

Universidad central de Venezuela
Facultad de ciencias
Escuela de química
Departamento de geoquímica



**Caracterización física, química, mineralógica y morfológica de caolín nacional,
para su aplicación en sistemas cementantes empleados en pozos petroleros.**

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la Ilustre
Universidad Central de
Venezuela, por la Br. Francis
Mariana Martínez Camacho,
para optar al título de
Licenciada en Geoquímica.

Caracas, Diciembre 2012

Trabajo Especial de Grado



**Caracterización física, química, mineralógica y morfológica de caolín nacional,
para su aplicación en sistemas cementantes empleados en pozos petroleros.**

Tutor académico: Dra. Katya Reátegui.

Tutor Industrial: MSc. Vannesa Bastos.

Caracas, Diciembre 2012

Caracterización física, química, mineralógica y morfológica de caolín nacional, para su aplicación en sistemas cementantes empleados en pozos petroleros.

Martínez Francis

Acta

ACTA

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

“Caracterización física, química, mineralógica y morfológica de caolín nacional, para su aplicación en sistemas cementantes empleados en pozos petroleros.”.

Presentado por la Br. Francis Mariana Martínez Camacho, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciada en Geoquímica.



Profesora Katya Reátegui
(Tutora)



MSc. Vannesa Bastos
(Tutora)



Profesor Salvador Lo Mónaco
(Jurado)



Profesora Elisa Ochoa
(Jurado)

DEDICATORIA

A mis padres por haberme apoyado, aconsejado y motivado en todo momento, permitiéndome cumplir todas mis metas propuestas; pero más que nada por todo su amor.

A mis amigos por ser un pilar de vital importancia en vida.

A mi querido Profesor Armando Ramírez, por haber sido un padre de la Geoquímica, un importante maestro de la vida y de la ciencia; siempre estará presente en mi corazón.

Por esto y mucho más, les dedico este momento especial y único en mi vida.

Agradecimientos

Ante todo ***agradezco a mi familia***, a mis padres ***Ana Virginia Camacho y José Martínez*** y a mi hermano ***Javier Martínez***, por inculcar en mi los valores necesarios para ser una persona de bien, fuerte y humilde, por su apoyo incondicional ante cualquier necesidad que he tenido en mi vida y por ser todos un modelo a seguir por sus logros y metas alcanzadas.

A la Universidad Central de Venezuela, especialmente al Instituto de Ciencias de la Tierra y a todo su personal docente, administrativo y obrero, que durante mis años de estudios me brindaron la oportunidad de formarme profesionalmente como geoquímica.

A PDVSA-INTEVEP por ofrecerme un tema de tesis muy interesante y proporcionarme toda la ayuda material y financiera necesaria para culminar mi tesis satisfactoriamente.

A mis tutoras Katya Reátegui y Vannesa Bastos, por haberme guiado y aconsejado durante todo el trayecto en el cual realice mi Trabajo Especial de Grado, muchas gracias!!.

A mis amigos de infancia Luis De Freitas y José Alcántara, quienes me han llenado de buenos consejos y siempre han sido mi apoyo en los buenos y malos momentos.

A mi amigo y colega Richard Henríquez, quien me ha ayudado, apoyado y alentado en todo momento.

A Irania Fuentes mi colega, amiga y hermana, que ha estado conmigo durante todas las etapas de mi carrera, apoyándome y aconsejándome, para mi es un honor el

poderme graduar contigo, gracias por haber hecho mi etapa universitaria un trayecto de vivencias que jamás olvidaré.

A toda la extensa gama de amistades incondicionales que me he encontrado durante la carrera, transformándose prácticamente en segundos hermanos y hermanas, con quienes juntos pasamos múltiples horas de estudios y de intercambio de conocimientos en la biblioteca central y biblioteca Alonso Gamero (Gallinero), centros de estudiantes o casas de uno u otro compañero, para nombrar algunos cito sin orden de prioridades a: Andrés Hernández, Eduard Linares, Janswill Guzmán, Edwin Ruiz, Walther Lara, Adriana Villalobos, Nayher Aranguren, Rosangel Moreno, Jaime Cesar, Gibran Romero, Richard Henríquez, José Roberto, Dubraska Gonzales, Dubraska Vargas, Yulimar de Araujo y Ariana Fermín.

Y por último, pero no menos importante agradezco **a los Profesores Amando Ramírez y Raíza Fernández**, por haber sido excelentes docentes, leales e incondicionales durante todo mi trayecto universitario, quienes siempre me enseñaron que la humildad y la pasión son las principales virtudes para crecer profesionalmente.

GRACIAS A TODOS!

Resumen

Este proyecto de investigación tuvo como objetivo caracterizar la arcilla caolinítica presente en el yacimiento de caolín del Km 88 (estado Bolívar), con el fin de evaluar este material como posible puzolana artificial para ser aplicada en sistemas cementantes empleados en pozos petroleros. Para llevar a cabo este proyecto se realizaron diversos ensayos al caolín, tales como: porcentaje de humedad, pérdida por ignición, gravedad específica, área superficial, distribución granulométrica empleando la técnica de difracción láser, análisis químicos empleando las técnicas de fluorescencia de rayos X (FRX) para la determinación de Si y Al, y espectroscopia de emisión atómica acoplada a plasma (ICP) para la determinación de Na, K, Ca, Mg, Fe y Ti y espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) para identificar las bandas características presentes en la caolinita; análisis mineralógicos utilizando la técnica de difracción de rayos X, una lupa binocular y análisis morfológicos empleando un microscopio electrónico de barrido (MEB). Además, también se realizaron ensayos de termogravimetría, conductimetría y FTIR para conocer la temperatura óptima de calcinación del caolín y por último, se realizó la evaluación del caolín activado térmicamente en sistemas cementantes para pozos petroleros a través de pruebas reológicas y mecánicas. Los resultados obtenidos señalan que el caolín está constituido químicamente en un 49,00% de SiO_2 , 34,40% de Al_2O_3 , 0,54% de TiO_2 , 0,56% de Fe_2O_3 , 1,4% de K_2O y 0,19% de $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O}$; mientras que mineralógicamente está conformado principalmente por cristales de caolinita tamaño limo-arcilla de alta cristalinidad y angulosidad, en menor abundancia por cristales de cuarzo (arena-limo) e ilita (limo-arcilla) y como minerales accesorio presenta zircón, hematita y magnetita. La temperatura óptima de calcinación del caolín es 600°C y los sistemas cementantes elaborados presentan un valor límite de sustitución de cemento por metacaolín de 5% para poder ser empleada en un pozo petrolero a condiciones de 138°C y 20,7 MPa.

Índice

Contenido	Página
1. INTRODUCCIÓN	2
1.1 OBJETIVO GENERAL.....	4
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	4
2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	6
2.1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	6
2.1.1 MINERALES DE ARCILLA.	6
✓ 2.1.1.2 Grupo de la caolinita.....	7
✓ 2.1.1.3 Formación de la caolinita.....	9
✓ 2.1.1.4 Usos de la caolinita.	10
2.1.2 MATERIALES PUZOLÁNICOS.	11
2.1.3. CEMENTO PÓRTLAND.	13
✓ 2.1.3.1 Clasificación del cemento.....	15
2.1.4 CEMENTACIÓN DE POZOS PETROLEROS.	17
2.1.5 PROPIEDADES REOLÓGICAS Y MECÁNICAS PARA POZOS PETROLEROS.	19
2.2 ANTECEDENTES.	23
2.2.1 INTERNACIONALES.....	23
2.2.2 NACIONALES.	27
2.3 ZONA DE ESTUDIO.	29
2.3.1 UBICACIÓN.....	29
2.3.2 MARCO GEOLÓGICO.	31
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	33
3.1 TRABAJO DE CAMPO.....	33
3.2 TRABAJO DE LABORATORIO.	36
3.2.2 TRATAMIENTO FÍSICO.....	37
3.2.3 CARACTERIZACIÓN FÍSICA.	40

Caracterización física, química, mineralógica y morfológica de caolín nacional, para su aplicación en sistemas cementantes empleados en pozos petroleros.

Martínez Francis

Índice

✓ 3.2.3.1 Porcentaje de humedad y pérdida por ignición.....	40
✓ 3.2.3.2 Gravedad específica.....	40
✓ 3.2.3.3 Granulometría.....	40
✓ 3.2.3.4 Área superficial específica.....	41
3.2.4 COMPOSICIÓN QUÍMICA.....	42
✓ 3.2.4.1 Fluorescencia de rayos X.....	42
✓ 3.2.4.2 Espectrometría de emisión atómica ICP.....	42
✓ 3.2.4.2 Espectrometría en el infrarrojo (IRFT).....	43
3.2.5 COMPOSICIÓN MINERALÓGICA.....	44
✓ 3.2.5.1 Difracción de rayos X.....	44
✓ 3.2.5.2 Identificación descriptiva de minerales por lupa.....	44
✓ 3.2.5.2 Microscopia electrónica de barrido.....	45
3.2.6 EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO TÉRMICO DE LA MUESTRA.....	45
3.2.7 ACTIVACIÓN TÉRMICA DE LA MUESTRA.....	46
3.2.8 ANÁLISIS DEL CAOLÍN ACTIVADO TÉRMICAMENTE.....	47
3.2.9 PROCEDIMIENTO PARA LA ELABORACIÓN DE LOS SISTEMAS CEMENTANTES A BASE DE METACAOLINITA, AGUA Y CEMENTO G.....	47
✓ 3.2.9.1 Preparación de lechadas de cemento.....	48
✓ 3.2.10 Determinación de las propiedades reológicas, mecánicas y morfológicas de los sistemas cementantes diseñados con metacaolín.....	48
✓ 3.2.10.1 Reología.....	48
✓ 3.2.10.2 Resistencia a la compresión.....	49
4. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS.....	50
4.1 DESCRIPCIÓN DE LA ZONA DE ESTUDIO.....	50
4.2 CARACTERIZACIÓN DEL DEPÓSITO DE CAOLÍN DEL KM 88.....	54
4.2.1 ANÁLISIS FÍSICO.....	54
✓ 4.2.1.1 Distribución granulométrica y propiedades físicas.....	54
4.2.2 ANÁLISIS MINERALÓGICO.....	59
✓ 4.2.2.1 Difracción de rayos X.....	59
✓ 4.2.2.2 Identificación por lupa de los minerales presentes en el caolín.....	63
4.2.3 COMPOSICIÓN QUÍMICA.....	67
✓ 4.2.3.1 Análisis por FRX e ICP.....	67

✓ 4.2.3.2 Análisis por IR.....	69
4.2.4 ANÁLISIS MORFOLÓGICO.....	72
4.3 EVALUACIÓN PUZOLÁNICA DE LA FRACCIÓN MENOR A 325 MALLAS DEL CAOLÍN DEL KM 88.....	75
4.3.1 ACTIVACIÓN TÉRMICA DEL CAOLÍN.....	75
4.3.2 ANÁLISIS INFRARROJO DEL CAOLÍN ACTIVADO TÉRMICAMENTE.....	78
4.3.3 DETERMINACIÓN DE LA REACTIVIDAD DEL METACAOLÍN.....	80
4.4 EVALUACIÓN DE METACAOLÍN COMO SUSTITUTO PARCIAL DE CEMENTO	82
4.4.1 DETERMINACIÓN PROPIEDADES REOLÓGICAS.....	82
✓ 4.4.1.1 Viscosidad Plástica.....	83
✓ 4.4.1.2 Punto cedente.....	84
4.4.2 PROPIEDADES MECÁNICAS.....	86
✓ 4.4.2.1 Evaluación de resistencia a la compresión en los sistemas cementantes elaborados a base de cemento clase G, agua y metacaolín, como sustituto de cemento.....	87
5. CONCLUSIONES	91
6. RECOMENDACIONES	93
7. BIBLIOGRAFÍA	94
8. APÉNDICE.....	101
8.1 NORMA ISO 10416.....	101
8.1.1 DETERMINACIÓN DE LA GRAVEDAD ESPECÍFICA DE SÓLIDOS.....	101
✓ Equipos.....	101
✓ Procedimiento.....	101
8.2 NORMA ISO 10426-2.....	102
8.2.1 PREPARACIÓN DE LECHADA CEMENTANTE.....	102
✓ Equipos.....	102
✓ Procedimiento.....	103
8.2.2 DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES REOLÓGICAS.....	103
✓ Equipos.....	103
✓ Procedimiento.....	104

Caracterización física, química, mineralógica y morfológica de caolín nacional, para su aplicación en sistemas cementantes empleados en pozos petroleros.

8.3 NORMA ISO 10426-1.	104
8.3.1 DETERMINACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN.....	104
✓ Equipos	104
✓ Procedimiento.....	105
8.4 VALORES DE CAMPO APLICADOS A UN SISTEMA CEMENTANTE PARA UN POZO PETROLERO.	106
8.5 CLASIFICACIÓN DE SEDIMENTOS.	107
8.6 CURVA DE CALIBRACIÓN PARA EL ENSAYO DE CONDUCTIMETRÍA.	108
8.7 OTROS VALORES EXPERIMENTALES.	108
7. GLOSARIO DE TÉRMINOS	111

Índice de figuras

Figura 1. A) Tetraedro de silicio-oxígeno; B) Octaedro de aluminio-hidroxilos-oxígeno.....	6
Figura 2. A) Modelo de la arcilla caolinita mostrando su relación 1:1 entre capa de tetraedros y octaedros y el puente de hidrogeno; B) perspectiva de una capa de caolinita con la distancia “c” exagerada (Besoain 1985).....	8
Figura 3. Representacion de los hidroxilos de superficie interna de estructura de la caolinita (Besoain, 1985).	9
Figura 4. Ruptura de los enlaces que unen a los tetraedros de sílice con los octaedros de alúmina.	12
Figura 5. Manufactura y composición del cemento Pórtland.	14
Figura 6. Pozo petrolero, cementación primaria.	18
Figura 7. a) Bombeo de la lecha de cemento hacia el espacio anular. b) Flujo entre láminas paralelas (Modificado de Shanriar, 2011).....	20
Figura 8. Comportamiento de los distintos modelos reológicos (Nelson y Michaux, 2006).	22
Figura 9. Ubicación de la zona de estudio.....	30
Figura 10. Mapa Geológico del Estado Bolívar (Mendoza, 2000 en Morgado, 2004).	32
Figura.11. Ubicación de la zona de trabajo de campo.....	34
Figura.12. Recolección y almacenamiento de las muestras.	35
Figura.13. Ubicación de los puntos de recolección de muestras.	36
Figura 14. Esquema general del procedimiento experimental.	37
Figura 15. Cuarteado de la muestra. A-muestra mezclada y dividida; B-Recogiendo la muestra de reserva; C y D-Cuarteador Jone utilizado.	38
Figura 16. Tamizado vía húmeda de la muestra (tamiz 325 mallas).....	39
Figura 17. Esquema experimental para la determinación del porcentaje óptimo de sustitución de Metacaolinita.	47
Figura 18. Vista en aumento de la sección del yacimiento que presenta el horizonte O.....	51
Figura 19. Vetas de cuarzo presentes en el yacimiento de caolín del Km88.	52
Figura 20. Distribución granulométrica de la muestra de caolín del Km 88.	54
Figura 21. Gráfico de distribución de tamaño de partícula del caolín del Km 88.....	55
Figura 22. Difractograma de la fracción >325 mallas del caolín.	60

Índice de tablas

Tabla 1. Grupos minerales de arcilla (Besoain, 1970).	7
Tabla 2. Diferencias entre los minerales de arcilla del grupo caolinita (Besoain, 1985).	8
Tabla 3. Principales usos de la caolinita en algunas industrias (Modificado Hemley y Jones, 1964).	11
Tabla 4. Composición del cemento Pórtland (Modificado de Taylor, 1998 citado en Bolívar <i>et al.</i> , 2003).	14
Tabla 5. Clasificación API de los cementos, composición y aplicación (Modificado de Smith 1990).	16
Tabla 6. Aditivos empleados en lechadas de cemento (Modificado de Blegliardo, 2005; Correa, 2001).	17
Tabla 7. Descripción de las muestras recolectadas en campo.	34
Tabla 8. Materiales empleados para la elaboración de los sistemas cementantes de 0, 5, 10, 12, 15 y 20% de metacaolinita como sustituto de cemento.	48
Tabla 9. Propiedades físicas de la fracción <325 mallas del caolín del Km 88.	57
Tabla 10. Fases minerales identificadas.	59
Tabla 11. Composición química del caolín del Km 88.	68
Tabla 12. Bandas de absorción identificadas a través de espectrometría infrarroja (Besoain, 1985; Vejmelková <i>et al.</i> , 2011).	71
Tabla 13. Valores mínimos requeridos de resistencia a la compresión para usar un sistema cementante en un pozo petrolero (Smith, D. 1990).	89
Tabla 14. Valores mínimos requeridos del sistema cementante para aplicarlo en un pozo petrolero (Smith, 1990; Hewlett, 1988).	106
Tabla 15. Clasificación de sedimentos por tamaño según la American Geophysical Union (García y Mazu, 1998).	107
Tabla 16. Resultados obtenidos a través del tamizado de la muestra.	108
Tabla 17. Conductividad de las soluciones de Ca(OH) ₂ en contacto con metacaolín.	109
Tabla 18. Concentración molar de Ca(OH) ₂ en contacto con metacaolín.	109

Caracterización física, química, mineralógica y morfológica de caolín nacional, para su aplicación en sistemas cementantes empleados en pozos petroleros.

