia a la compresión en los sistemas MCT. Hipótesis que se corrobora al observar los resultados de los sistemas elaborados con metacaolín sin tamizar (MC) donde se obtuvo los menores valores de resistencia con respecto a los sistemas elaborados con metacaolín tamizado. El sistema MCT presenta una mayor concentración de metacaolinita, fase reactiva con el Ca(OH)<sub>2</sub>. El mecanismo de reacción que describe los sistemas evaluados se presenta en las siguientes reacciones



Es importante destacar que los sistemas fueron evaluados para 24 horas, por lo que debe considerarse la comparación de la evolución de las propiedades mecánicas a tiempo entre 6 y 8 horas y 72 horas que puedan compararse con las necesidades requeridas en campo a tales tiempos.

De acuerdo a los parámetros reológicos evaluados la lechada de cemento formulada con metacaolín tamizado presenta un límite para la sustitución de cemento por metacaolín del 12%, mientras que las lechadas cementantes formuladas con metacaolín sin tamizar pueden ser utilizadas hasta un 15% de sustitución. Por otra parte, la resistencia a la compresión indica que las lechadas formuladas con MCT pueden ser utilizadas hasta 15% de sustitución de metacaolín (incremento de la resistencia para MCT de 29%). Sin embargo, debe existir un compromiso entre la reología del sistema y las propiedades mecánicas finales del mismo. Por lo cual los valores reológicos para las lechadas formuladas pueden ajustarse a nuevos diseños donde se considere la adición de dispersantes u otros aditivos de manera que mejore la fluidez del material.

Para los sistemas cementantes elaborados con metacaolín tamizado, bajo las condiciones estudiadas, el máximo valor de resistencia a la compresión obtenido fue el diseño con un 15% de sustitución donde fue observado un aumento del 29% con respecto al blanco. Este resultado concuerda con el trabajo realizado por Silva *et al.* (2002) donde reportan un incremento en la resistencia a la compresión a partir de un 20% de sustitución de cemento por metacaolín en sistemas evaluados a 52°C y 35,71MPa en un analizador ultrasónico.

Finalmente, esta investigación representa el primer estudio geoquímico de la arcilla caolinítica del sector Tierra Blanca, estado Bolívar. Además de presentar la caracterización de la arcillas, la evaluación preliminar en sistemas cementantes para pozos petroleros aporta información clave para la toma de decisiones en la implementación de estrategias de diseño de lechadas de cemento alternativas, basado en la utilización de materia prima nacional.

## **5. CONCLUSIONES**

Caracterización física, química, mineralógica y morfológica del caolín de Tierra Blanca:

- ✓ La capa de caolín muestreada en el margen izquierdo del río Parguaza presenta una distribución de partículas bimodal; representada por la fracción arena fina-limo grueso y la fracción arcilla media-limo fino, con un incremento en el porcentaje en volumen de partículas tamaño arcilla hacia el sur.
- ✓ Los mayores valores de superficie específica se presentan en las muestras con mayor volumen de la fracción arcillosa localizadas al sur de la zona de muestreo, aguas arriba del río Parguaza.
- ✓ La capa de caolín muestreada en el margen izquierdo del río Parguaza está constituida mayoritariamente por  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y cantidades menores de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  y  $\text{Na}_2\text{O}$  evidenciado en la composición mineralógica conformada principalmente por caolinita, cuarzo y cantidades menores de minerales pesados como ilmenita, magnetita y circón.
- ✓ Los altos valores de superficie específica para la fracción menor de  $44\mu\text{m}$  del caolín ( $20\text{-}40\text{ m}^2/\text{g}$ ), así como el bajo desarrollo de simetría hexagonal de la caolinita observada por microscopía electrónica de barrido, y la baja definición de bandas específicas en infrarrojo para el mineral conllevan a inferir que la caolinita presenta cierto grado de desorden en su estructura mineral.
- ✓ Las características físicas de alta esfericidad y angulosidad de los granos de minerales identificados, así como la presencia de estratificación cruzada y laminaciones en el caolín indican un origen sedimentario para el depósito.
- ✓ La presencia de cuarzo, ilmenita, magnetita y circón sugiere que la fuente litológica de la que derivaron los sedimentos caoliníticos que le dieron origen

a la acumulación al caolín es félsica, y de acuerdo a la geología del área se infiere que la litología corresponde al granito del Parguaza.

Activación térmica del caolín:

- ✓ Mediante los análisis termogravimétrico y por infrarrojo se determinó que el caolín sin tamizar y el caolín tamizado pueden ser calcinados entre 600 y 700°C para obtener el metacaolín. Por su parte, el análisis por conductividad indicó que el metacaolín presentará una reactividad frente al  $\text{Ca(OH)}_2$  similar indiferentemente de la pureza y temperatura de calcinación. Por lo cual en esta investigación se decidió calcinar el caolín a 600°C ya que representa la temperatura de menor consumo energético.

Evaluación del efecto del metacaolín en los sistemas cementantes elaborados, mediante métodos reológicos y mecánicos:

- ✓ El metacaolín tamizado presenta mayor concentración de partículas de menor tamaño que el metacaolín sin tamizar, lo cual conlleva al espesamiento de la mezcla y por ende aumento de la viscosidad de los sistemas cementantes formulados con metacaolín tamizado, ya que existe un mayor número de partículas de menor tamaño por  $\text{mm}^3$  de agua.
- ✓ Los sistemas cementantes formulados con metacaolín presentaron un aumento de viscosidad y punto cedente con el incremento de la temperatura, siendo más significativos los cambios en los sistemas formulados con metacaolín tamizado.
- ✓ El porcentaje de sustitución óptimo de cemento por metacaolín, de acuerdo a las propiedades reológicas viscosidad plástica y punto cedente, indican que los sistemas cementantes elaborados con metacaolín tamizado y sin ningún otro aditivo adicional presenta un valor límite de sustitución del cemento por metacaolín del 12%, mientras que los sistemas cementantes elaborados con

metacaolín sin tamizar pueden ser formulados hasta con un 15% de sustitución del cemento, a temperaturas de 26°C y 66°C y presión atmosférica ambiental.

- ✓ Existe un aumento de la resistencia a la compresión para los sistemas cementantes formulados con metacaolín tamizado con respecto a los elaborados con metacaolín sin tamizar y cemento de referencia, bajo condiciones críticas de temperatura y presión (138°C y 21 MPa).

## **6. RECOMENDACIONES**

- ✓ Realizar un estudio detallado de la sección de caolín que aflora en el margen izquierdo del río Parguaza que permita identificar ciclos de sedimentación y origen de los diferentes niveles de caolín presentes.
- ✓ Llevar a cabo un estudio de elementos químicos de la serie de Tierras Raras y minerales pesados en el caolín, que incluya las distintas fracciones donde estos se acumulan; entre ellos incluye la separación de los minerales pesados en las distintas fracciones granulométricas, para utilizarlos como indicadores de proveniencia.
- ✓ Realizar estudios que complementen la utilidad del metacaolín como sustituto parcial del cemento para pozos petroleros considerando diferentes temperaturas y presiones de pozo; evaluación de propiedades mecánicas: tensión, flexión, resistencia a la compresión ultrasónica. Así como estudios de durabilidad química y física de los sistemas diseñados con metacaolín en presencia de gases agrios o aguas de formación.
- ✓ Evaluar a través de técnicas complementarias, por ejemplo Microscopía Electrónica de Barrido la influencia de la granulometría y pureza del caolín así como los cambios de fases existentes en sistemas diseñados con cemento y metacaolín al someterlo a cambios de temperatura
- ✓ Iniciar los estudios sobre el mecanismo de hidratación de sistemas diseñados con diferentes clases de cemento y material puzolánico.

## 7. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

Acuña L., y Figueredo M. (2006) Tratamiento térmico del caolín y su influencia en las propiedades físicas y mecánicas de los hormigones. *6<sup>to</sup> congreso binacional conjunto de la Sociedad Chilena de Metalurgia y Materiales/ y la Asociación Argentina de Materiales (CONAMET/SAM)*, 1-8.

American Petroleum Institute (2002) API Specification for cements and materials for well cementing. API Spec. 10A, 23<sup>a</sup> edition. American Petroleum Institute. Washington, EEUU. 3-36.

ASTM Standard C219, 1948 (2007), Standard Terminology Relating to Hydraulic Cement, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2007, DOI: 10.1520/C0219-07A.

ASTM Standard C618, Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete, DOI: 10.1520/C0618-12.

ASTM Standard D 4959-00, 1994 (2000), Standard Test Method for Determination of Water (Moisture) Content of Soil By Direct Heating, ASTM International, West Conshohocken, PA 19428-2959, DOI:10.1520/D4959-07.

Bastos V., García J., Salazar A., Delgado B. (2011) Utilización de un material puzolánico nacional en la formulación de lechadas cementantes resistentes a altas temperaturas. Informe interno PDVSA-INTEVEP. 1-9.

Becker E. (2000) Cemento Pórtland. Características y recomendaciones de uso. Publicación de LOMA NEGRA C.I.A.S.A [Revista en línea]. Disponible <<http://www.construirnoa.com.ar/images/uploads/cah-cemento-alto-horno.pdf>> [Consulta, noviembre. 2011]

Bensoain E. (1985) *Mineralogía de Arcillas de Suelos*. San José. Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura. 1205 p.

Bich CH., Ambroise J., Péra J. (2009) Influence of degree of dehydroxylation on the pozzolanic activity of metacaolin. *Applied Clay Science* **44**, 194–200.

Bolívar R., Campos M., Ramírez C. (2008) Efectos de gases agrios sobre cementos petroleros. *INTERCIENCIA* **33**:9, 673-679.



Cara S., Carcangiu G., Massidda L., Meloni P., Sanna U., Tamanini M. (2006) Assessment of pozzolanic potential in lime–water systems of raw and calcined kaolinic clays from the Donnigazza Mine (Sardinia–Italy). *Applied Clay Science* **33**, 66–72.

Casanova, E. (2005) *Introducción a la ciencia del suelo*. Universidad Central de Venezuela. Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico. Caracas. 482 p.

Clausell J. (2001) Análisis microestructural de caolinitas y génesis de caolínes en el Macizo Ibérico. *Cuadernos Laboratorio. Xeológico de Laxe* **26**, 11-99.

Crespo E. (2005) Relación entre las propiedades geotécnicas y los componentes puzolánicos de los sedimentos pampeanos. *Tesis de Doctorado*. Universidad Nacional de Córdoba. Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. 373 p.

Day R. (1990) *Pozzolans for use in low-cost housing*. A State of the Art Report prepared for the International Development Research Centre Ottawa, Canadá. 164 p.

Duda W. (2003) *Cemento: manual tecnológico*. Editorial Reverte. España. 332 p.

Fernández-Jiménez A., Palomo A., Sobrados I., Sanz J. (2006) The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes. *Microporous and Mesoporous Materials* **91**, 111–119.

Giral-Kacmarcik S., Savin S., Nahon D., Girard J.P., Lucas Y., Abel L. (1998) Oxygen isotope geochemistry of kaolinite in laterite-forming processes, Manaus, Amazonas, Brazil. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **62**:11. 1865-1879.

González De Juana, C., Picard, X., Iturralde, J.M. (1980) *Geología de Venezuela y de sus cuencas petrolíferas*. Ediciones Foninves. Caracas. 1031 p.

Gomez J. (1998) *Materiales para la ingeniería civil*. Publicaciones ingeniería Universidad Nacional. ISSN: O. Colombia. 265 p.

Gutiérrez R., Delvasto S., Talero M. (2000) Una nueva puzolana para materiales cementicios de elevadas prestaciones. *Materiales de Construcción* **50**: 262. 5-13.

He C., Makovicky E., Osbæck E. (2000) Thermal stability and pozzolanic activity of raw and calcined mixed-layer mica-smectite. *Applied Clay Science* **17**, 141-161.

Hewlett, P. (1998) *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. Fourth edition, Glasgow. 802 p.

Kakali G., Perraki T., Tsvilis S., Badogiannis E. (2001) Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity. *Applied Clay Science* **20**, 73–80.

Kippax A., Rawle P. (2009) Setting New Standards for Laser Diffraction Particle Size Analysis. Technical Article from International Scientific Communications, Inc. 3 p.

Klein, C. y Hurlbut, C. (2006) *Manual de mineralogía basado en la obra de J.D. Dana*. Cuarta edición, Editorial Reverte. Barcelona. España. 679 p.

Lima P., Dal Molin D. (2005) Viability of using calcined clays, from industrial by-products, as pozzolans of high reactivity. *Cement and Concrete Research* **35**. 1993-1998.

Macht F., Eusterhues K., Pronk G.J. & Totsche K.U. (2011) Specific surface area of clay minerals: Comparison between atomic force microscopy measurements and bulk-gas (N<sub>2</sub>) and -liquid (EGME) adsorption methods. *Applied Clay Science* **53**, 20-26.

Madejova J. (2011) FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrational Spectroscopy* **31**:1–10.

Madejova J., Komadel P. (2001) Baseline studies of the clay minerals society source clays: Infrared methods. *Clays and clay minerals* **49**:5. 410–432.

Madruga, F. (1991) Rocas opalinas del oeste de España. Aplicaciones con materiales de construcción y evaluación de su puzolanicidad por técnicas conductimétricas: *Junta de Castilla y León. Consejería de Fomento. Ed. Ambito*. Valladolid. 94 p.

Mehta P., Monteiro P. (2006) *Concrete: microstructure, properties and materials*. Tercera edición. Mc Graw Hill. 659 p.

Mejía R., Del Vasto S., y Talero R. (2000) Una nueva puzolana para materiales cementicios de elevadas prestaciones. *Materiales de construcción* **50**: 260, 5-13.

Mejía R., Torres A., y Guerrero C. (2004) Análisis del proceso térmico de producción de una puzolana. *Materiales de Construcción* **54**: 274, 65-72.

Meunier A. (2005) *Clays*. Springer Berlin Heidelberg. New York. 433 p.

MIBAM (2009) Caolín Venezolano el mejor del mundo. En: Paréntesis. Análisis y reflexiones sectoriales. Tercera edición. [Documento pdf en línea]. Disponible en: <<http://www.mibam.gob.ve/portal>> [Consulta, noviembre. 2011]

Millot G. (1970) *Geology of clays*. Chapman & Hall, London. 429 p.

Mitrovic A., Jevtic D., y Milicic Lj. (2011) Metakaolin - Reactive pozzolana from Serbian clays. *XII Internacional congress of the chemistry of cement*. 128 p.

Murray, H. (2007) *Applied clay mineralogy: occurrences, processing and applications of kaolins, bentonites, palygorskite-sepiolite, and common clays*, Elsevier. 180 p.

Nelson E., Michaux M. (2006) *Well cementing*. Schlumberger, Second edition. 771 p.