Tabla 19. Valores obtenidos experimentalmente de punto cedente y viscosidad plástica para cada uno de los sistemas cementantes realizados.	110
Tabla 20. Valores obtenidos experimentalmente de resistencia a la compresión para cada uno de los sistemas cementantes realizados.	110

1. Introducción

Los minerales de arcilla han sido de gran relevancia a lo largo de la historia. Desde hace miles de años estos sirvieron al hombre como materia prima, en la construcción y producción de pigmentos. Con el tiempo su importancia económica aumentó considerablemente, con tal magnitud que dentro de los recursos naturales disponibles los minerales de arcilla constituyen una de las materias primas industriales más importantes. Estas son empleadas en diversos campos como, la agricultura, la industria del cemento, de la cerámica, del papel, del aceite, del petróleo y del caucho (Besoain, 1985).

Los minerales de arcilla están constituidos por agregados de silicatos de aluminio hidratados. Físicamente son considerados coloides compuestos por partículas extremadamente pequeñas (tamaño inferior a $2\mu\text{m}$), y su origen está generalmente asociado a los productos de meteorización o alteración hidrotermal de minerales primarios aluminosilicatados (Casanova, 2005; Torre *et al.*, 2008). Entre los diferentes tipos de minerales de arcilla está el grupo de la caolinita, la cual forma parte del 70% de los minerales más utilizados como materia prima en la industria del cemento y de la cerámica; debido a esto existe un incremento en el número de investigaciones y estudios enfocados a la aplicación de minerales de arcillas para su empleo como aditivo o sustituto en cementos, concretos y sistemas cementantes alternativos (Becker, 2000).

La activación térmica de la caolinita, conlleva la formación de un material amorfo denominado metacaolinita, cuyo uso como aditivo o sustituto en sistemas cementantes alternativos es atribuido a su estructura y composición química; pues esta puede contribuir en la resistencia mecánica, durabilidad, permeabilidad y resistencia a ataques químicos en presencia de CO_2 y H_2S (Bastos *et al.*, 2011). Este material activado térmicamente ha sido objeto de interés para diversas investigaciones, una de estas es

el estudio realizado por Torres *et al*, (2011), quienes evaluaron la actividad como material cementante a 5 tipos diferentes de metacaolinita; de los cuales solo aquellos provenientes de caolines con pureza mayor a 50% en caolinita produjeron sistemas de buena calidad.

Según Doherty y Brandl (2010) el uso de minerales de arcillas activados térmicamente permite:

- ✓ Disminuir las emisiones de CO₂, debido a la menor aplicación de cemento en la elaboración de sistemas cementantes.
- ✓ Mejorar la estabilidad de sistemas cementantes, reflejándose en propiedades como resistencia a la compresión, flexión, permeabilidad y durabilidad.
- ✓ Disminuir el costo de la producción del sistema cementante debido a la reducción del empleo de aditivos costosos.

En Venezuela, los materiales empleados para la fabricación de sistemas cementantes aplicados en pozos petroleros son importados, esto implica el aumento de los costos de producción de dichos sistemas. Debido a esto existe el interés de evaluar y utilizar productos nacionales para la elaboración de sistemas cementantes, considerando los recursos minerales y energéticos presentes en el país.

Según estudios de la empresa transnacional RUSCAOLIN, Venezuela posee en el estado Bolívar 40 millones de toneladas de caolín en reserva, una de las regiones enriquecidas en este mineral es el sector kilómetro 88, razón por la cual él estudio es llevado a cabo en esta zona.

Por otro lado las investigaciones realizadas en Venezuela basadas en la aplicación de minerales de arcillas han sido enfocadas hacia el área de la industria de la cerámica

(MIBAM, 2009), presentándose una carencia de información sobre la aplicación de estos minerales en sistemas cementantes. Por lo tanto, el presente estudio será uno de los primeros a nivel nacional, enfocado hacia la elaboración de materiales alternativos, empleados en la cementación de pozos petroleros.

En base a todo lo expuesto anteriormente, el presente trabajo plantea como objetivo general:

1.1 Objetivo General.

Determinar las características físicas, químicas, mineralógicas y morfológicas del caolín proveniente del sector kilómetro 88, estado Bolívar Venezuela, para su empleo como material puzolánico en sistemas cementantes aplicados en pozos petroleros.

Para cumplir con este objetivo general son presentados los siguientes objetivos específicos:

1.2 Objetivos específicos.

- ✓ Determinar la gravedad específica, área superficial y distribución granulométrica del caolín.
- ✓ Determinar la composición química, características mineralógicas y morfológicas del caolín por medio de fluorescencia de rayos X (FRX), espectrometría de emisión atómica (ICP), difracción de rayos X (DRX), espectrometría infrarrojo (IRTF) y microscopia electrónica de barrido (MEB).

- ✓ Determinar la temperatura de calcinación del caolín mediante ensayos de termogravimetría, conductimetría y espectrometría infrarrojo (IRTF).

- ✓ Evaluar el efecto del metacaolín como sustituto parcial de cemento, a través de la determinación de las propiedades reológicas y mecánicas, de las diferentes mezclas a elaborar, a base de 0, 5, 10, 12, 15 y 20% de sustitución de cemento por metacaolín.

2. Revisión Bibliográfica

A continuación son presentados los fundamentos teóricos relacionados con el tema a tratar, así como algunos antecedentes e información sobre la zona de estudio, los cuales van a contribuir a la posterior discusión de los resultados.

2.1 Fundamentos Teóricos.

2.1.1 Minerales de arcilla.

Son minerales secundarios pertenecientes al grupo de los filosilicatos, cuyo tamaño de partícula es inferior a $2\mu\text{m}$, y su origen está relacionado a la alteración química y estructural de minerales primarios por medio de la hidrólisis en condiciones exógenas y por alteración hidrotermal en condiciones endógenas.

Los minerales de arcilla poseen dos componentes estructurales básicos: uno es el tetraedro de silicio-oxígeno y el otro es el octaedro de aluminio (magnesio y/o hierro) y oxígeno, ambas estructuras son mostradas en la Fig.1 (Casanova, 2005).



Figura 1. A) Tetraedro de silicio-oxígeno; B) Octaedro de aluminio-hidroxi-oxígeno.

En base al número y arreglo de estas capas tetraédricas y octaédricas que componen la unidad cristalina de las arcillas, estas pueden ser clasificadas en diversos grupos, que son presentados en la tabla 1 (Besoain,1970).

Tabla 1. Grupos minerales de arcilla (Besoain, 1970).

Grupo de mineral arcilla	Estructura básica que la compone	Descripción
Caolinita	T:O	Estructura básica conformada por una capa tetraédrica y otra octaédrica.
Esméctica	T:O:T	Estructura básica conformada por dos capas tetraédricas y entre ellas una octaédrica.
Vermiculita	T:O:T	Estructura básica conformada por dos capas tetraédricas y entre ellas una octaédrica.
Clorita	T:O:T:O	Estructura básica conformada por dos capas tetraédricas y dos octaédrica.
Micas	T:OT	Estructura básica conformada por dos capas tetraédricas y entre ellas una octaédrica.

2.1.1.2 Grupo de la caolinita.

Este grupo de arcillas está constituido por una capa tetraédrica y otra octaédrica, por lo que la relación entre ambas es 1:1 (T:O). Estas dos capas constituyen la unidad estructural básica y están fuertemente unidas entre sí, por los átomos de oxígeno que son compartidos por el silicio y aluminio, esto puede observarse en la Fig.2 (Casanova, 2005).

El grupo de la caolinita está comprendido por la dickita, nacrita, caolinita y haloisita, los cuales difieren entre sí por la forma de apilamiento de las capas octaédricas y tetraédricas que los conforman y por el contenido de agua entre las mismas, como en el caso de la haloisita que también es denominada caolinita hidratada; estas diferencias se presentan en la tabla 2 (Besoain, 1985).

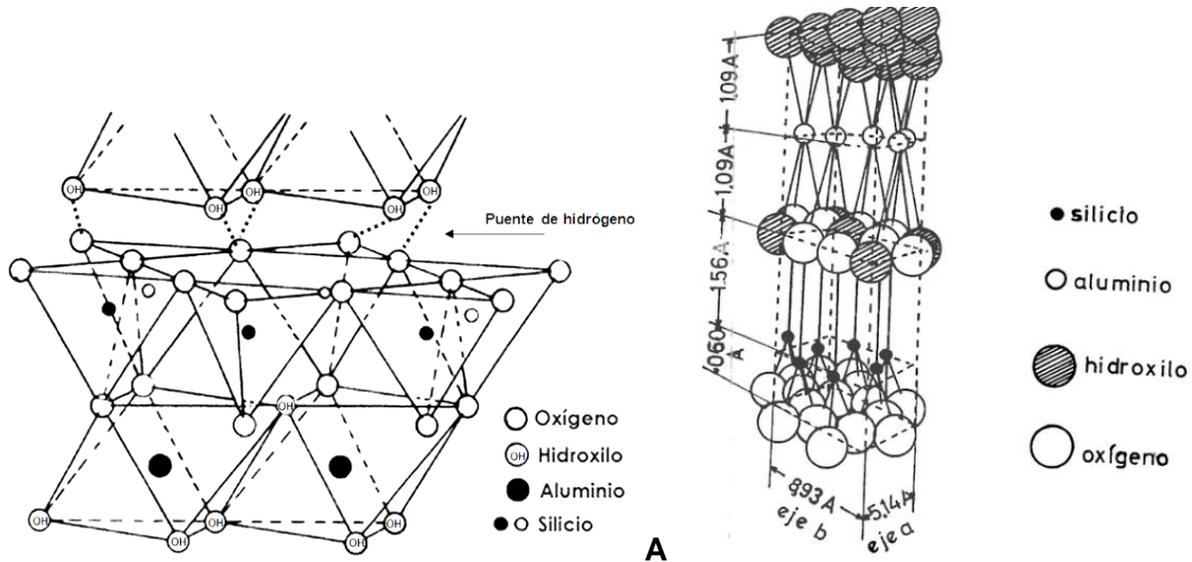


Figura 2. A) Modelo de la arcilla caolinita mostrando su relación 1:1 entre capa de tetraedros y octaedros y el puente de hidrogeno; B) perspectiva de una capa de caolinita con la distancia “c” exagerada (Besoain 1985).

Tabla 2. Diferencias entre los minerales de arcilla del grupo caolinita (Besoain, 1985).

	Sistema cristalino	Formula
Caolinita	Triclínico	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
Dickita	Monoclínico	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
Nacrita	Monoclínico	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
Haloisita	Pseudo-hexagonal	$Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$

La estructura ideal de la caolinita fue propuesta por Pauling en 1930, por analogía con otros filosilicatos. A diferencia de micas, vermiculitas y esmécticas, la unidad elemental de los minerales del grupo de la caolinita no tiene carga y por lo tanto, no es común o necesario la entrada de cationes entre las láminas, que están unidas por un tipo de enlace tipo puente de hidrogeno, para formar el cristal. En una lámina elemental de caolinita hay dos superficies distintas: la superficie de oxígenos basales de los tetraedros y la superficie de hidroxilos de los octaedros. Estos hidroxilos se denominan hidroxilos externos, para distinguirlos de los que se encuentran en la superficie de los

O-OH compartidos, o hidroxilos internos (Fig.3). El apilamiento de láminas sucesivas se realiza de tal manera que los hidroxilos externos de una lámina estén lo más próximos posible a los oxígenos basales de la lámina adyacente, de manera que se favorezca la formación de enlaces de hidrógeno entre las mismas (Newham y Brindley, 1956).

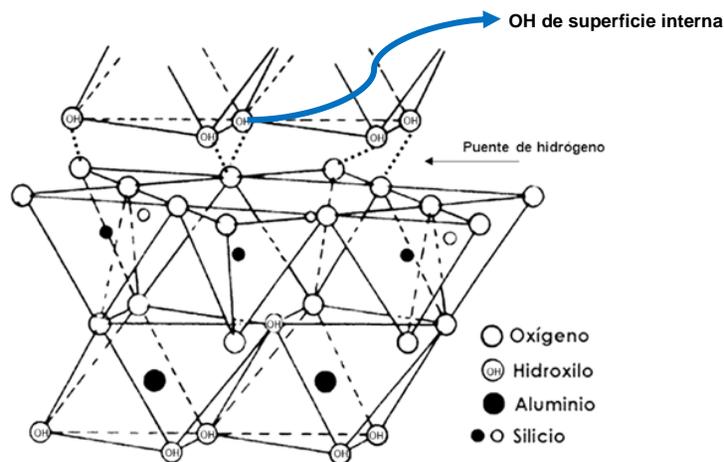


Figura 3. Representación de los hidroxilos de superficie interna de estructura de la caolinita (Besoin, 1985).

2.1.1.3 Formación de la caolinita.

En la naturaleza, la caolinita es formada en un amplio intervalo de temperaturas y presiones. En condiciones exógenas, su ocurrencia es debido a la meteorización química avanzada o progresiva, donde existe la desalcalinización y desilicificación de minerales como feldespatos y micas (principalmente). Estos procesos son controlados primordialmente por de la relación agua/roca, tiempo de exposición y permeabilidad de la roca (Hemley y Jones, 1964).