Newman A. (1987) *Chemistry of clays and clay minerals*. Longman Scientific & Technical. Inglaterra. 480 p.

Payá, J., Borrachero, M.V., Monzó, J., Peris-Mora, E. y Amahjour, F. (2001) Enhanced conductivity measurement techniques for evaluation of fly ash pozzolanic activity. *Cement and Concrete Research* **31**. 41-49.

PDVSA-INTEVEP (1995) Manual de procedimientos ISO para materiales y pruebas de cementación para pozos petroleros. Departamento de producción, sección de perforación y rehabilitación de pozos. Edición 1. 100 p.

Pierre, D. (1978) *Atlas photographique des minéraux d` alluvions. Mémoire du Bureau de recherches géologiques et minières*. **95**. 203 p.

Plançon A., Giese R. and Snyder R. (1988) The hinckley index for kaolinites. *Clay Minerals* **23**. 249-260.

Poon C., Lam L., Kou C., Wong Y., Wong R. (2001) Rate of pozzolanic reaction of metakaolin in high-performance cement pastes. *Cement and Concrete Research* **31**, 1301-1306.

Portland Cement Association (2002) *Cementos Portland, cementos adicionados y otros cementos hidraulicos, diseño y control de mezclas de concreto*. Portland cement association. Illinois, USA. Capitulo 2. 25-77.

Restrepo J., Restrepo O., Tobón I. (2006) Efectos de la adición de metacaolín en el cemento Portland. *Dyna* **73**: 150, 131-141.

Reyes, L., Rodríguez, R. (2011) Caracterización geológica y geoquímica de uno de los posibles depósitos de caolín, para determinar su calidad como mineral industrial, ubicado en el sector Tierra Blanca, Municipio General Manuel Cedeño, estado Bolívar. *Tesis especial de grado*. Universidad de Oriente. Escuela de Ciencias de la Tierra. Departamento de Geología. 186 p.

Sabir B., Wild S., Bai J. (2001) Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review. *Cement & concrete composities* **23**. 441-454.

Saikia B., Parthasarathy G. (2010) Fourier Transform infrared spectroscopic characterization of kaolinite from Assam and Meghalaya, Northeastern India. *Journal of Modern Physics* **1**: 4, 206-210.

Salamanca R. (2000) *Los cementos adicionados*. Ciencia e Ingeniería Neogranadina ISSN: 0124-8170 ed: Prueba. 9. 77 – 83 pp.

Samet B., Mnif T., Chaabouni M. (2007) Use of a kaolinitic clay as a pozzolanic material for cements: Formulation of blended cement. *Cement & Concrete Composites* **29**. 741–749.

Shahriar A. 2011. Investigation on rheology of oil well cement slurries. Tesis de doctorado. Cánada. 274 pág. [Documento pdf en línea]. Disponible en < [ir.lib.uwo.ca/cgi/viewcontent.cgi?article=1231&context=etd](http://ir.lib.uwo.ca/cgi/viewcontent.cgi?article=1231&context=etd) > [Consulta, Enero. 2011]

Siddique R., e Iqbal M. (2011) *Supplementary Cementing Materials*. Springer. 283 p.

Silva, F., Oliveira, M., Thaumaturgo, C. (2002) Oil-well alkali-activated pozzolanic cements. Vietnam 3rd conference on Non-conventional Materials and Technologies. [Documento pdf en línea]. Disponible en < [www.geopolymer.com.br/PDF/24.pdf](http://www.geopolymer.com.br/PDF/24.pdf) > [Consulta, Noviembre. 2011]

Smith D. (1990) *Cementing*, Monograph. Society of Petroleum Engineers Inc. ISBN 1-55568-006 **4**. 254 p.

Suyan K. (2006) Novel cement composition for completion of thermal recovery (ISC) wellbores. *SPE/IADC* 101848. 1-6.

Tashiro, C., Ikeda, K. y Inoue, Y. (1994). Evaluation of pozzolanic activity by the electric resistance measurement method, *Cement and Concrete Research* **24**: 6, 1133-1139.

The clay minerals society. [Página web en línea]. Disponible en <<http://www.minersoc.org/pages/gallery/claypix/index.html>> [Consulta, Diciembre 2010]

Torres J., Gutiérrez R., Castelló R., Vizcayno C. (2011) Análisis comparativo de caolines de diferentes fuentes para la producción de metacaolín. *Latina Americanana* **31**:1, 35-43.

Torres J., y Mejía R. (2007) Influencia de la composición mineralógica de los caolines sobre el desempeño de morteros adicionados con MC. *Dyna* **74**:153, 61-67.

Weatherford (1986) *Cementing program: primary cementing engineering*. Handbook. 52 p.

## 7. APÉNDICES

**Apéndice A.** Imágenes de la vegetación y rocas aflorantes en la zona de Tierra Blanca y ubicación geográfica y características de las muestras analizadas

**Figura 33.** Vegetación de gramíneas y arbórea del Sector Tierra Blanca



**Figura 34.** Cuerpos de rocas observados en el Sector de Tierra Blanca



**Tabla 9.** Coordenadas de los puntos de muestreo en el Sector de Tierra Blanca

Muestra	Coordenada	Características del caolín
TBM-1	N 684859 E 710899	Aproximadamente 2 metros de espesor (desde el nivel del río) de caolín muy compacto de tonalidades grises por debajo de una capa roja a marrón de textura arenosa muy compacta. La continuidad de la capa de arcilla desaparece al NE del punto de muestreo, aflorando solamente una capa de material roja.
TBM-2	N 684770 E 710881	Aproximadamente 2 metros de espesor de caolín muy compacto de tonalidades grises y rojizas. En este punto la capa rojiza adquiere un color grisáceo, y por encima de esta pudo observarse una capa oscura, muy delgada de orgánica.
TBM-3	N 684526 E 711011	A nivel del río, un caolín de color blanco y gris y 3 metros de una capa rojiza compacta. La continuidad de la capa de arcilla desaparece al SE del punto de muestreo, aflorando solamente una capa marrón de grano fino.



**Apéndice B.** Análisis físicos realizados a las muestras estudiadas

**Figura 35.** Fotografía de los óxidos de hierro en la muestra TBM-2 de caolín



**Figura 36.** Fotografía de las muestras de caolín disgregadas y pulverizadas

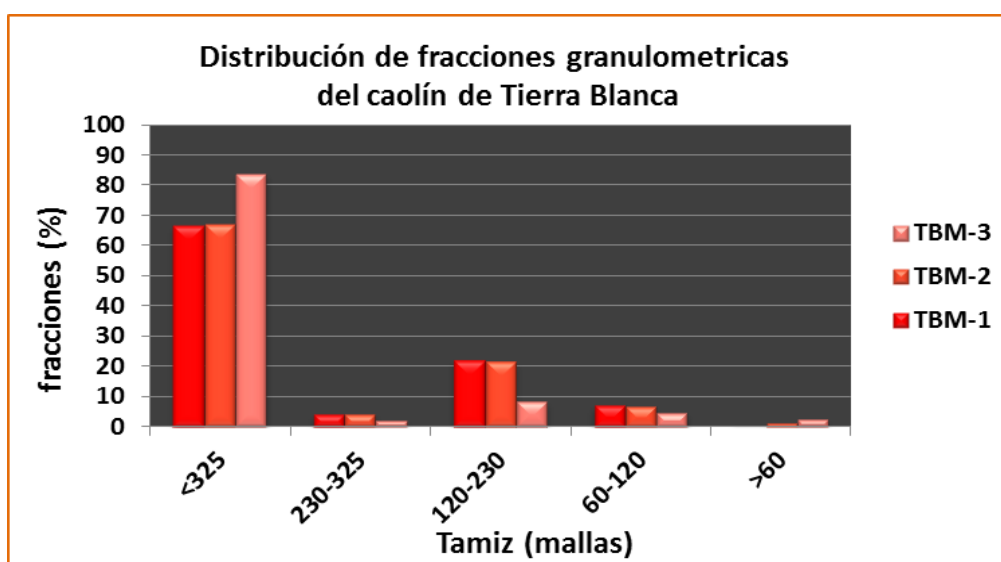




**Tabla 10.** Porcentaje de humedad y pérdida por ignición de las muestras de caolín; valores promedios con sus respectiva desviación estándar