En condiciones endógenas la caolinita deriva de la acción de fluidos hidrotermales, que afectan a minerales como feldespatos, micas y arcillas. Esta alteración es comúnmente controlada por la hidrólisis, donde su intensidad principalmente depende de la relación

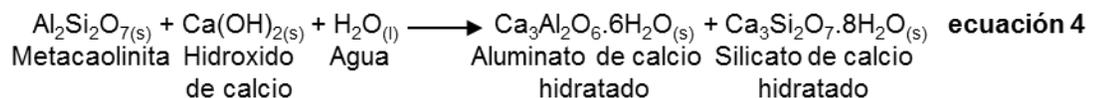
Tabla 3. Principales usos de la caolinita en algunas industrias (Modificado Hemley y Jones, 1964).

Industria	Uso	Propiedades de interés
Petróleo	Elaboración de lechadas cementantes	Pureza química mayor a 50% en caolinita.
Papel	Uso para la elaboración del papel (Como carga de la hoja y revestimiento de su superficie).	Moderado contenido de hierro. Tamaño de partícula menor a 2µm.
Cerámica	Producción de piezas de pasta blanca tales como porcelanas y materiales refractarios.	Bajo contenido de hierro, potasio, titanio y otras arcillas diferentes a la caolinita.
Caucho	Uso en la elaboración del caucho, como carga o extensor.	Bajo contenido de metales.
Construcción	Como aditivo en el cemento, para elaborar concreto y hormigones.	Pureza química mayor a 50% en caolinita.

Para interés de la investigación presente, el uso de la caolinita se basa en su actividad como material puzolánico, concepto que es desarrollado a continuación.

2.1.2 Materiales puzolánicos.

Los materiales puzolánicos son definidos por la Norma ASTM C618, como un material silícico o aluminosilicatado, que en presencia de agua reacciona con hidróxido de calcio para formar compuestos que poseen propiedades cementantes (ecuación 4).



Los materiales puzolánicos pueden ser clasificados como naturales y artificiales. Las puzolanas naturales son aquellas que fueron formadas por algún proceso natural y que en general sólo necesitan de una molienda y secado para su uso, como lo es el caso de las tierras diatomeas, zeolitas y cenizas volcánicas. Mientras que las puzolanas

artificiales son aquellas obtenidas como producto o subproducto de un proceso industrial, tal es el caso de las cenizas volantes, ceniza de residuos agrícolas, escorias molidas de alto horno, arcillas calcinadas y microsílíce (Hewlett, 1988).

Para efectos de este estudio, la investigación será centrada en las arcillas calcinadas, específicamente en la caolinita, que al ser activada térmicamente a temperaturas entre 500 y 800°C sufre la transformación de su estructura cristalina, ya que se rompen los enlaces que unen a los tetraedros de sílice con los octaedros de alúmina, destruyendo así la estructura de la caolinita (Fig.4). Este proceso da lugar a la formación de un material amorfo denominado metacaolinita, cuya reactividad está determinada por las propiedades mineralógicas y morfológicas de la caolinita que le dio origen (Restrepo et al., 2006).

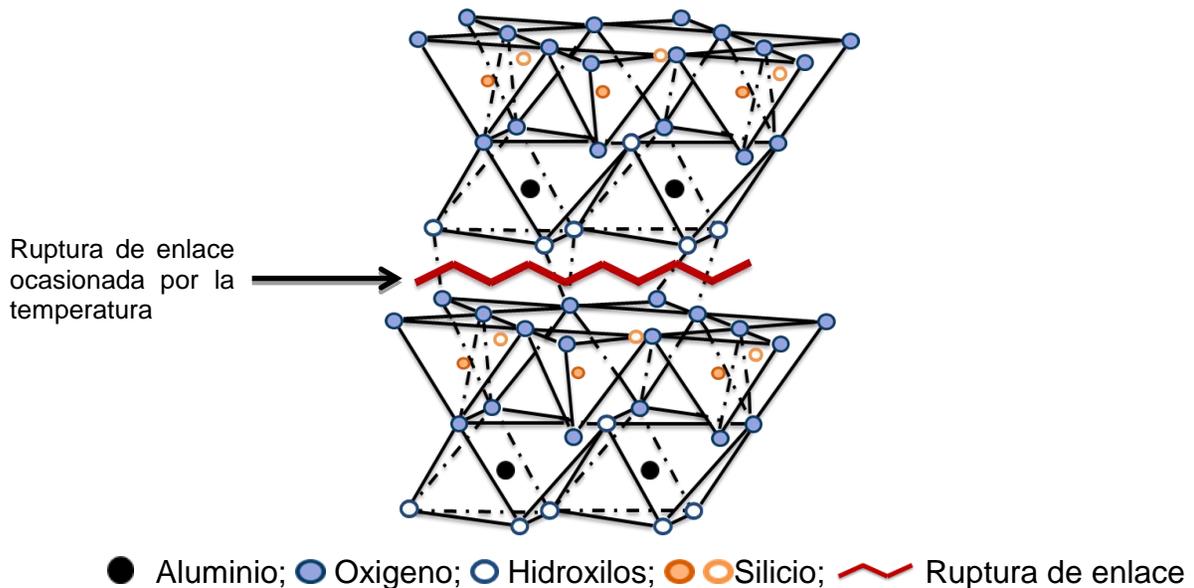


Figura 4. Ruptura de los enlaces que unen a los tetraedros de sílice con los octaedros de alúmina.

Las reacciones que ocurren en el proceso de calcinación de la caolinita son:

cemento Pórtland (Smith 1990). Todo el proceso de la manufacturación del cemento puede observarse en la Fig.5.

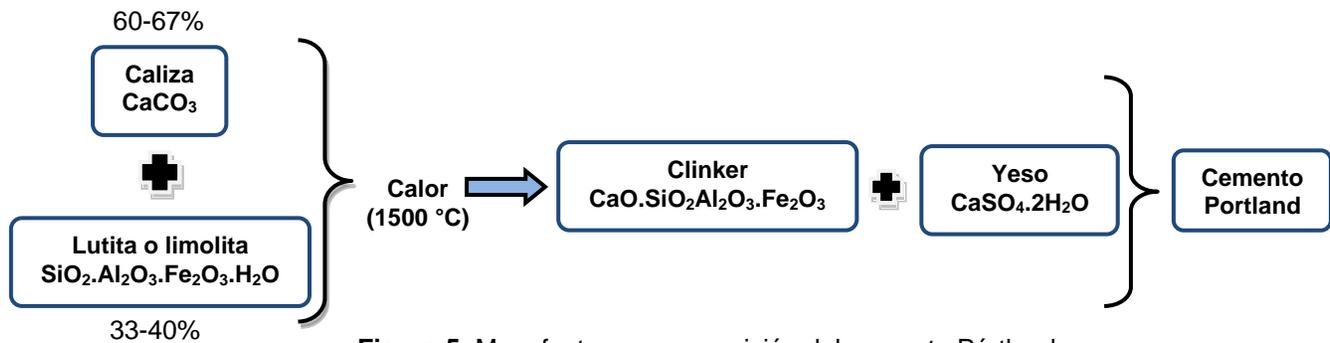


Figura 5. Manufactura y composición del cemento Pórtland.

Los principales compuestos del cemento, sus fórmulas químicas aproximadas y abreviaturas se presentan en la tabla 4.

Tabla 4. Composición del cemento Pórtland (Modificado de Taylor, 1998 citado en Bolívar *et al.*, 2003).

Compuesto	Formula	Designación estándar	Porcentaje
Aluminato tricalcico	Ca ₃ Al ₂ O ₃	C ₃ A	10 %
Silicato tricalcico	Ca ₃ SiO ₃	C ₃ S	50 %
Silicato dicalcico	Ca ₂ SiO ₄	C ₂ S	25 %
Ferroaluminato tetracalcico	Ca ₄ Al ₂ Fe ₂ O ₁₀	C ₄ AF	10 %
Yeso	CaSO ₄ .2H ₂ O	CSH ₂	2 %
Otros	Principalmente agua	H ₂ O	3 %

Cuando el cemento Pórtland es mezclado con el agua, el producto fragua y endurece progresivamente durante un período de horas a semanas. El endurecimiento en un corto periodo de tiempo es producido por el aluminato tricálcico hidratado generado en la hidratación del cemento, a partir de la reacción del agua con aluminato tricálcico (compuesto presente en el cemento). Por lo tanto, el producto denominado aluminato tricálcico hidratado es el compuesto que aporta el espesamiento del cemento (ver

Caracterización física, química, mineralógica y morfológica de caolín nacional, para su aplicación en sistemas cementantes empleados en pozos petroleros.

en pozos de petróleo y los clasifica en 9 clases (A, B, C, D, E, F, G, H y J). Esta clasificación puede observarse en la tabla 5, donde son descritas las propiedades de estos cementos para pozos petroleros (Halliburton Servicios 1985).

Tabla 5. Clasificación API de los cementos, composición y aplicación (Modificado de Smith 1990).

Clase de cemento	Composición (%)				Aplicación		
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	Densidad de la lechada (lb/gal)	Profundidad del pozo (m)	Rango de temperatura (°C)
Clase A	53	24	8+	8	15,6	0 - 1800	26 - 76
Clase B	47	32	5-	12	15,6	0 - 1800	26 - 76
Clase C	58	16	8	8	14,8	0 - 1800	26 - 76
Clase D y E	26	54	2	12	16,4	1800 - 3600	76 - 143
Clase G y H	50	30	5	12	15,8	0 - 2400	26 - 93

Estos cementos empleados en la industria del petróleo presentan requerimientos más exigentes que los utilizados en la industria de la construcción, pues los mismos son sometidos a presiones y temperaturas mayores que ocasionan cambios en su estructura y composición química; por lo tanto, existen diferentes sistemas cementantes a base de cemento y otros aditivos, que son diseñados a fin de mejorar sus propiedades, aumentando su resistencia física y química durante el tiempo. Los aditivos más comunes empleados en los sistemas cementantes utilizados para la cementación de pozos de petróleo y/o gas pueden ser observados en la tabla 6.

Caracterización física, química, mineralógica y morfológica de caolín nacional, para su aplicación en sistemas cementantes empleados en pozos petroleros.

Martínez Francis

Revisión bibliográfica

Tabla 6. Aditivos empleados en lechadas de cemento (Modificado de Blegliardo, 2005; Correa, 2001).

Aditivos	Efecto	ejemplos
Aceleradores	Reducen el tiempo de fraguado de los sistemas cementantes e incrementan el desarrollo de resistencia a la compresión.	Cloruro de Calcio, cloruro de Sodio, sulfato de Calcio.
Retardadores	Aumentan el tiempo de fraguado de los sistemas cementantes.	Lignosulfatos, ácidos hidroxilcarboxílicos y compuestos sacáridos
Densificantes	Aumentan la densidad de los sistemas cementantes.	Barita, ilmenita y hematita.
Dispersantes	Reducen la viscosidad de las lechadas de cementos.	Sulfonatos.
Controladores de filtrados	Controlan la pérdida de la fase acuosa de los sistemas cementantes, frente a zonas permeable.	Polímeros solubles en agua, polímeros catiónicos, polímeros sintéticos/naturales
Controladores de pérdida de circulación	Controlan la pérdida de cemento hacia zonas débiles de la formación o fracturas.	Carbón pulverizado, fibras, yeso y sales solubles de sulfatos
Extendedores	Bajan la densidad de las lechadas de cemento y/o reducen la cantidad de cemento por unidad de volumen del producto fraguado.	Arcillas, silicatos de sodio, puzolanas, microesferas.

2.1.4 Cementación de pozos petroleros.

Durante la construcción de un pozo petrolero uno de los objetivos principales es el aislamiento zonal entre la tubería y la formación geológica (espacio anular), para ello es bombeada una mezcla de cemento con el fin de rellenar dicho espacio y de proporcionar sustentación y hermeticidad al sistema, evitando con ello la migración de gases y otros fluidos presentes en la formación geológica (Smith 1990).

Un sistema cementante es conocido como una suspensión de cemento en agua (Nelson y Michaux, 2006). La integridad del material cementante y su durabilidad controlan las posibles migraciones de gases y fluidos hacia la superficie, así como la funcionalidad y seguridad del pozo; es decir, su vida útil. Por ello, cualquier daño

ocasionado al material cementante incide directamente en la estabilidad del pozo petrolero (Ingeniería de cementaciones, 2010).

En el proceso de cementación de un pozo pueden existir diferentes tipos de cementaciones, las cuales son conocidas como cementación primaria y secundaria; esta última es dividida en forzadas y de tapones. La cementación primaria consiste en colocar cemento en el espacio anular, entre la tubería de revestimiento y la formación expuesta al hoyo perforado, asegurando un sello completo y permanente, lo cual está reflejado en la Fig.6 (Halliburton Servicios 1985).

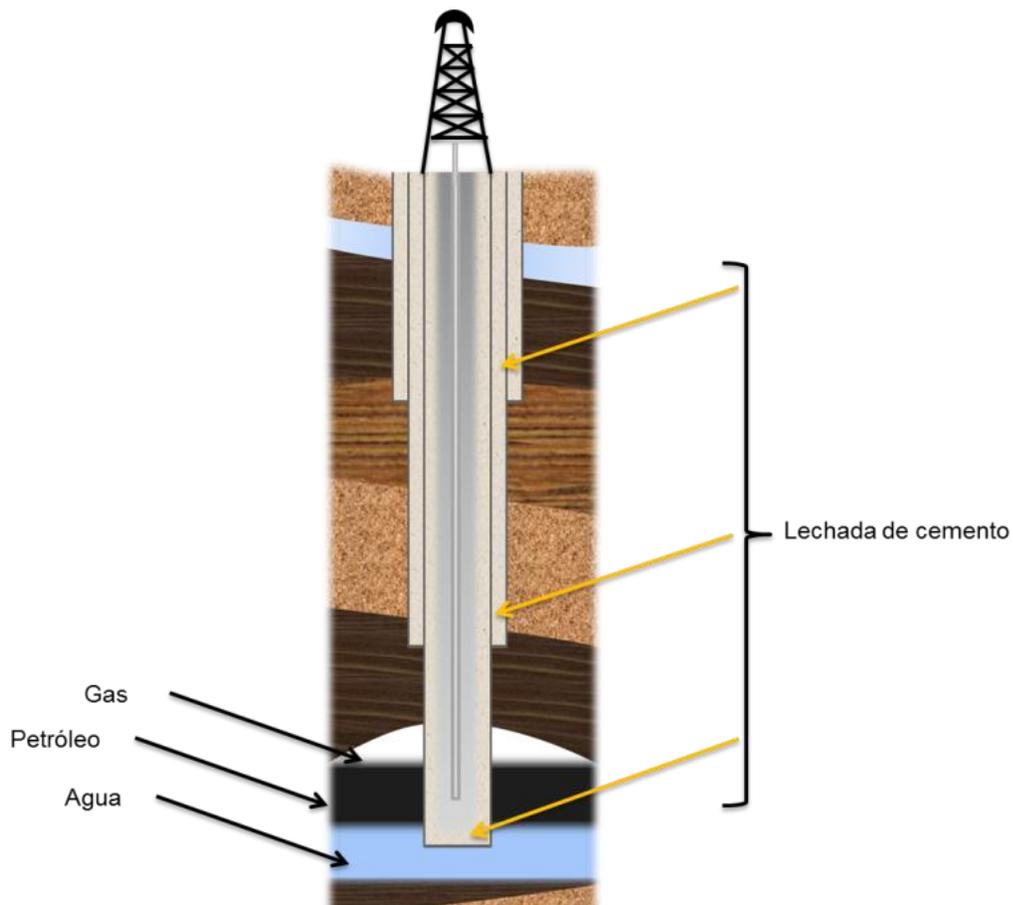


Figura 6. Pozo petrolero, cementación primaria.