Muestras	% humedad	Pérdida por ignición (L.O.I)
TBM-1	20,1038 ±0,0055	9,8745 ±0,0913
TBM-2	19,9851 ±0,0052	9,6121 ±0,0106
TBM-3	24,2900 ±0,0002	12,1114 ±0,0001

**Figura 37.** Porcentaje de distribución granulométrica de las muestras estudiadas



**Tabla 11.** Valores promedio, en porcentaje, obtenidos para las diferentes fracciones de las muestras estudiadas

Fracciones	TBM-1 (%)	Desv. Est	TBM-2 (%)	Desv. Est.	TBM3 (%)	Desv. Est.
>60	0,7	0,02	1,3	0,04	2,2	0,1
60-120	6,9	0,04	6,5	0,2	4,3	0,05
120-230	22,1	0,1	21,4	0,04	8,1	0,05
230-325	4,1	0,04	4,1	0,2	1,9	0,2
<325	66,2	0,1	66,8	0,2	83,4	0,05

**Tabla 12.** Gravedad específica de las muestras de caolín

			masa (g)	Gravedad específica (g/cm <sup>3</sup> )	Desv. Est.
Caolín	total	TBM-1	5,6460	2,6422	0,0023
		TBM-2	5,1471	2,6460	0,0015
		TBM-3	5,9404	2,6031	0,0004
	calcinado	550°C	4,0158	2,6137	0,0006
		600°C	3,9421	2,6053	0,0013
		650°C	3,9024	2,6157	0,0015
		700°C	3,9620	2,6169	0,0007
Caolín <325 mallas	<325	TB-1	4,7828	2,6076	0,0012
		TB-2	4,5453	2,6040	0,0010
		TB-3	4,4165	2,6010	0,0006
	calcinada	550°C	3,5520	2,5500	0,0009
		600°C	3,4850	2,5664	0,0005
		650°C	3,4899	2,5847	0,0004
		700°C	3,2750	2,5858	0,0013

**Tabla 13.** Superficie específica de las muestras analizadas

muestra	masa (g)	superficie específica m <sup>2</sup> /g
TBM-1	0,0998	22,7203
TBM-2	0,1001	15,2852
TBM-3	0,1016	30,2834
Fracción <325 mallas		
TB-1	0,1004	28,0115
TB-2	0,1022	30,1662
TB-3	0,1002	38,7336
Muestras compuestas calcinadas		
TBM 600°C	0,1021	20,7378
TB 600°C	0,1024	28,6170

### Apéndice C. Análisis químicos realizados a las muestras de caolín

**Tabla 14.** Concentración de elementos químicos de las muestras totales de caolín

	Nomenclatura	% óxido ( $x \pm s$ )
<b>Ca</b>	TBM 1	0,0094 $\pm$ 0,0015
	TBM 2	0,0098 $\pm$ 0,0007
	TBM 3	0,0121 $\pm$ 0,0039
<b>Mg</b>	TBM 1	0,0175 $\pm$ 0,0007
	TBM 2	0,0151 $\pm$ 0,0040
	TBM 3	0,0189 $\pm$ 0,0050
<b>Na</b>	TBM 1	0,1140 $\pm$ 0,0427
	TBM 2	0,0855 $\pm$ 0,0068
	TBM 3	0,0977 $\pm$ 0,0074
<b>K</b>	TBM 1	0,2304 $\pm$ 0,0060
	TBM 2	0,2153 $\pm$ 0,0533
	TBM 3	0,2815 $\pm$ 0,0216
<b>Fe</b>	TBM 1	1,0777 $\pm$ 0,0204
	TBM 2	1,4108 $\pm$ 0,0083
	TBM 3	1,2458 $\pm$ 0,0227
<b>Ti</b>	TBM 1	0,8453 $\pm$ 0,0124
	TBM 2	0,7988 $\pm$ 0,0137
	TBM 3	0,7559 $\pm$ 0,0180

### Apéndice D. Análisis mineralógico de las muestras estudiadas

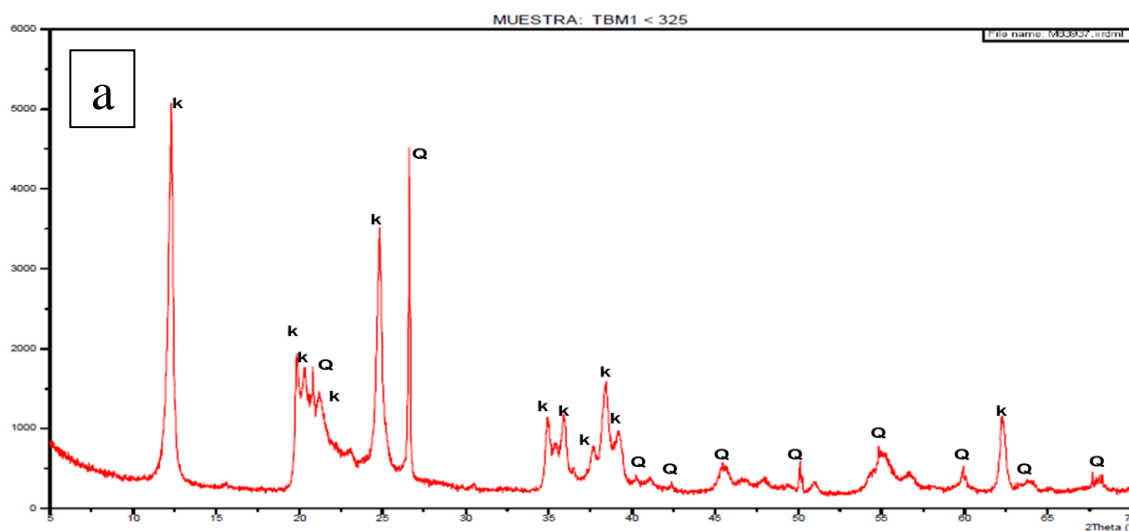
**Tabla 15.** Lista de picos de difracción de rayos X para los minerales identificados

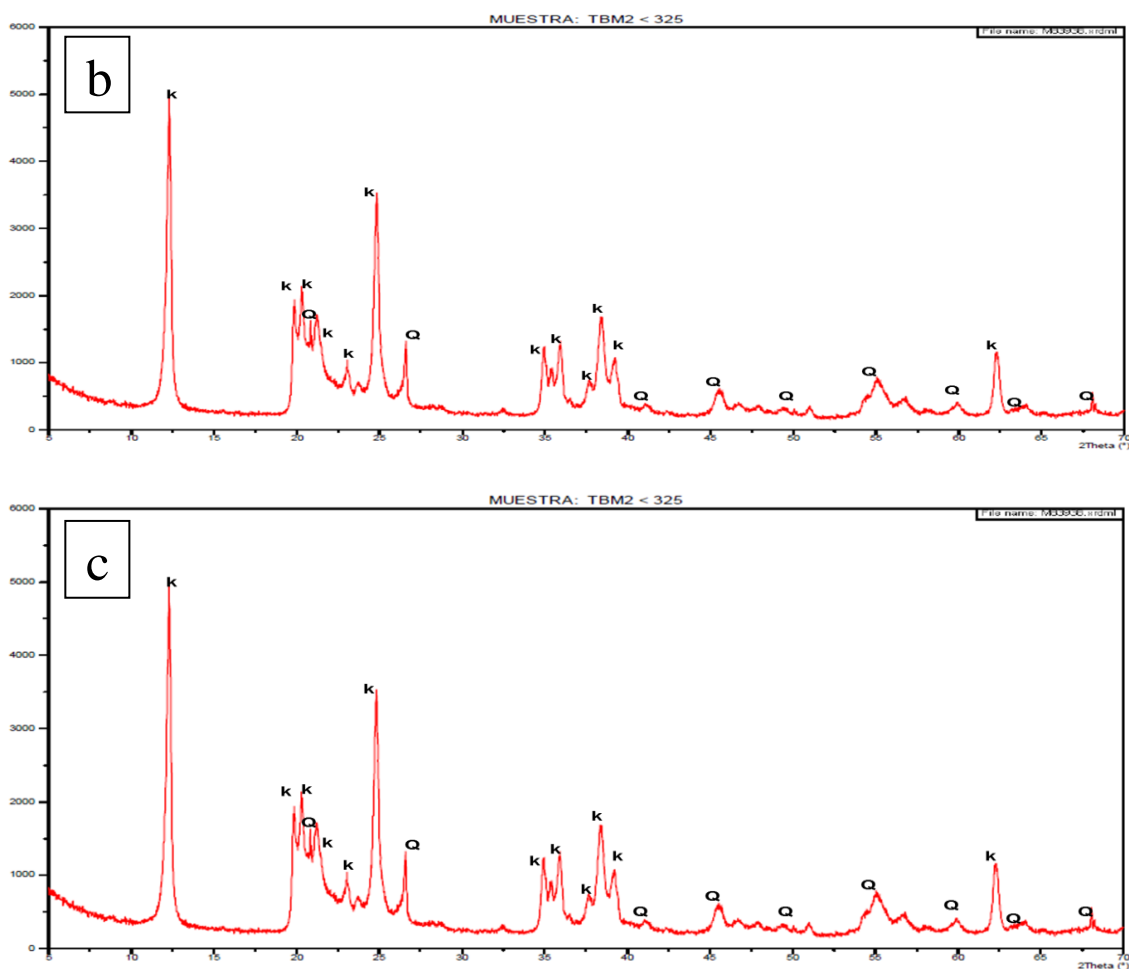
Mineral	Angulo $2\Theta$	d-espaciado Å	Intensidad (%)
Caolinita	12,26	7,21	41,29
	19,85	4,47	17,58
	20,29	4,37	15,28
	21,20	4,18	12,29
	23,09	4,84	4,84
	24,87	3,58	26,52
	32,08	2,78	0,93
	34,92	2,56	9,42
	36,49	2,46	10,36
	37,63	2,38	5,02
	38,39	2,34	12,16
	38,43	2,29	20,11

	62,42	1,49	9,17
Cuarzo	20,81	4,26	23,15
	26,58	3,35	100,00
	35,97	2,50	8,82
	40,25	2,23	6,05
	42,38	2,13	3,73
	45,76	1,98	5,91
	50,09	1,82	18,29
	54,82	1,67	7,34
	55,26	1,66	7,62
	59,90	1,54	14,57
	60,07	1,54	7,79
	67,72	1,37	16,98
	68,08	1,37	8,49
	68,24	2,37	11,32
	68,28	1,37	10,10
	68,43	1,37	5,66

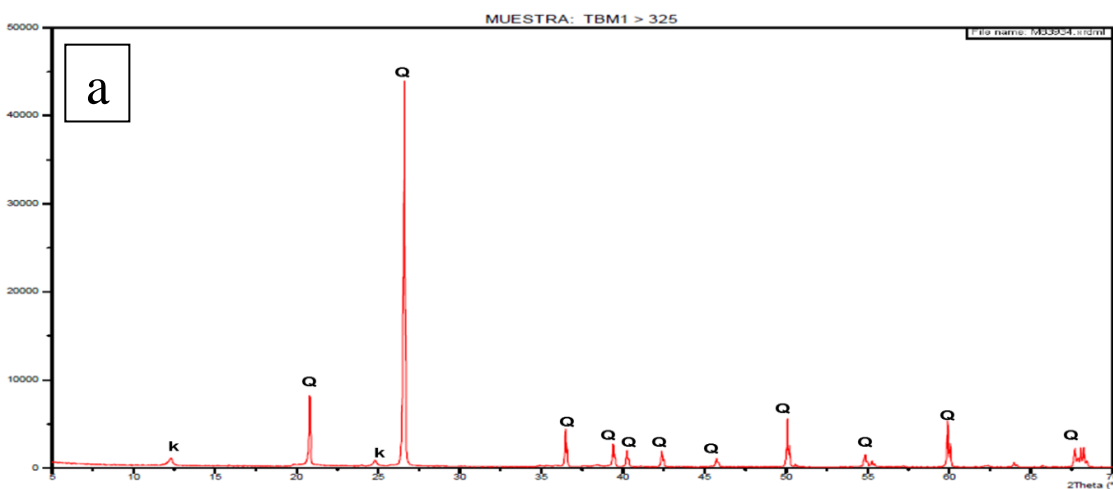
Continuación tabla 17. Lista de picos de difracción de rayos X para los minerales identificados