Por otro lado, el proceso de cementación secundaria es empleado como:

- ✓ Una medida correctiva de la cementación primaria (forzada).
- ✓ Clausura total de pozos petroleros en abandono (tapones).
- ✓ Clausura parcial de pozos petroleros que presenten una sección donde ha dejado de producir hidrocarburos (tapones).

Cada trabajo de cementación es diseñado dependiendo de los requerimientos exigidos para la construcción de un pozo petróleo y/o gas; debido a esto existen diversos sistemas cementantes que son ajustados a las condiciones de cada pozo. Por lo tanto, es de gran interés elaborar un sistema cementante de amplias prestaciones químicas, físicas y mecánicas, basadas en materiales nacionales, razón por la cual este proyecto tiene como finalidad evaluar un material con propiedades cementantes de origen nacional (arcilla tipo caolinita), para su empleo en el diseño de sistemas cementantes aplicados en pozos petroleros. Sin embargo, para poder evaluar la calidad de un sistema cementante es necesario conocer su comportamiento mecánico y reológico, los cuales establecen los parámetros mínimos exigidos para su utilización en la construcción de un pozo petrolero (etapa de cementación).

A continuación se explicaran los parámetros reológicos y mecánicos que permiten evaluar el comportamiento de las lechadas cementantes para pozos petroleros.

2.1.5 Propiedades reológicas y mecánicas para pozos petroleros.

La reología es conocida como la ciencia que estudia la deformación y flujo de los materiales cuando son sometidos a esfuerzos externos. Por medio de las propiedades reológicas es posible describir el comportamiento de los fluidos que son movilizados a través de las tuberías aplicadas en la construcción de un pozo petrolero (Nelson y

Michaux, 2006). El comportamiento del fluido cementante es descrito a través de la viscosidad y esta es determinada a través de un esfuerzo de corte y tasa de corte, a la cual es sometido el fluido para ser bombeado al pozo petrolero y desplazado hacia el espacio anular (Fig.7) (Nelson y Michaux, 2006).

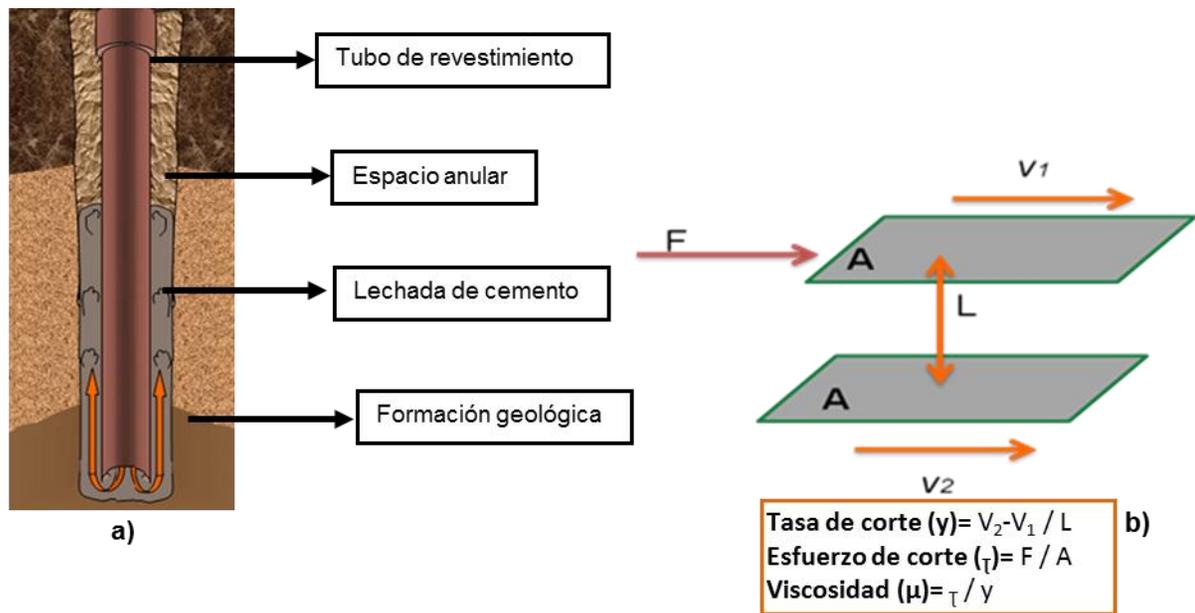


Figura 7. a) Bombeo de la lechada de cemento hacia el espacio anular. b) Flujo entre láminas paralelas (Modificado de Shanriar, 2011).

Según Shanriar (2011), es posible evaluar diversas propiedades de los sistemas cementantes que influyen en la calidad de un pozo petrolero a través de la reología, como lo son:

- ✓ Evaluar la mezclabilidad y bombeabilidad de la lechada de cemento.
- ✓ Determinar la tasa de desplazamiento adecuado para obtener una eficiente remoción de lodo y colocación de la lechada.
- ✓ Controlar la calidad de la materia prima mediante la medición de sus propiedades reológicas.

- ✓ Entender la influencia de los diferentes componentes del sistema cementante.
- ✓ Aceptación o rechazo del sistema cementante en base a sus propiedades reológicas.

Las lechadas de cemento al ser bombeadas al pozo petrolero, son desplazadas a través del tubo de revestimiento como un fluido. Idealmente este flujo presenta un comportamiento laminar, en donde este puede ser comparado con un amplio número de láminas que se mueven paralelamente unas a otras a diferentes velocidades (Fig.7-b). Dicha velocidad de partículas del fluido varía linealmente de una lámina a otra, y puede ser definido como la tasa de corte o gradiente de velocidad (expresada en seg^{-1}) (Nelson y Michaux, 2006).

La viscosidad puede definirse como la resistencia que opone un fluido a fluir, y está se expresa como la relación entre el esfuerzo de corte y tasa de corte (Nelson y Michaux, 2006).

Los fluidos que cumplen con el hecho de que el esfuerzo de corte es proporcional a la tasa de corte son denominados fluidos Newtonianos, representado en un gráfico como una línea recta que pasa por el origen, donde la pendiente es la viscosidad; Los fluidos cuya viscosidad depende de la tasa de corte aplicada y del tiempo durante el cual la tasa es aplicada, son denominados fluidos no Newtonianos, donde un cierto nivel de esfuerzo debe ser aplicado para que el fluido comience a fluir (Shahriar 2011). Las lechadas de cemento para pozos petroleros presentan características no Newtonianas.

Para distinguir entre las características de los fluidos no Newtonianos suelen utilizarse los modelos del Plástico de Bingham y de Ley de Potencia (Fig.8). El modelo de Plástico de Bingham describe que un fluido no fluirá hasta que se aplique un esfuerzo cortante (τ), que exceda a un valor mínimo de punto cedente (τ_0); siendo el punto

cedente el mínimo esfuerzo que necesita aplicársele a un fluido para que inicie movimiento (Nelson y Michaux, 2006). El modelo de Ley de Potencia describe que los fluidos fluyen inmediatamente al aplicárseles una presión, reflejando que la relación entre la tasa de corte y esfuerzo de corte no es lineal. Las ecuaciones de estos modelos son la siguiente:

Plástico de Bingham

$$\tau = y \times \mu_p + \tau_o \quad \text{ecuación 11}$$

τ = esfuerzo de corte; μ_p = Viscosidad plástica; τ_o = punto cedente; y = tasa de corte

Ley de Potencia

$$\tau = \tau_o + K \times y^n \quad \text{ecuación 12}$$

τ = esfuerzo de corte; τ_o = punto cedente; y = tasa de corte; K = índice consistente de fluido;
 n = índice del comportamiento del fluido

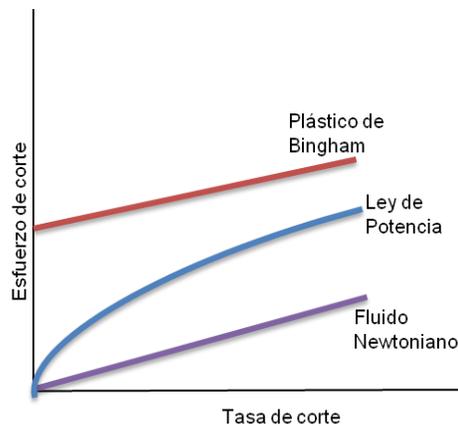


Figura 8. Comportamiento de los distintos modelos reológicos (Nelson y Michaux, 2006).

Existen otras propiedades de suma importancia que deben determinarse en los sistemas cementantes, que competen a las propiedades mecánicas. Estas propiedades son evaluadas debido a que los sistemas cementantes aplicados a pozos petroleros deben soportar diversos esfuerzos, con el fin de prolongar su durabilidad. Estos

esfuerzos son específicamente los producidos por la tubería de revestimiento del pozo y fluidos inyectados durante la producción de hidrocarburos (Nelson y Michaux, 2006).

Las propiedades mecánicas dependen de: las características intrínsecas del cemento petrolero a emplear, relación agua/cemento, densidad de la lechada y de los diferentes aditivos que se empleen en la formulación del sistema cementante. Por lo tanto, las propiedades reológicas y mecánicas son las que rigen los principales requerimientos de un sistema cementante para ser aplicado o no en la etapa de cementación de un pozo; dichas propiedades pueden observarse en el apéndice 8.4 (Nelson y Michaux, 2006).

En base a todo lo presentado anteriormente, esta investigación busca estudiar y evaluar la aplicación de un material nacional (caolinita) como sustituto parcial de cemento en el diseño de sistemas cementantes aplicados a pozos petroleros; con el fin de generar un sistema de buena calidad, que cumpla con los requerimientos mínimos exigidos para su futura aplicación en campo, en la construcción de pozos de petróleo.

A continuación serán nombrados algunos estudios realizados a nivel internacional y nacional, relacionados con la investigación de este trabajo, que sirven de soporte y justificación del mismo.

2.2 Antecedentes.

2.2.1 Internacionales.

Silva *et al.*, (2002), realizaron el estudio del efecto puzolánico de la metacaolinita en cementos Pórtland clase G, para su aplicación en lechadas de cemento para pozos petrolíferos. Estos autores emplearon adiciones de metacaolinita en proporciones de 0, 10, 20, 50 y el 70% peso/peso de cemento y cada una de estas mezclas las sometieron

a pruebas de resistencia a la compresión por medio de un ultrasonido y calorimetría diferencial de barrido (sumergidas previamente en agua por 28 días), y posteriormente a las mezclas resultantes de estos ensayos las analizaron por MEB y DRX. Por medio de estos estudios los autores concluyeron que las altas resistencias a la compresión son obtenidas en lechadas de cemento con adiciones en metacaolinita en 20%, pues a este porcentaje de adición ocurre un mayor aumento de la resistencia del cemento y disminución de la permeabilidad, mientras que a porcentajes mayores a 50% en adición de metacaolinita no ocurre la disminución de la permeabilidad ni el aumento a la resistencia del cemento.

Gutiérrez *et al.*, (2004), realizaron el análisis del proceso térmico del caolín para la producción de metacaolín a partir de cinco muestras comunes en el mercado colombiano, las cuales fueron analizadas por medio de DRX e IR para conocer su composición química y mineralógica; además analizaron las muestras por ATD y ATG para evaluar el comportamiento del caolín frente a elevadas temperaturas. Posteriormente trataron térmicamente las muestras entre 400°C y 1000°C para la obtención de diferentes metacaolines que fueron analizados por IR y DRX, con el fin de seguir el proceso de transformación del material y por último evaluaron su actividad puzolánica por medio de las normas ASTM C311. Estos autores indican que el proceso de deshidroxilación del caolín ocurre entre los 450 y 700°C, en donde a los 400°C solo el 10% del caolín es transformado, mientras que a 600°C el 90% del material está completamente deshidroxilado, y apto para emplearse como puzolana de alta calidad en mezclas de cemento y hormigón.

Gutiérrez *et al.*, (2004), 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 arcillas comerciales de diferentes regiones de Colombia. Los caolines naturales y productos térmicos fueron evaluados mediante

DRX, FTIR, ATD y ATG, complementariamente fue evaluada la actividad puzolánica de morteros adicionados con 20% de metacaolín a edades de 7 y 28 días por el método de Frattini y norma ASTM C311. Los resultados obtenidos indican que las muestras con mayor contenido de caolinita y calcinadas entre 600°C y 800°C muestran mayor grado de transformación e índice de resistencia mecánica, además de incremento de la resistencia a los 28 días.

Chakchouk *et al.*, (2006), estudiaron el potencial uso como material puzolánico de diferentes minerales de arcillas de distintas localidades de Túnez, aplicando DRX/FRX para conocer el porcentaje de illita, montmorilonita, moscovita y caolinita en las muestras. Además por medio de ATD/ATG delimitaron el intervalo de temperaturas de calcinación para la obtención de los minerales de arcilla termo-activadas, a las cuales les aplicaron el ensayo de resistencia a la compresión por 28 días, donde obtuvieron que las muestras con mayor contenido de caolinita presentan la mayor resistencia a la compresión, por ende la mejor actividad puzolánica. Por medio de los análisis y ensayos que realizaron estos autores concluyeron que 700°C es la temperatura óptima para calcinar la caolinita; adicionalmente deducen que las arcillas ricas en caolinita son buenas puzolanas, a diferencia de las arcillas con composición predominante en illita, montmorilonita y moscovita.

Suyan *et al.*, (2006), diseñaron cuatro lechadas cementantes de composiciones distintas con el uso de metacaolín y grafito como aditivos. A estas lechadas les evaluaron resistencia a la compresión y permeabilidad, en ciclos térmicos de alta temperatura (70, 350 y 450°C), en los cuales encontraron que la proporción del 15-5% de grafito-metacaolín en el sistema cementante imparte una mejora en las propiedades reológicas, mejorando la resistencia y la permeabilidad de la mezcla a ciclos de temperaturas menores a 450°C. Por lo tanto el diseño de lechada que contiene metacaolín y grafito en el rango de 5-15% proporciona una excelente formulación de

lechada de cemento para procesos de combustión *in-situ* para pozos petrolíferos de bajo contenido de agua.

Torres y Gutiérrez (2007), evaluaron el desempeño de dos tipos de metacaolín (originalmente 48 y 97% de caolinita) adicionados a morteros y hormigones de cemento Pórtland en proporciones de 10 y 20%, a los cuales determinaron la actividad puzolánica por medio de las normas ASTM C311 y por el contenido de cal fijada en la reacción de hidratación a través del ATG. Además evaluaron las propiedades de absorción capilar y permeabilidad a cloruros. Por medio de estos análisis determinaron que las mezclas de metacaolín provenientes de la materia prima de mayor pureza (97% caolinita) presentaron un mejor comportamiento que la de menor pureza, sin embargo la diferencia entre las propiedades mecánicas y de durabilidad de las mezclas con 20% de adición de los dos tipos de metacaolín fue mínima, por lo tanto concluyeron que los caolines de menor pureza pueden ser empleados para la producción de puzolanas de buena calidad.