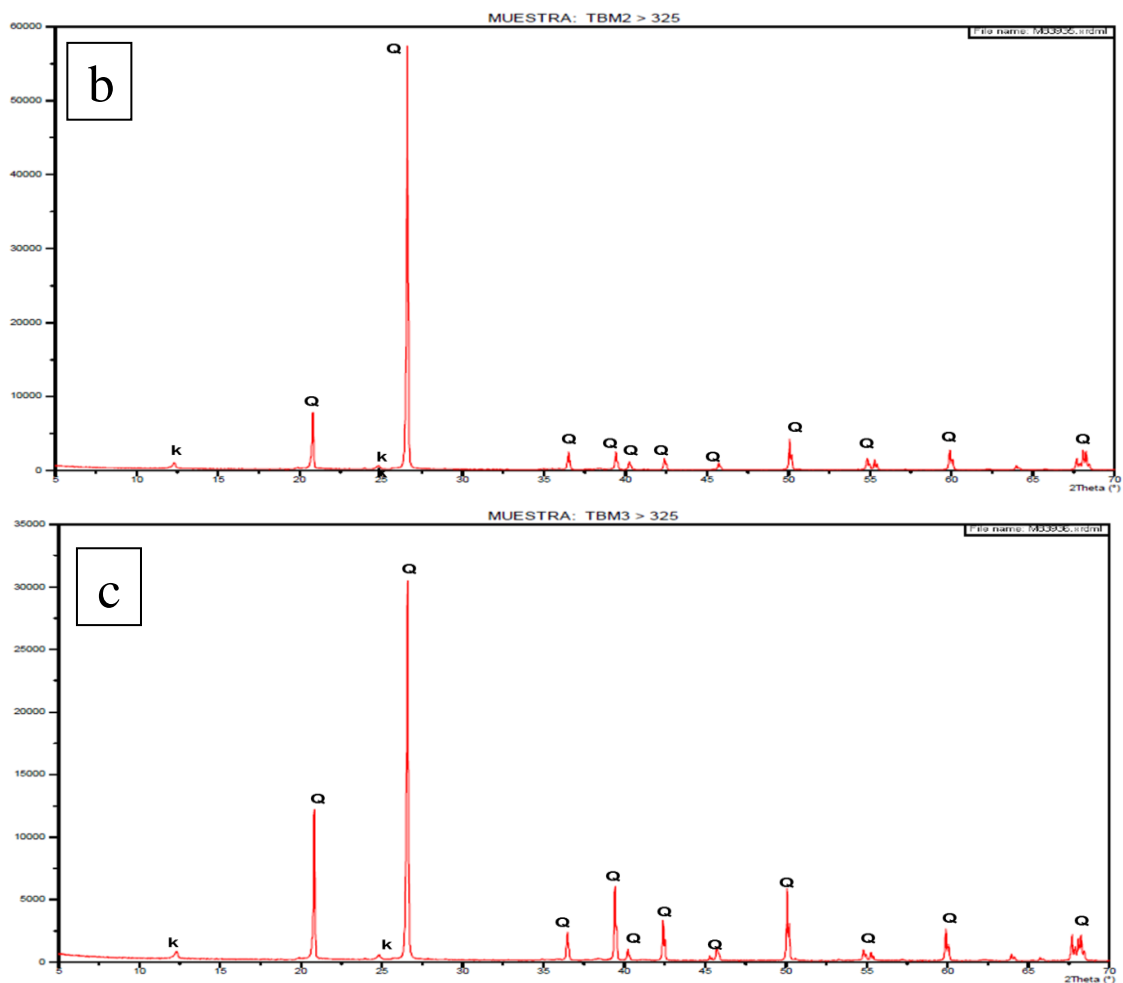
**Figura 38.** Difractogramas de la fracción <325 mallas de las muestras TB-1 (a), TB-2 (b) y TB-3 (c)





**Figura 39.** Difractogramas de la fracción >325 mallas de las muestras TB-1 (a), TB-2 (b) y TB-3 (c): K= caolinita, Q= cuarzo





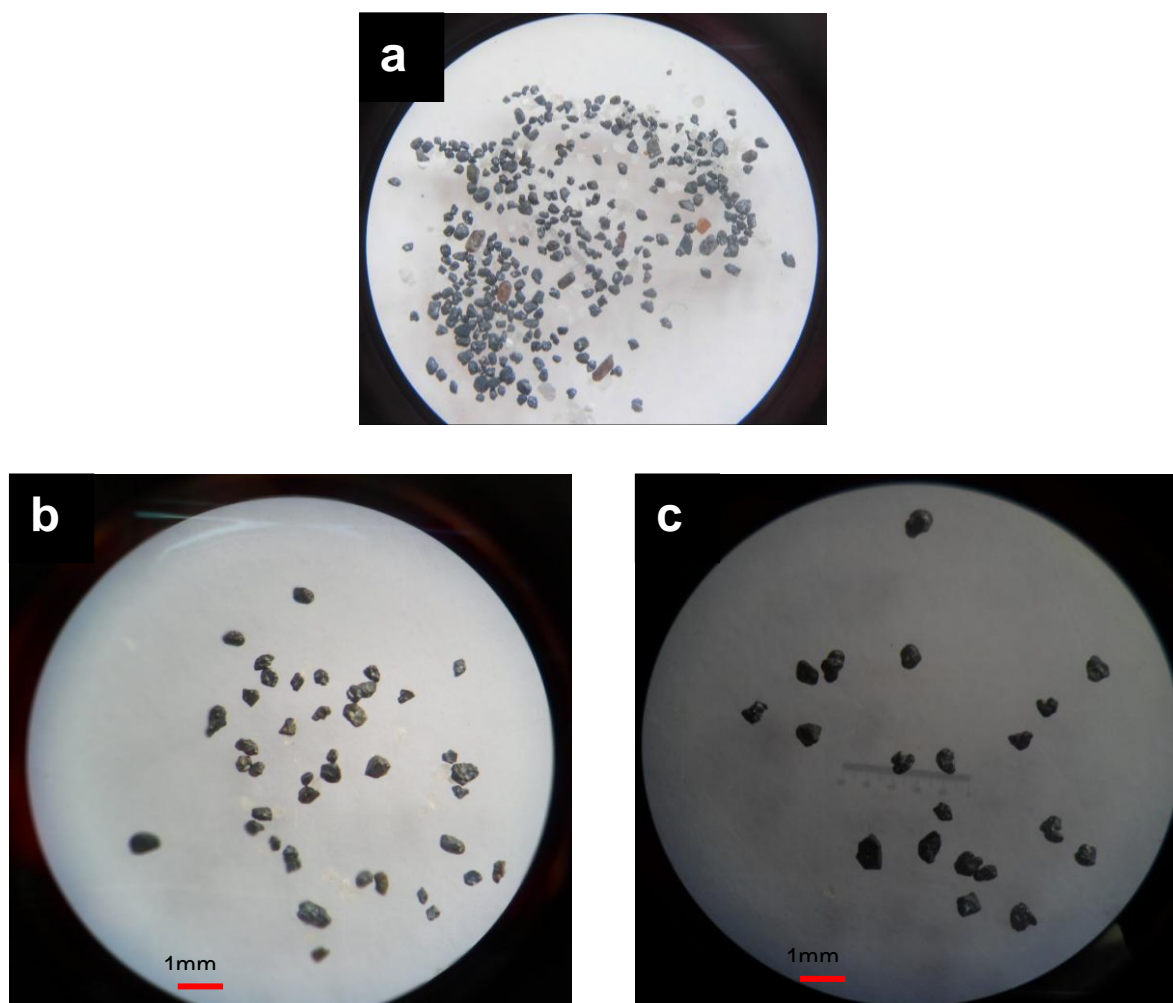
**Tabla 16.** Minerales observados en las distintas fracciones granulométricas del caolín de Tierra Blanca

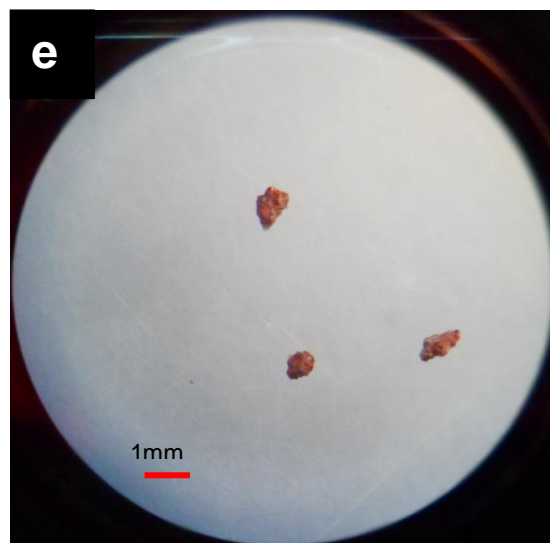
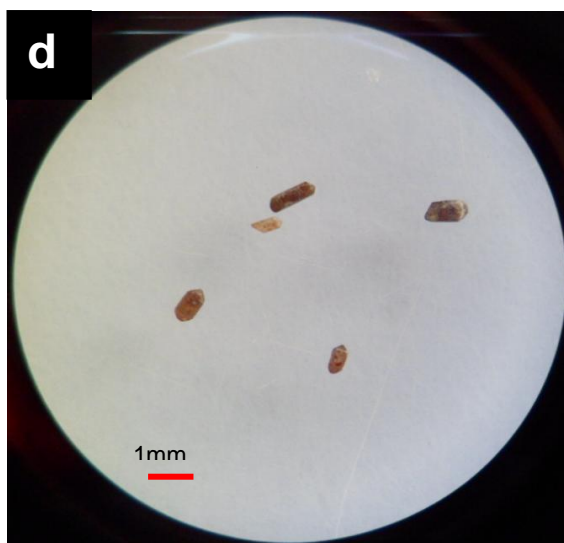
Muestras	Fracción	Descripción mineralógica
TBM-1, TBM-2 y TBM-3	<325	Polvo blanco suave al tacto; caolinita
	325-230	granos de cuarzo y minerales opacos
	230-120	granos de cuarzo y minerales opacos
	120-60	granos de cuarzo y minerales opacos
	>60	Cuarzo, ilmenita, magnetita, circón y hematita

**Tabla 17.** Características físicas de los minerales presentes en las tres muestras estudiadas (>0,125 mm)

Mineral	color	brillo	Hábito	fractura	diafanidad	Esfericidad	redondez
Cuarzo	Lechoso, ahumado	vitreo	masivo	concoidea	traslucido	alta	Subangular-redondeado
ilmenita	Negro	metálico	masivo	concoidea	opaco	baja	subangular
Magnetita	Negro	Metálico	octaedrico-masivo	concoidea	opaco	baja	Subangular-redondeado
Hemtaita	rojo	mate	masivo	irregular	opaco	alta	subredondeado
Circón	Anaranjado-marrón	vitreo	Prismático-masivo	concoidea	traslucido	baja	Subangular

**Figura 40.** Fotografías de los minerales pesados identificados por lupa binocular (10x) en la fracción >60 mallas; a) minerales pesados sin separar; b) ilmenita c) magnetita d) circón e) hematita





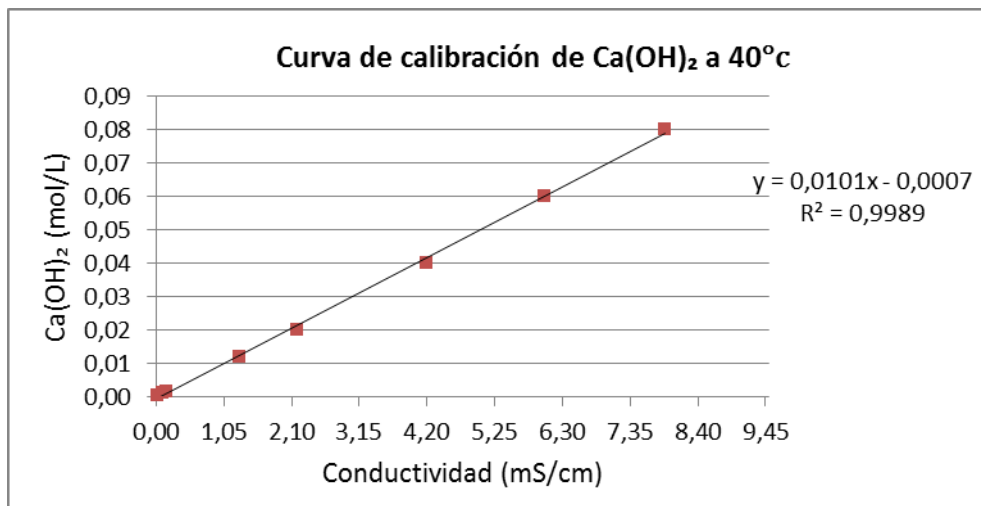
**Apéndice E.** Análisis de puzolanidad de la arcilla caolinítica; químicos y mecánicos

**Tabla 18.** Valores promedios de porcentajes de pérdidas de masa obtenidos por termogravimetría del caolín total (TBM) y fracción menor de 325 mallas (TB)

t (°c)	TBM-1	TBM-2	TBM-3	TB-1	TB-2	TB-3
25	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
100	0,7226	0,6152	0,8010	0,6134	0,8189	0,6026
200	1,0248	0,9268	1,1193	0,8259	0,9415	0,7820
300	1,1125	1,1642	1,3134	1,3427	1,3975	1,3448
400	1,6688	1,4446	1,7810	1,7001	1,7554	1,7083
500	5,7019	3,1301	5,6863	4,1488	4,6141	3,8350
550	8,6860	6,8515	10,9149	9,2586	7,7621	7,8046
600	9,7759	9,2217	11,8153	13,0548	13,4795	13,4376
650	9,9455	9,4233	11,9845	13,5571	13,9061	13,7314
700	10,1961	9,6913	12,2531	13,7068	14,1120	13,9456
750	10,2330	9,7539	12,2531	No medido		
800	10,3704	9,8849	12,5168	14,0256	14,2395	14,1448
850	10,4026	9,9739	12,5218	No medido		
900	10,5303	10,1091	12,7058	14,1657	14,2542	14,1199
1000	10,5795	10,1681	12,8153	14,2526	14,2983	14,1548



**Figura 41.** Curva de calibración de  $\text{Ca(OH)}_2$  a  $40^\circ\text{C}$



**Tabla 19.** Resultados de conductividad y concentraciones de  $\text{Ca(OH)}_2$  en los sistemas metacaolín- $\text{Ca(OH)}_2$ ; para las muestras compuestas de metacaolín total

Tiempo (h)	550°C		600°C		650°C		700°C	
	(mS/cm)	[Ca(OH)2]	(mS/cm)	[Ca(OH)2]	(mS/cm)	[Ca(OH)2]	(mS/cm)	[Ca(OH)2]
blanco	0,00382							
0	5,18	0,0516	5,20	0,0518	5,15	0,0513	4,95	0,0493
1	1,14	0,0108	0,81	0,0075	0,82	0,0076	0,91	0,0085
2	0,99	0,0093	0,69	0,0063	0,72	0,0066	0,75	0,0069
3	0,93	0,0087	0,63	0,0057	0,60	0,0054	0,67	0,0061
4	0,81	0,0074	0,53	0,0047	0,50	0,0044	0,53	0,0047
5	0,75	0,0068	0,47	0,0040	0,44	0,0037	0,46	0,0039
6	0,70	0,0063	0,43	0,0036	0,41	0,0035	0,41	0,0034
7	0,63	0,0057	0,40	0,0034	0,37	0,0030	0,37	0,0030
8	0,61	0,0055	0,37	0,0031	0,37	0,0030	0,33	0,0027

**Tabla 20.** Resultados de conductividad y concentraciones de  $\text{Ca(OH)}_2$  en los sistemas metacaolín- $\text{Ca(OH)}_2$ ; para las muestras compuestas de metacaolín tamizado

T °C	Tiempo (h)	550°C		600°C		650°C		700°C	
		(mS/cm)	[Ca(OH) <sub>2</sub> ]	(mS/cm)	[Ca(OH) <sub>2</sub> ]	(mS/cm)	[Ca(OH) <sub>2</sub> ]	(mS/cm)	[Ca(OH) <sub>2</sub> ]
40	0	5,15	0,0520	5,24	0,0522	5,18	0,0516	5,13	0,0511
40	1	0,69	0,0070	0,55	0,0048	0,64	0,0057	0,68	0,0061
40	2	0,51	0,0051	0,42	0,0036	0,41	0,0035	0,44	0,0037
40	3	0,43	0,0044	0,36	0,0029	0,37	0,0031	0,37	0,0030
40	4	0,42	0,0043	0,35	0,0028	0,35	0,0028	0,34	0,0027
40	5	0,34	0,0034	0,30	0,0023	0,24	0,0017	0,28	0,0021
40	6	0,33	0,0033	0,23	0,0016	0,22	0,0015	0,23	0,0016