Samet *et al.*, (2007), estudiaron las arcillas caolínicas de la región de Tabarka, Túnez, para su evaluación como puzolanas artificiales, por medio de su activación térmica y análisis de DRX, FRX, ATD, ATG y resistencia a la compresión a los 7, 28 y 91 días, con el fin de comprobar el efecto de tres variables (la temperatura de calcinación, la superficie específica de la arcilla calcinada y el porcentaje de adición de la arcilla termo activada en el diseño de la lechada cementante). Sus estudios concluyeron que las propiedades mecánicas de los cementos son regidas principalmente por el porcentaje de incorporación y la finura de la arcilla calcinada, a partir de esto determinaron que los resultados óptimos para la formulación de una mezcla de cemento recaen en adicionar menos del 30% de arcilla calcinada con una finura Blaine de 7700 cm²/g, calcinada previamente a 700°C.

Arikan *et al.*, (2008), evaluaron el desempeño de un aditivo en cemento de bajo costo basado en metacaolín. Realizaron el estudio con 3 caolines de diferentes composiciones, entre 41,6 -73,6% de caolinita a los cuales les aplicaron DRX, SEM, ATD, ATG, granulometría laser, activación térmica y el ensayo de resistencia a la compresión. Por medio de estos estudios los autores concluyeron que la aplicación de caolín termo-activado ofrece una mejora del 15% de la resistencia a la compresión, que la activación térmica a 750°C durante 1 h es suficiente para obtener puzolanas de buen rendimiento, además concluyeron que la adición de metacaolinita no afecta a la resistencia a la flexión de los morteros en todas las edades de endurecimiento y que los caolines con composición menor a 41,6% en caolinita no generan buen material puzolánico, pero si aquellos con un porcentaje superior a 50%.

Torres *et al.*, (2011), realizaron el estudio comparativo de 5 caolines provenientes de diferentes regiones de Colombia para la producción de metacaolín, a dichos caolines los caracterizaron por medio de FRX, DRX, IRTF, ATD y MEB, y posteriormente los activaron térmicamente para generar los diferentes tipos de metacaolín; a los cuales evaluaron su actividad puzolánica por medio de la norma ASTM C311. A través de los resultados que obtuvieron estos autores concluyeron que los caolines de mayor pureza y menor grado de cristalinidad son mejores materias primas que los caolines más cristalinos y de menor pureza, sin embargo una pureza de 50% en caolín es suficiente para generar una puzolana de buena calidad.

2.2.2 Nacionales.

Los estudios realizados en Venezuela sobre el uso de minerales de arcilla termo-activados como aditivos en lechadas cementantes, solo fue encontrada una investigación realizada por Bastos *et al.*, (2011), en la cual estudian el potencial uso de un material puzolánico nacional en la formulación de lechadas cementantes resistentes

a altas temperaturas. Estos autores realizaron la caracterización química, física y mineralógica (DRX, IRTF y MEB) de la materia prima de la puzolana (caolín nacional), y la determinación del rango de activación para la producción de la misma (metacaolín), por medio de DRX e IRTF. A partir de estos resultados obtuvieron que el rango de activación térmica del material puzolánico está presente entre 700 y 800°C.

Con respecto a las demás investigaciones realizadas sobre minerales de arcilla en Venezuela, la mayoría no son afines al tema de estudio. Estas se encuentran principalmente enfocadas en la caracterización geológica de las arcillas. Como es el caso de Reyes *et al.*, (2011), quienes estudiaron la geología y potencialidad comercial del sector Tierra Blanca en el estado Bolívar, por medio de 7 muestras, 6 de la zona de estudio y 1 del sector Km 88 para su comparación en productividad comercial. A estas muestras le analizaron su composición mineralógica por medio de DRX y granulometría por medio de tamizado. En los resultados reportan que la mineralogía de las muestras consiste principalmente en cuarzo (SiO_2) y caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) y por medio del segundo obtuvieron que las muestras no eran granulométricamente uniformes. De acuerdo a los valores de los análisis químicos obtenidos en las muestras de Tierra Blanca y las posteriores comparaciones con valores de otros análisis de caolín de la región del Km 88, los autores concluyeron que este caolín puede ser catalogado como “aceptable” y competitivo, en el mercado internacional.

Mediante estos trabajos consultados es posible concluir de manera general que los caolines ricos en caolinitas de bajo grado de cristalinidad son mejores materias primas que los caolines con menores proporciones de caolinitas de mayor grado cristalino. Sin embargo una composición de 50% en caolinita es suficiente para generar una puzolana de buena calidad, que produzca sistemas cementantes con mejoras en cuanto a sus propiedades mecánicas y reológicas, siempre y cuando las adiciones de este material en sistemas cementantes sean menores al 30%.

2.3 Zona de estudio.

2.3.1 Ubicación.

La zona de estudio está ubicada en las cercanías del sector Km 88 estado Bolívar, Venezuela, a 388 Km de la ciudad de Puerto Ordaz, por la carretera Upata (Fig.9). Esta zona está limitada al norte por el pueblo Las Claritas, al sur por el pueblo Piedra Virgen, al este por el límite político territorial entre el estado Bolívar, Venezuela y Guyana y al oeste por el Cerro Amorrety-San Isidro. Las coordenadas geográficas de la zona son 6°. 7'.30'' y 61°.24'.52''.

En la zona de estudio está presente la empresa de explotación minera MIBAN, específicamente la concesión Venamo. Estos depósitos son blancos y varían a partir de profundidades de 5 a 30 m o más de caolín, y su génesis está asociada a la acción de la meteorización sobre las rocas madres principales de la zona, como lo son granitos, gneises, pizarras y otras rocas metamórficas precámbricas (China Clay Guayana, 2011).

Caracterización física, química, mineralógica y morfológica de caolín nacional, para su aplicación en sistemas cementantes empleados en pozos petroleros.

Martínez Francis

Revisión bibliográfica



★ Yacimiento de Caolín del Km 88; / vía principal
Figura 9. Ubicación de la zona de estudio.

2.3.2 Marco Geológico.

La zona de estudio está ubicada dentro del Escudo de Guayana (Venezuela) de edad Precámbrica, el cual ha sido dividido según sus las características petrológicas, estructurales y tectónicas en cuatro regiones: Provincias de Imataca, Pastora, Cuchivero y Roraima (González de Juana *et al.*, 1980).

La zona de estudio se encuentra dentro de la Provincia de Pastora, la cual está caracterizada por una secuencia de rocas volcánicas ácidas y básicas y rocas sedimentarias asociadas, que han sufrido un metamorfismo de grado bajo, el cual alcanza localmente la facies de la anfibolita (González de Juana *et al.*, 1980).

Las formaciones constituyentes de esta provincia son:

- ✓ Formaciones El Callao y Cicapra (constituyen el Grupo Carichapo).
- ✓ Formación Yuruari.
- ✓ Formación Caballape (dentro del Complejo Supamo).

El Grupo Carichapo se ubica infrayacente a la Formación Yuruari, limitada por una discordancia estructural y suprayacente a esta se encuentra la Formación Caballape en un contacto intrusivo concordante. Sin embargo, la zona de estudio abarca solo una pequeña extensión de esta provincia, específicamente una pequeña área del Complejo Supamo (Fig.10), que consiste en rocas ígneas ácidas de carácter sódico, paragneis, cuarzo feldespático y zonas de migmatitas, entre las rocas ígneas se han descrito granitos, granodioritas, cuarzo dioritas, tonalitas y trondhjemitas. El Complejo Supamo es del Precámbrico Arqueano, su edad esta alrededor de 2817 ± 57 m.a – 2595 ± 50 m.a. (Chase 1965).

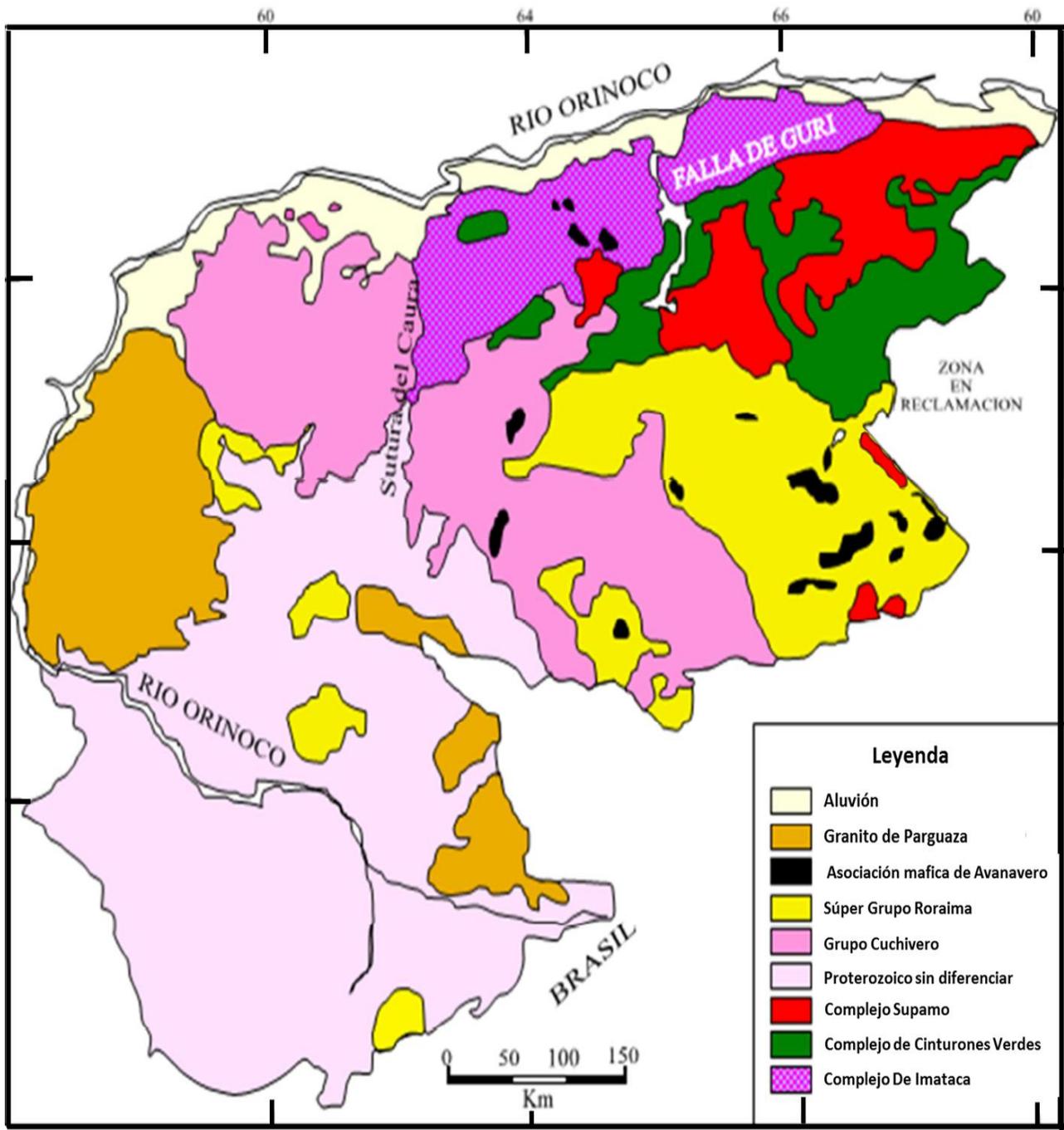


Figura 10. Mapa Geológico del Estado Bolívar (Mendoza, 2000 en Morgado, 2004).

3. Metodología Experimental

En esta sección del trabajo se explica detalladamente la metodología experimental desarrollada para cumplir los objetivos planteados, haciendo referencia a los distintos métodos y equipos utilizados. Así mismo, son descritas las distintas etapas que componen este estudio, las cuales son: el trabajo de campo, trabajo de laboratorio y trabajo de oficina.

3.1 Trabajo de Campo.

El trabajo de campo fue llevado a cabo en el yacimiento de caolín del sector kilómetro 88 estado Bolívar, Venezuela (Fig.11). En dicho trabajo se procedió a la toma de aproximadamente 100 Kg de caolín, extraídos directamente del yacimiento con la ayuda de una pala de acero inoxidable, y almacenados en bolsas plásticas de 40 litros (Fig.12).

Los 100 Kg de muestra fueron extraídos de 4 puntos diferentes del yacimiento (Fig.13), seleccionados de forma aleatoria debido a la homogeneidad del mismo, pues al estudiarlo se pudo observar que el color, la granulometría y mineralogía no presentaban variaciones apreciables en todo el yacimiento. En cada punto de muestreo se recolectaron aproximadamente 25 Kg de caolín y estos fueron almacenados en bolsas plásticas rotuladas como K-1, K-2, K-3 y K-4; en la tabla 7 se describen las muestras recolectadas.

Caracterización física, química, mineralógica y morfológica de caolín nacional, para su aplicación en sistemas cementantes empleados en pozos petroleros.

Martínez Francis

Metodología experimental

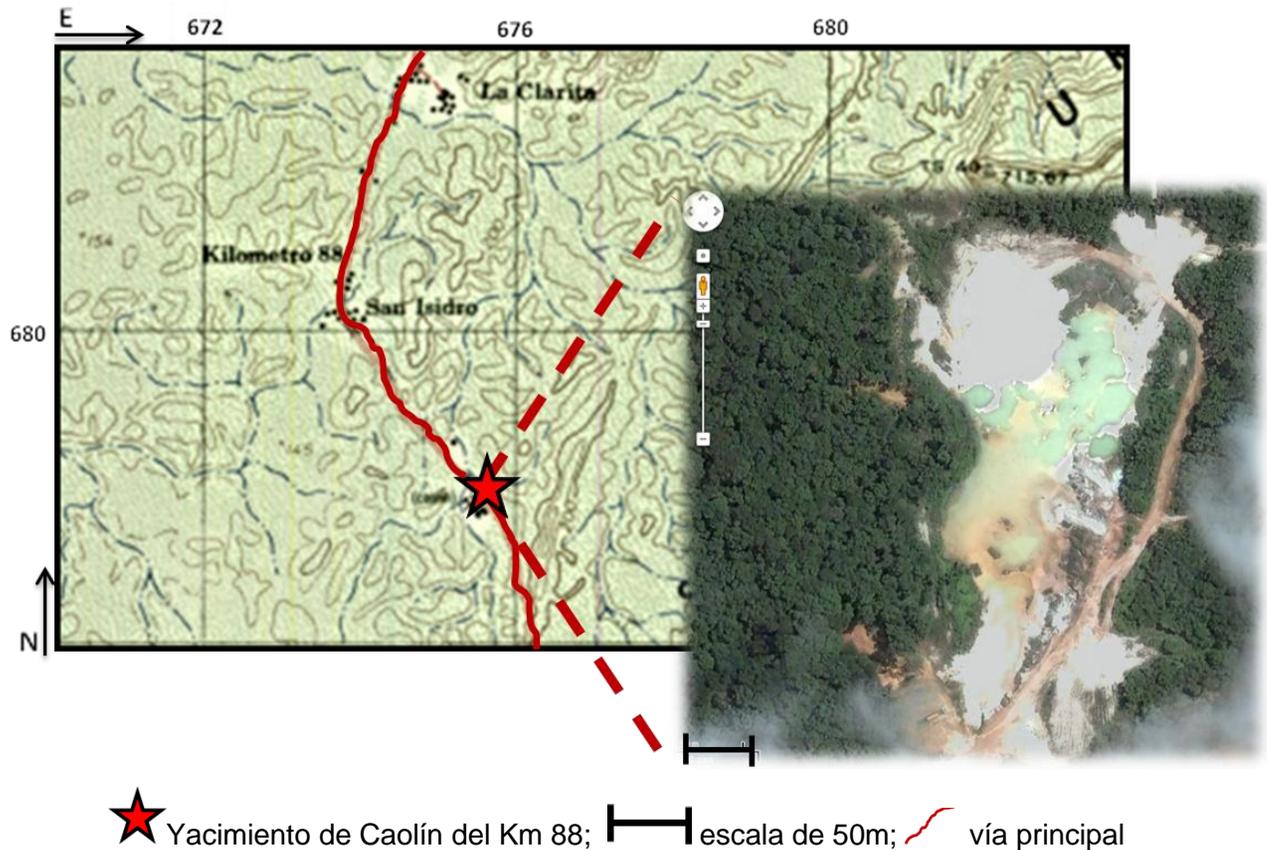


Figura.11. Ubicación de la zona de trabajo de campo.