**Figura 42.** Montaje experimental para la determinación de la conductividad de los sistemas metacaolín- $\text{Ca(OH)}_2$



**Tabla 21.** Cantidad de material (gramos) usado para preparar las mezclas de cemento-metacaolín-agua; densidad 14,5 lbs/gal

Caolín de Tierra Blanca calcinado a 600°C (%)						
material	5	-	10	12	15	20
cemento	626,2	-	600,54	590,86	576,91	555,06
agua	394,11	-	391,02	389,86	388,17	385,54
metacaolín ( gravedad específica 2,61 g/cm <sup>3</sup> )	31,31	-	60,05	70,9	86,54	111,01
Caolín de Tierra Blanca calcinado a 600°C- fracción <325 mallas (%)						
material	5	8	10	12	15	20
cemento	626,45	610,93	601,01	591,4	577,55	555,86
agua	393,85	391,81	390,51	389,25	387,43	384,59
metacaolín (2,57 g/cm <sup>3</sup> )	31,32	48,87	60,1	70,97	86,63	111,17

**Tabla 22.** Resultados de reología a 26°C para los sistemas agua-cemento-metacaolín sin tamizar y tamizado

Reología a 26°C	Caolín de Tierra Blanca calcinado a 600°C - fracción total							
	Plástico de Bingham				Ley de Potencia			
	Sustitución (%)	Viscosidad (cP)	Punto cedente (lbsf/100 pies <sup>2</sup> )	r <sup>2</sup>	Sustitución (%)	n	k (lbsf.sn/100 pie <sup>2</sup> )	r <sup>2</sup>
	5	26,05	11,83	0,8786	5	0,29	5,77	0,9793
	10	31,22	13,03	0,8489	10	0,34	5,2	0,9421
	12	33,14	14,13	0,8856	12	0,31	6,5	0,9405
	15	33,4	17,99	0,7157	15	0,35	6,56	0,8849
	20	42,97	19,11	0,8368	20	0,32	8,25	0,9016
	Caolín de Tierra Blanca calcinado a 600°C - fracción <325 mallas							
	Plástico de Bingham				Ley de Potencia			
Sustitución (%)	Viscosidad (cP)	Punto Cedente (lbsf/100 pies <sup>2</sup> )	r <sup>2</sup>	Sustitución (%)	n	k (lbsf.sn/100 pie <sup>2</sup> )	r <sup>2</sup>	
5	28,99	16,22	0,7691	5	0,31	6,75	0,8777	
8	34,76	17,38	0,7867	8	0,33	7,03	0,9149	
10	36,16	22,42	0,7372	10	0,27	10,22	0,9267	
12	36,39	24,64	0,6761	12	0,29	10,8	0,8891	
15	43,96	27,15	0,6764	15	0,32	10,49	0,8598	
20	50,44	34,19	0,5991	20	0,34	12,12	0,8121	

**Tabla 23.** Resultados de reología a 65,66°C para los sistemas agua-cemento-metacaolín sin tamizar y tamizado

Caolín de Tierra Blanca calcinado a 600°C - fracción total							
Plástico de Bingham				Ley de Potencia			
Sustitución (%)	Viscosidad (cP)	Punto cedente (lbsf/100 pies <sup>2</sup> )	r <sup>2</sup>	Sustitución (%)	n	k (lbsf.sn/100 pie <sup>2</sup> )	r <sup>2</sup>
5	21,77	9,7	0,9315	5	0,26	5,24	0,9701
10	28,4	13,07	0,8163	10	0,33	5,44	0,9512
12	27,1	14,06	0,8149	12	0,29	6,56	0,9484
15	30,92	15,38	0,7236	15	0,34	5,78	0,92
20	36,05	20,22	0,7066	20	0,33	7,94	0,91
Caolín de Tierra Blanca calcinado a 600°C - fracción <325 mallas							
Plástico de Bingham				Ley de Potencia			
Sustitución (%)	Viscosidad (cP)	Punto Cedente (lbsf/100 pies <sup>2</sup> )	r <sup>2</sup>	Sustitución (%)	n	k (lbsf.sn/100 pie <sup>2</sup> )	r <sup>2</sup>
5	27,75	12,26	0,8523	5	0,31	5,45	0,9551
8	36,07	17,84	0,7084	10	0,37	6,06	0,9019
10	36,83	18,58	0,7114	12	0,35	6,67	0,9213

**Tabla 24.** Resultados de resistencia a la compresión de los sistemas cementantes realizados con diferentes porcentajes de metacaolín sin tamizar

% sustitución	cubo	lado 1 (mm)	lado 2 (mm)	Área (mm <sup>2</sup> )	max tensión (MPa)	Media (MPa)	Desv. Stand
0	1	49,19	50,94	2505,74	10,35	11,51	1,07
	2	40,02	51,02	2041,82	11,72		
	3	39,05	50,97	1990,38	12,45		
	4	37,05	50,83	1883,25	8,46		
5	5	50,82	50,88	2585,72	10,26	12,76	0,50
	6	50,85	50,82	2584,20	13,11		
	7	51,01	50,74	2588,25	13,00		
	8	50,93	51,05	2599,98	12,18		
10	9	50,83	50,97	2590,81	9,84	10,08	0,48
	10	50,84	50,89	2587,25	10,23		
	11	50,81	50,83	2582,67	9,29		
	12	50,79	50,84	2582,16	10,16		
12	13	51,05	50,78	2592,32	15,55	12,95	0,46
	14	50,96	50,93	2595,39	13,06		
	15	51,12	50,83	2598,43	13,37		
	16	50,85	50,85	2585,72	12,45		
15	17	50,77	50,83	2580,64	5,39	10,12	0,41
	18	50,79	50,72	2576,07	9,95		
	19	51,09	50,93	2602,01	10,59		
	20	51,09	50,88	2599,46	9,84		

**Tabla 25.** Resultados de resistencia a la compresión de los sistemas cementantes realizados con diferentes porcentajes de metacaolín tamizado

% sustitución	cubo	lado 1 (mm)	lado 2 (mm)	Área (mm)	max tensión (MPa)	Media (MPa)	Desv. Stand
<b>0</b>	1	49,19	50,94	2505,74	10,35	11,51	1,07
	2	40,02	51,02	2041,82	11,72		
	3	39,05	50,97	1990,38	12,45		
	4	37,05	50,83	1883,25	8,46		
<b>5</b>	5	50,96	50,89	2593,35	14,33	13,89	0,08
	6	50,96	50,92	2594,88	12,98		
	7	50,84	50,86	2585,72	14,37		
	8	50,8	50,83	2582,16	14,22		
<b>10</b>	9	50,77	50,98	2588,25	11,44	11,01	0,25
	10	50,89	50,9	2590,30	11,83		
	11	50,81	50,94	2588,26	9,75		
	12	50,95	50,84	2590,30	11,36		
<b>12</b>	13	50,95	50,95	2595,90	15,14	14,29	0,27
	14	50,86	50,86	2586,74	12,53		
	15	50,92	50,92	2592,85	15,19		
	16	50,86	50,86	2586,74	15,63		
<b>15</b>	17	50,86	50,86	2586,74	13,88	14,92	0,14
	18	50,79	50,79	2579,62	14,16		
	19	50,85	50,85	2585,72	16,73		
	20	51,03	51,03	2604,06	14,02		