Tabla 7. Descripción de las muestras recolectadas en campo.

Muestra	Descripción
K-1, K-2, K-3 y K-4	Material de color blanco, con algunas partículas de color negro. Presenta granos de cuarzo visibles tamaño arena, esta conformado por partículas tamaño arena, limo y arcilla.

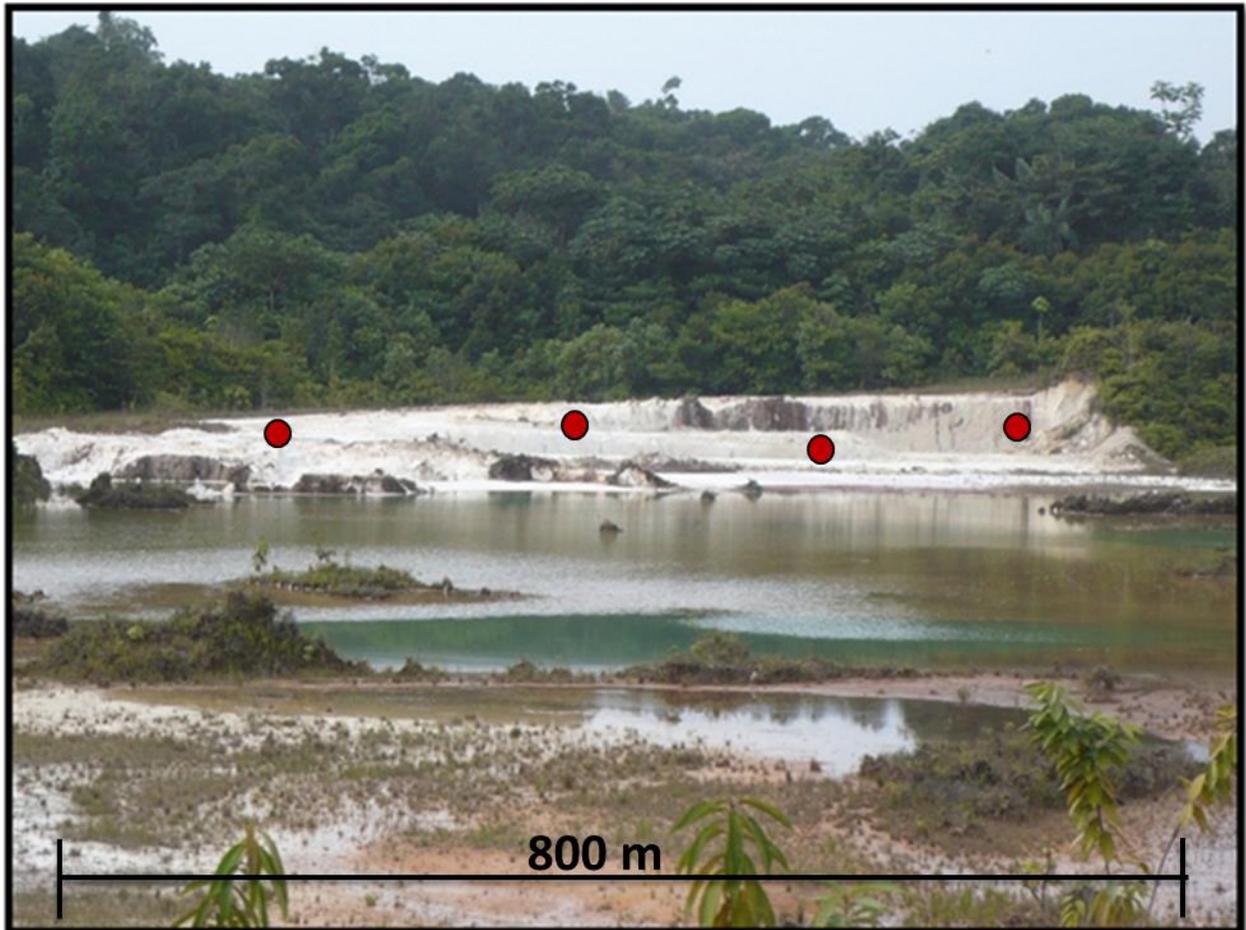
Caracterización física, química, mineralógica y morfológica de caolín nacional, para su aplicación en sistemas cementantes empleados en pozos petroleros.

Martínez Francis

Metodología experimental



Figura.12. Recolección y almacenamiento de las muestras.



● Puntos de muestreo; ┆ Escala;

Figura.13. Ubicación de los puntos de recolección de muestras.

3.2 Trabajo de Laboratorio.

La etapa de laboratorio estuvo comprendida por la metodología expuesta en la Fig.14, que esquematiza de manera general el trabajo experimental realizado. Posteriormente cada fase será explicada con detalle.

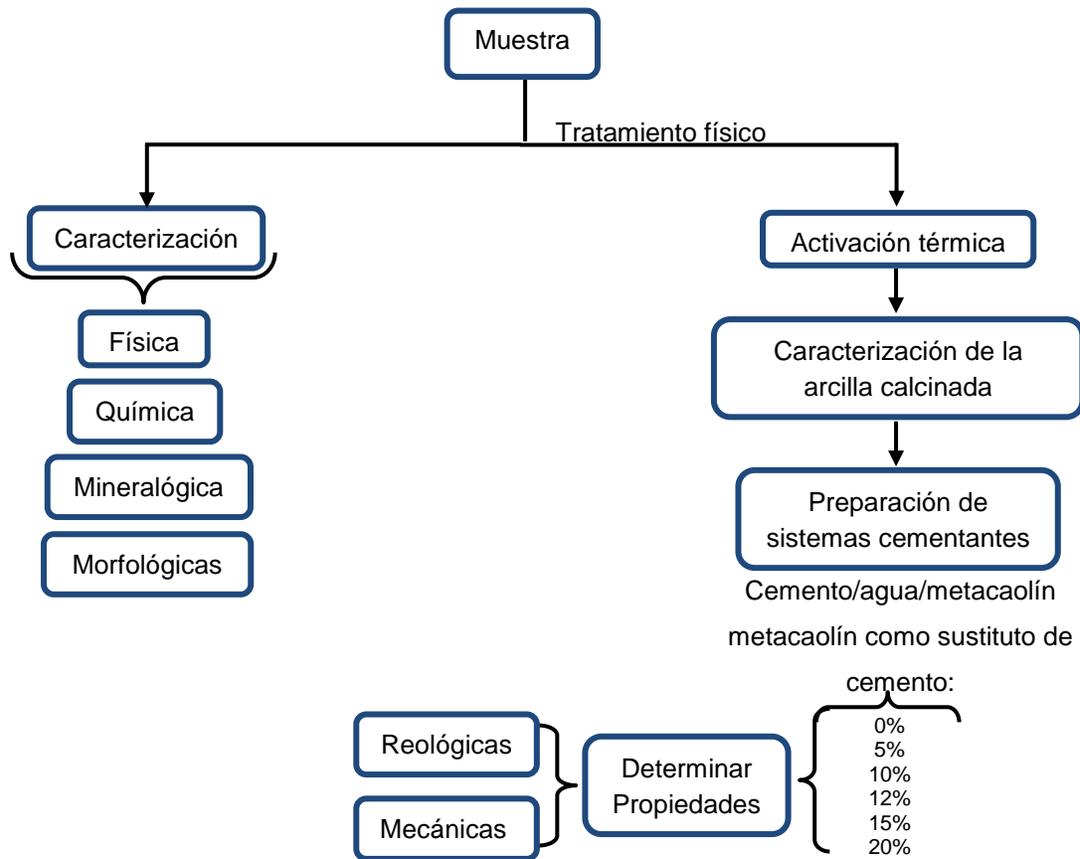


Figura 14. Esquema general del procedimiento experimental.

3.2.2 Tratamiento físico.

El tratamiento físico se inició homogenizando las 4 muestras tomadas, agregando todas las muestras sobre una bolsa plástica extendida en el piso del laboratorio, donde se mezclaron con una pala de acero inoxidable, hasta asegurar una muestra homogénea (Fig 15). Luego se realizó el cuarteo de la muestra total empleando la misma pala de acero inoxidable, dividiendo la muestra en cuatro partes y tomando solo dos cuadrantes del cuarteo, obteniendo aproximadamente 50 Kg del material, que fueron cuarteados nuevamente, aplicando la misma metodología empleada anteriormente para el cuarteo, obteniendo aproximadamente 25 Kg de la muestra que se almacenaron en una bolsa plástica (40 L de capacidad), rotulada como MK para su posterior tratamiento físico, el

Caracterización física, química, mineralógica y morfológica de caolín nacional, para su aplicación en sistemas cementantes empleados en pozos petroleros.

Martínez Francis

Metodología experimental

cual se basó en el disgregado, tamizado y secado de la muestra. En cuanto a los 75 Kg restantes se almacenaron en dos bolsas plásticas de 40 L de capacidad como muestras de reserva, rotuladas MKR.



Figura 15. Cuarteado de la muestra. A-muestra mezclada y dividida; B-Recogiendo la muestra de reserva; C y D-Cuarteador Jone utilizado.

Para el tratamiento físico se pesaron 22 Kg de la muestra en una balanza, los cuales fueron disgregados con la yema de los dedos; posteriormente esta muestra fue tamizada por vía húmeda empleando agua destilada y un tamiz de acero inoxidable de 325 mallas (Fig.16). Una vez realizado el tamizado la fracción fina (menor a 45 μm) y gruesa (mayor a 45 μm) fueron secadas en una estufa a 100 $^{\circ}\text{C}$ por 24 horas, y almacenadas por separado en 5 envases de plástico de 4 Kg de capacidad, 3 rotulados como $\text{MKT}\leq 45 \mu\text{m}$ y 2 rotulados como $\text{MKT}\geq 45 \mu\text{m}$.



Figura 16. Tamizado vía húmeda de la muestra (tamiz 325 mallas).

Luego del tratamiento físico de la muestra se pesaron 10 Kg de la fracción menor a 45 μm , para ser mezclados, homogenizados y posteriormente cuarteados. A fin de obtener muestras representativas se utilizó un cuarteador universal de Jones (Fig.15-c y Fig.15-d), de capacidad de 10 Kg, obteniendo dos muestras de 5 Kg, una de estas fue almacenada en un envase de plástico rotulado como $\text{MKTR}\leq 45\mu\text{m}$ y la otra fue cuarteada nuevamente cuatro veces, obteniendo una muestra de 300 g, almacenada en

una bolsa plástica y rotulada como $MKA \leq 45 \mu m$, a partir de la cual se tomaron todas las alícuotas para los análisis físicos, químicos, mineralógicos y morfológicos.

3.2.3 Caracterización física.

3.2.3.1 Porcentaje de humedad y pérdida por ignición.

Para la determinación del porcentaje de humedad se introdujo una cantidad de masa conocida en una estufa a $100^{\circ}C$ por 2 horas, para luego calcular el porcentaje de humedad mediante una relación de pérdida de masa antes y después del calentamiento de la muestra. Una vez determinado el porcentaje de humedad, se realizó la determinación de la pérdida de masa por ignición mediante la calcinación de las muestras a $1000^{\circ}C$ por 2 horas en una mufla (capacidad máxima $1100^{\circ}C$) acoplada a una termocupla.

3.2.3.2 Gravedad específica.

Para la determinación de la gravedad específica de la muestra se analizaron aproximadamente 5 g de caolín en un picnómetro de helio, específicamente Accupyc II modelo 1330 V2.04N de Micromeritics®, siguiendo la metodología establecida por la norma ISO-10461-19 (Apéndice, sección 8.1).

3.2.3.3 Granulometría.

La determinación de distribución granulométrica para la fracción menor a 325 mallas (0,045 mm) fue llevada a cabo mediante un dispersómetro láser modelo Mastersizer 2000 marca Malvern Instruments®. Este equipo permite determinar el tamaño de partículas de una muestra en el rango entre 0,04 y 500 micrómetros. El principio de este

equipo se basa en el efecto que se produce al irradiar las partículas con un haz de rayos laser, dicho impacto causa diversas reflexiones que son registradas por el equipo y dependiendo del valor de intensidad que cada reflexión registre, esta corresponderá a un tamaño de partícula en específico. Por otro lado, este equipo tiene un programa de tratamiento estadístico que interpreta las desviaciones y los refleja en forma de distribución granulométrica (Kippax, 2005)

En cuanto al proceso empleado, se dispersó una alícuota de 5 g de la muestra en una solución de hexametáfosfato de sodio al 0,5% p/v, con la ayuda de un ultrasonido, para evitar la aglomeración de las partículas, luego la muestra dispersada se agregó en la cubeta del equipo y se procedió al análisis.

3.2.3.4 Área superficial específica.

El área superficial específica fue determinada por el método Brunauer-Emmet-Teller (BET) mediante adsorción de nitrógeno, en un equipo Gemini modelo 2375 marca Micrometrics ®. Este equipo determina el volumen de gas necesario para la saturación de la superficie de un sólido a -196°C y la presión a la cual las moléculas adsorben gas hasta lograr la saturación de la superficie lo cual es representado mediante una isoterma de adsorción (Gregg and Sing, 1982). Este análisis fue llevado a cabo por el equipo técnico de analítica de PDVSA-NTEVEP. Para ello se desgasificó 1 g de la muestra de caolín, calentándola a 100°C por 24h y luego introduciéndola en el equipo.

3.2.4 Composición química.

3.2.4.1 Fluorescencia de rayos X.

Para la determinación de Si y Al fue empleado un espectrómetro de fluorescencia de rayos X marca Bruker S4 Pioneer ®, el programa 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. Una vez ya enfriada la muestra se procedió a transformarla en una pastilla empleando una prensa hidráulica, dicha pastilla fue introducida en el portamuestra del equipo para el análisis (Claisse y Blanchette, 2004). El método empleado para la minimizar el efecto matriz de la muestra fue el de parámetros fundamentales por intensidades.

3.2.4.2 Espectrometría de emisión atómica ICP.

Para la determinación del contenido de K, Na, Mg, Ca, Fe y Ti en la muestra fue empleado un espectrómetro de emisión atómica con atomización electrotérmica, Marca Teledyne Leeman Labs., Modelo Prodigy high dispersión ® y un microondas CEM modelo Mars 5 ®.

La metodología aplicada para la disolución de la muestra fue la recomendada por el manual del equipo de la CEM Corporation, específicamente el método Clay y Acid Boric (EPA-3051), que se basa en la disolución de 0,2 mg de muestra en una mezcla de

ácidos concentrados (1 mL HCL, 3 mL HNO₃ y 7 mL HF) en un recipiente HP500 del equipo CEM modelo Mars 5 ®. Esta mezcla de ácidos más la muestra se dejó en reposo durante 30 minutos para su posterior introducción en el equipo microondas a 210°C y 130 psi, por 10 minutos. Al terminar este proceso los envases con la solución se dejaron enfriar, para luego agregarles 30mL de H₃BO₃ 5% p/v para neutralizar el residuo de HF que pudiera haber quedado sin reaccionar. Posteriormente se procedió a introducir nuevamente la solución en el equipo CEM-Mars 5 a 210°C y 100 psi, por 5 minutos. Luego se dejó enfriar la solución para así trasvasarla a un balón aforado de teflón de 50 mL.

Los patrones empleados para la determinación de los elementos químicos de interés se realizaron a partir de la dilución de patrones certificados de 1000 ppm, específicamente se realizaron 5 patrones multielementales de 1 ppm, 2 ppm, 4 ppm, 10 ppm y 20 ppm. Este análisis fue llevado a cabo en conjunto con el equipo técnico de analítica PDVSA-INTEVEP.

3.2.4.2 Espectrometría en el infrarrojo (IRFT).

Para identificar las bandas características de los minerales presentes en la muestra, fue preciso realizar el análisis de espectroscopia en el infrarrojo. Este análisis fue realizado por el equipo técnico de analítica PDVSA-INTEVEP, utilizando un espectrofotómetro Nicolet modelo Magna IR760 ®. El sólido dispersante para la fabricación de las pastillas a analizar por IR fue KBr. Las pastillas se realizaron mezclando la muestra sólida con KBr (puro y seco) en una relación 1:2, comprimiendo la mezcla homogénea mediante una prensa. Posteriormente la muestra fue colocada en el equipo para analizarla en la trayectoria del ángulo incidente a longitudes de onda de 400 a 4000 cm⁻¹.

3.2.5 Composición mineralógica.

3.2.5.1 Difracción de rayos X.

Para la caracterización mineralógica se utilizó la técnica de Difracción de Rayos X, empleando un difractómetro marca PANalytical modelo X'Pert PRO ® con ánodo de Cu radiación $K\alpha_1$ (1,54060 Å) utilizando un voltaje generador de 45kV y una corriente de 40 mA. Las fases cristalinas fueron identificadas por medio del programa X'Pert HighScore Plus y la base de datos PDF-2 Release 2005 de la ICDD. Se registraron los difractogramas para el intervalo 2θ entre 5 y 60°, con un tamaño de paso de 0,02 y un tiempo por paso de 20 segundos.

El método empleado para la identificación de minerales por difracción de rayos X fue el método de polvo cristalino, el cual se basa en que todas las partículas cristalinas presentan un diagrama de difracción único. Por lo tanto, para la identificación de los minerales se comparan los difractogramas con materiales de referencia (Skoog *et al.*, 2001).

Dicho análisis se llevó a cabo pulverizando y homogenizando en un mortero de ágata ≈1g de la muestra, la cual luego fue colocada en un portamuestra para ser analizada por el equipo (Skoog *et al.*, 2001).

3.2.5.2 Identificación descriptiva de minerales por lupa.

Para describir los minerales presentes en la muestra de caolín que no pudieron ser identificados por DRX (debido a su baja concentración), se empleó una lupa modelo Lancer, con un aumento de 0,1X a 100X.

En la descripción de los minerales, primero se procedió a observar la muestra bajo la lupa, con el fin de identificar los principales tipos de partículas que constituyen la muestra. Luego se procedió a separar las partículas de características diferentes que componían a la muestra (con la ayuda de una pinza metálica), y agruparlas en bolsas plásticas diferentes. De esta forma, se logró agrupar 4 tipos de partículas diferentes de colores: rojo, negro, amarillo e incoloro. Posteriormente cada grupo de partículas fueron descritas e identificadas bajo la lupa.

3.2.5.2 Microscopia electrónica de barrido.

Con el fin de conocer la morfología de la fracción menor a 325 mallas del caolín del Km 88, se procedió a analizarla mediante un microscopio electrónico de barrido modelo Quanta 250 FEG marca FEI. Este análisis fue llevado a cabo colocando una cantidad muy pequeña de la muestra (aproximadamente 0,01 g) sobre un porta muestra, con la ayuda de una cinta de carbono y luego para eliminar el exceso de partículas se empleó aire comprimido. El portamuestra fue colocado en una base de metal e introducido en la cámara de vacío del microscopio. Dicho análisis fue realizado en conjunto al equipo técnico de PDVSA-INTEVEP.

3.2.6 Evaluación del comportamiento térmico de la muestra.

Para la determinación del comportamiento térmico de la muestra se realizó una curva termogravimétrica calentando 100 g de caolín en una mufla, desde 50°C hasta 1000°C, dejando la muestra 1 hora en cada temperatura de interés (50°C, 100°C, 200°C, 300°C, 400°C, 500°C, 550°C, 600°C, 650°C, 700°C, 750°C, 800°C, 850°C, 900°C y 1000°C) y llevándola a peso constante; con el fin de determinar la pérdida de masa con respecto a la temperatura, para así poder definir la temperatura a la cual la caolinita presente en el

caolín ha perdido el porcentaje de masa atribuido a la deshidroxilación de la caolinita, que es equivalente a la transformación de la caolinita en metacaolinita.

3.2.7 Activación térmica de la muestra.

A través de la curva termogravimétrica obtenida es posible observar un rango de temperaturas en las que la caolinita pierde hidroxilos. Por lo tanto, a fin de identificar la reactividad de las arcillas calcinadas a diferentes temperaturas, se procedió a realizar el análisis de reactividad empleando la técnica de conductividad.

Para llevar a cabo este análisis se procedió a calcinar 4 muestras de caolín (10 g) a temperaturas diferentes, durante una hora. La primera muestra se calcinó a 550°C (temperatura teórica de la deshidroxilación de la caolinita), la segunda a 600°C, la tercera a 650°C y la cuarta a 700°C (último valor de temperatura en la curva termogravimétrica en donde la muestra pierde masa). Posteriormente se pesaron 3 g de cada una de las muestras calcinadas en una balanza analítica, las cuales se agregaron en un balón con tapa de 50 mL, con un agitador magnético y 30 mL de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0,08 M. A su vez estos balones se sumergieron en un baño de aceite a 40°C con agitación magnética constante sobre una plancha. Luego se realizaron las medidas de conductividad del blanco y de las 4 soluciones a cada hora, con la ayuda de un conductímetro PCE-CM 41 (Costafreda, 2008). Una vez ya finalizado el análisis de conductimetría, se procedió a determinar la conductividad de diversas soluciones de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a diferentes concentraciones, con el fin de establecer una curva de calibración de conductividad vs concentración (ver apéndice, sección 8.6), para así aplicar un análisis de regresión a los resultados obtenidos a través del ensayo de conductimetría, de manera de presentar los resultados en función de la concentración de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

A partir de este análisis de reactividad se determina la temperatura óptima para calcinar la muestra de caolín, que se empleara posteriormente en la evaluación de los diseños de lechadas de cemento.

3.2.8 Análisis del caolín activado térmicamente.

Posterior a la calcinación de la muestra, la misma fue analizada empleando un picnómetro de helio y un espectrómetro de infrarrojo (equipos y metodologías empleados en la sección 3.2.3.1, 3.2.3.2), con el objetivo de determinar los cambios de fase de la muestra. Estos análisis fueron realizados en conjunto al equipo técnico de PDVSA-INTEVEP.

3.2.9 Procedimiento para la elaboración de los sistemas cementantes a base de metacaolinita, agua y cemento G.

Con el fin de evaluar los porcentajes óptimos de sustitución de metacaolín en cemento clase G, fue necesario elaborar diferentes lechadas de cemento. El esquema experimental general empleado en esta etapa está representado en la Fig.17.

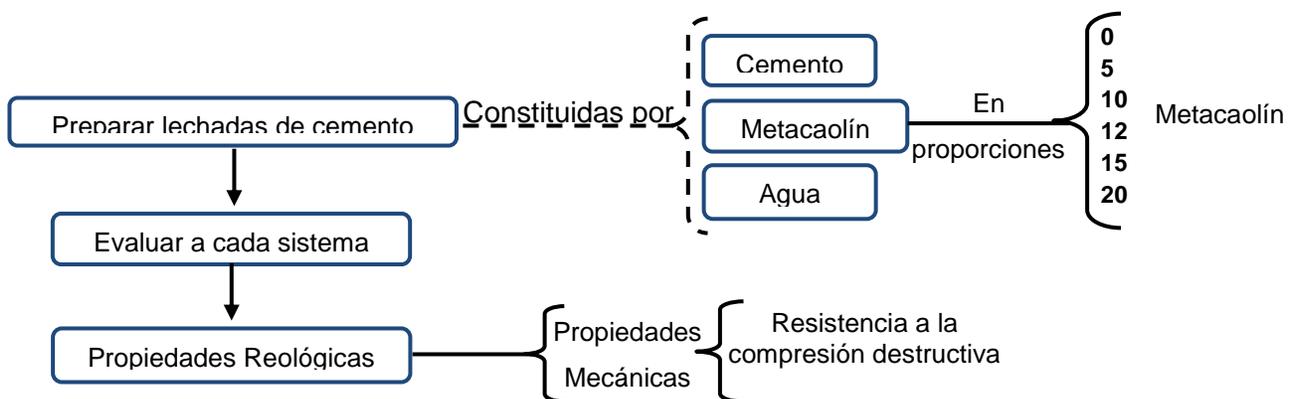


Figura 17. Esquema experimental para la determinación del porcentaje óptimo de sustitución de Metacaolinita.

3.2.9.1 Preparación de lechadas de cemento.

La metodología empleada al preparar las lechadas de cemento estuvo regida por la norma ISO 10426-2 (ver apéndice, sección 8.2.1). El diseño de estos sistemas se basó en la cantidad de agua, cemento y metacaolín empleados para su elaboración, dichas cantidades empleadas se presentan en la tabla 8.

Tabla 8. Materiales empleados para la elaboración de los sistemas cementantes de 0, 5, 10, 12, 15 y 20% de metacaolinita como sustituto de cemento.

Cantidad de metacaolín como sustituto	Metacaolín (g) ($\pm 1 \times 10^{-2}$)	Cemento (g) ($\pm 1 \times 10^{-2}$)	Agua (g) ($\pm 1 \times 10^{-2}$)
0 %	0	654,14	397,48
5 %	26,41	630,77	394,44
10 %	53,64	606,68	391,30
12 %	64,76	596,84	390,02
15 %	81,70	581,85	388,07
20 %	110,64	556,24	384,74
Total	337,15 (sin contar replicas)	3044,67 (sin contar replicas)	2346,05 (sin contar replicas)
Densidad de las lechadas	14,5 lb/gal		

3.2.10 Determinación de las propiedades reológicas, mecánicas y morfológicas de los sistemas cementantes diseñados con metacaolín.

3.2.10.1 Reología.

Esta prueba fue realizada con el fin de determinar la viscosidad plástica y el punto cedente de cada sistema a base de metacaolín, cemento y agua. La metodología empleada fue la establecida por la norma ISO 10426-2 (ver apéndice, sección 8.2.2) y el equipo utilizado para la realización de estas evaluaciones fue un viscosímetro rotatorio modelo CHAN 35 marca EG&G CHANDLER Engineering®.

A partir del resultado obtenido en esta prueba se pudo preseleccionar cuál de los sistemas elaborados son aptos para la determinación de las propiedades mecánicas, pues el valor de viscosidad plástica y punto cedente indican si dichos sistemas cumplen los requerimientos solicitados en campo para su futura aplicación en pozos petroleros (Smith 1990; Hewlett 1988).

3.2.10.2 Resistencia a la compresión.

Por medio de los ensayos de resistencia a la compresión fue posible determinar la resistencia que presenta el sistema cementante al ser sometido a una fuerza. De esta forma fue posible evaluar hasta que cantidad de esfuerzo es capaz de soportar el sistema cementante endurecido, y si éste cumple los requerimientos mínimos exigidos para su aplicación en campo (ver apéndice, sección 8.6).

Por otra parte, para la determinación de la resistencia a la compresión fue empleado el método destructivo, establecido por la norma ISO 10426-1 (ver apéndice, sección 8.3). Este método somete a la muestra a una presión que es ejercida por una prensa mecánica; la muestra a evaluar debe ser previamente curada por 24 horas, en una cámara de curado presurizada a 280°F (138°C) y 3000 psi (137 MPa), esta cámara es empleada con el fin de simular el proceso de fraguado a las condiciones reales del pozo. La cámara de curado presurizada empleada es de marca Chandler Engineering Company®, modelo CC1, mientras que la prensa a utilizar es el modelo UH-20A Digital Compressive Strength Tester marca Shimadzu®.

4. Presentación y discusión de los resultados.

A continuación son presentados y discutidos los resultados obtenidos, los cuales están divididos en 4 secciones: Una primera parte relacionada a la descripción física de la zona de estudio; seguido por la caracterización física, química, mineralógica y morfológica del caolín; continuado por la evaluación puzolánica del metacaolín y por último la determinación del efecto del metacaolín como sustituto parcial de cemento, para los diferentes sistemas cementantes elaborados.

4.1 Descripción de la zona de estudio.

La zona de estudio se caracteriza por presentar una topografía plana, sin pendientes abruptas, correspondientes a un relieve llano; además, no se presentan afloramientos de rocas visibles por toda la zona, solo una sección que corresponde al yacimiento. La vegetación observada a lo largo de toda la zona de estudio es arbórea, a excepción del yacimiento, ya que en esta área el material vegetal fue removido por la empresa RUSCAOLIN, para poder llevar a cabo la explotación del mismo. Sin embargo, una sección del yacimiento aún se encontraba con cobertura vegetal, en esta fue posible observar la presencia de una delgada capa de material orgánico, es decir, un horizonte superficial rico en materia orgánica (horizonte O), que puede ser observado en la Fig.18.

El yacimiento de caolín presenta una extensión horizontal de 800 metros y verticalmente tiene una continuidad de 30 metros de profundidad, según estudios realizados por la empresa RUSCAOLIN, pues a una profundidad mayor de 30 metros reportan la presencia de roca sólida (China Clay Guayana, c.a.).



Figura 18. Vista en aumento de la sección del yacimiento que presenta el horizonte O.

Caracterización física, química, mineralógica y morfológica de caolín nacional, para su aplicación en sistemas cementantes empleados en pozos petroleros.

Martínez Francis

Discusión de resultados

El material que constituía todo el yacimiento presentaba un color fresco blanco, a excepción de varios sectores que eran de color gris y/o rojo, que correspondían al color meteorizado. La textura del yacimiento era masiva, de granulometría variable, distribuida de forma homogénea; igualmente se logró apreciar en diversas áreas, que esta era interrumpida por múltiples vetas de cuarzo, que se extendían a lo largo de todo el yacimiento, con una misma orientación y un alto contenido de fracturas (Fig.19).

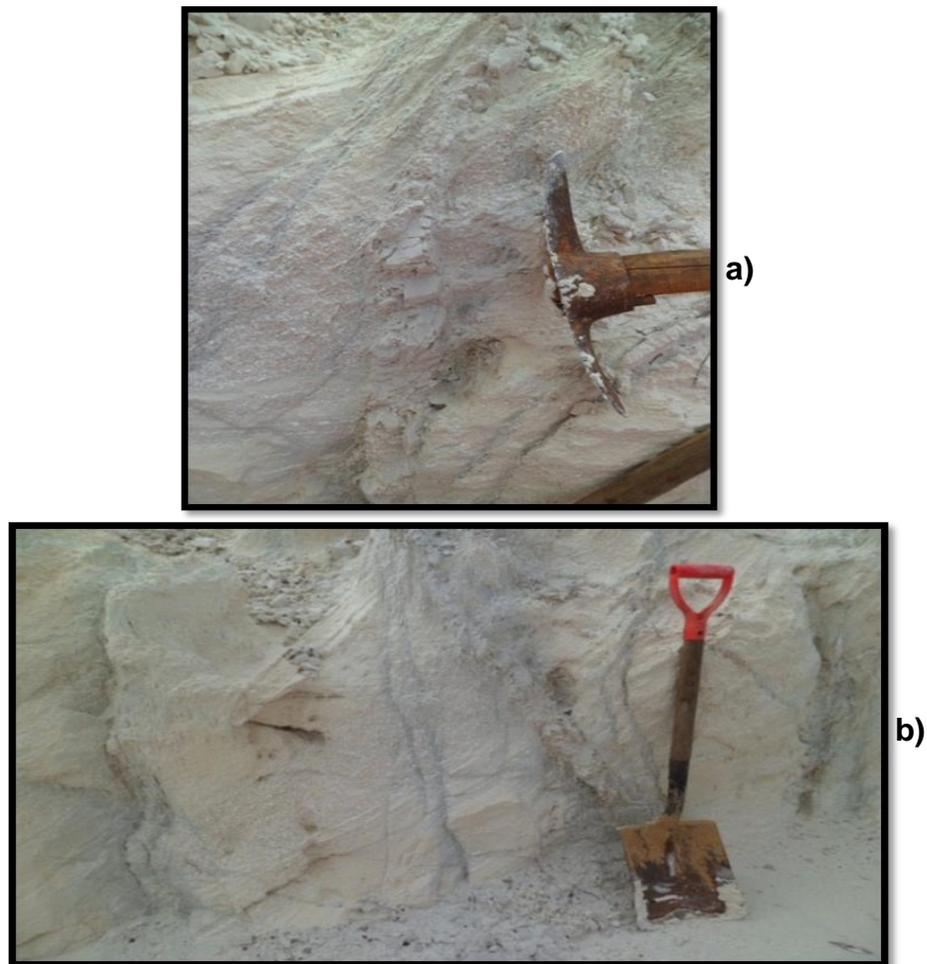


Figura 19. Vetas de cuarzo presentes en el yacimiento de caolín del Km88.

Caracterización física, química, mineralógica y morfológica de caolín nacional, para su aplicación en sistemas cementantes empleados en pozos petroleros.

A través de la descripción de la muestra en mano, se logró apreciar que la misma era friable y que presentaba granos angulosos de diferentes tamaños, que abarcaban una granulometría desde tamaño arcilla a arena, siendo las partículas tamaño arena identificadas principalmente como cuarzo (al observarse bajo una lupa geológica de 10X); además la muestra también presentaba diversas partículas de color oscuro (de muy baja abundancia), que no pudieron ser identificados en campo a través de la lupa geológica. El cuarzo identificado en campo era friable, ya que al aplicarle presión con la mano se fracturaba con facilidad en forma irregular. Esta friabilidad de las partículas de cuarzo puede ser atribuida a los esfuerzos que sufrió la roca protolito, generando fracturas por las cuales es más sencilla la acción de la hidrólisis durante la formación del yacimiento, lo que conllevó a la debilitación de su estructura.

A través de todas estas características observadas en campo fue posible inferir que el material que conforma al yacimiento del Km 88 fue generado por meteorización *in situ*, cuyo protolito posiblemente es de composición granítica, debido a que las rocas que imperan en la región presentan dicha composición, específicamente en la geología local de la zona (Complejo Supamo). Este análisis surge primordialmente de:

- 1- La angulosidad de los granos que conforman al material del yacimiento indican que en su formación no estuvo implicado el proceso de transporte, por lo tanto se infiere que este material fue desarrollado *in situ*.
- 2- La distribución granulométrica homogénea del yacimiento también es indicativa de que este material no fue sometido a un proceso de transporte.
- 3- La ausencia de estructuras sedimentarias en todo el yacimiento afirman que el material no es producto de un proceso de transporte y sedimentación, si no que este fue desarrollado *in situ*.

4.2 Caracterización del depósito de caolín del Km 88.

4.2.1 Análisis físico.

En esta sección, se presentan los resultados obtenidos de la distribución granulométrica para la muestra total del caolín y las propiedades físicas determinadas de la fracción de caolín menor a 325 mallas, específicamente el porcentaje de humedad, la gravedad específica, la pérdida por ignición y el área superficial.

4.2.1.1 Distribución granulométrica y propiedades físicas.

Los resultados obtenidos para la distribución granulométrica del caolín del Km 88 se presentan en un gráfico de barras en la Fig.20, los datos correspondientes a la elaboración de dicho grafico pueden ser observados en el Apéndice 8.7.

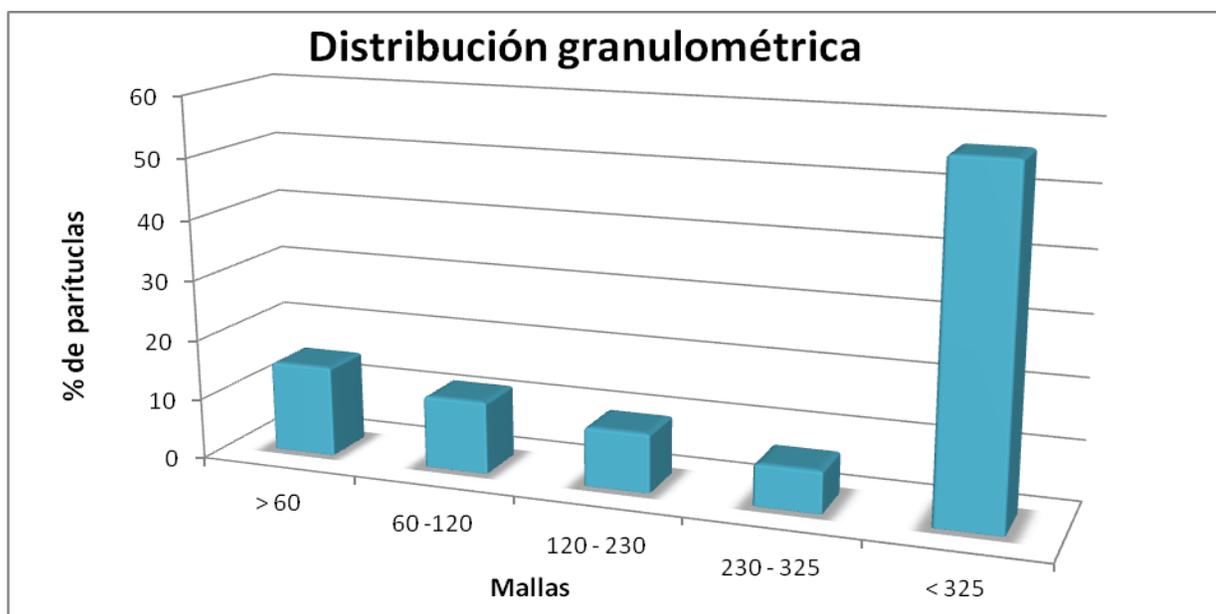


Figura 20. Distribución granulométrica de la muestra de caolín del Km 88.

Caracterización física, química, mineralógica y morfológica de caolín nacional, para su aplicación en sistemas cementantes empleados en pozos petroleros.

En el gráfico descrito en la Fig.20 puede observarse que el mayor porcentaje de la muestra (56,38%) se concentra en un tamaño de partícula menor a 0,045mm (fracción <325 mallas). Esto indica que el caolín del Km 88 está conformado principalmente por partículas de granulometría limo-arcilla (según la clasificación de tamaño de partículas de la *American Geophysical Union*, apéndice 8.5), en donde se concentran los minerales de arcilla como la caolinita, y otros minerales de composición diferente pero granulometría similar. En cuanto al resto de la muestra (43,62%), presenta la siguiente distribución granulométrica: 15,01% en la fracción arena media (>0,250mm), 11,97% en la fracción arena fina (0,250-0,125mm), 9,73% en la fracción arena muy fina (0,125-0,062mm) y 6,90% en la fracción limo grueso (0,062-0,045mm).

La distribución granulométrica de la fracción limo-arcilla (56,38%), fue determinada por medio de un difractor láser y puede ser observada en el gráfico de la Fig.21.

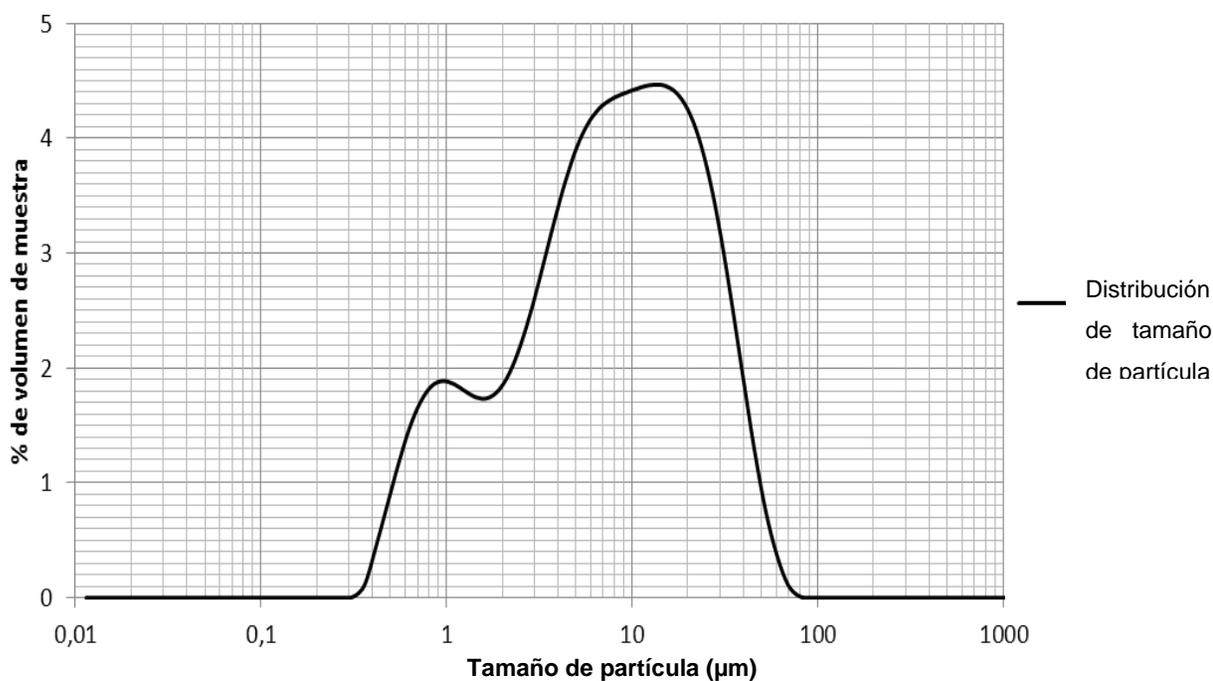


Figura 21. Gráfico de distribución de tamaño de partícula del caolín del Km 88.

Caracterización física, química, mineralógica y morfológica de caolín nacional, para su aplicación en sistemas cementantes empleados en pozos petroleros.

En la Fig.21 puede observarse que la mayoría de las partículas de esta fracción (<325 mallas) se encuentran distribuidas en el tamaño limo, y en menor proporción en el tamaño arcilla.

A través del análisis realizado en campo y de los resultados obtenidos de distribución granulométrica, es posible inferir que el material que conforma al yacimiento de caolín del Km 88, es un material muy meteorizado. Este análisis surge de que el mismo está conformado en un 56,38% por minerales tamaño limo-arcilla, dicha fase está constituida primordialmente por minerales arcilla, que son minerales secundarios productos de largos e intensos procesos de meteorización química de minerales primarios que constituían a la roca protolito. Por lo tanto, esto permite inferir que el yacimiento de estudio ha sufrido procesos de meteorización química durante un periodo de tiempo extenso, generando un material carente de minerales primarios lábiles, y rico en minerales secundarios.

Al observar y describir cada fracción obtenida a través del tamizado, se encontró que la fracción mayor a 325 mallas está conformada mayoritariamente por cuarzo y en menor porcentaje por otras partículas de color oscuro, que no pudieron ser identificadas debido a su tamaño muy pequeño; mientras que la fracción menor a 325 mallas estaba compuesta por una gran cantidad de partículas blancas y en menor proporción por partículas de color oscuro, ambas no pudieron ser identificadas debido a su pequeño tamaño. Por lo tanto, se procedió al análisis físico de esta fracción, la cual se presenta en la tabla 9.

Caracterización física, química, mineralógica y morfológica de caolín nacional, para su aplicación en sistemas cementantes empleados en pozos petroleros.

Tabla 9. Propiedades físicas de la fracción <325 mallas del caolín del Km 88.

	% Humedad (%)	Gravedad específica (g/mL)	Perdida por ignición (%)	Área Superficial (m²/g)
Valores experimentales	19,72 ± 0,38	2,63 ± 0,01	13,01 ± 0,02	14,81 ± 0,02
Valor teórico para caolinita Besoain (1985)	19,0 - 20,0	2,50 - 2,60	13,0-14,0	12,0 – 60,0
				15,0 Alto grado de cristalinidad
				50,0 Bajo grado de cristalinidad
				60,0 Muy bajo grado de cristalinidad

Al observar la tabla 9, es posible evidenciar que los resultados obtenidos de la muestra en porcentaje de humedad (19,72% ± 0,38%), gravedad específica (2,63 ± 0,01) y pérdida por ignición (13,01 ± 0,02), se encuentran dentro de valor teórico establecido para el mineral caolinita. Por lo tanto, es posible inferir que la mayoría del material que conforma a la fracción menor a 325 mallas del caolín del Km 88 está constituida por caolinita, ya que si la muestra estuviese predominantemente conformada por otros minerales, las propiedades determinadas estarían alejadas significativamente del valor teórico correspondiente a este mineral.

Otra propiedad física determinada a la muestra de caolín fue el área superficial. Por medio de este valor se representa indirectamente el orden estructural que conforma la muestra, pues altos valores de área superficial implican cristales más pequeños y fragmentados, lo cual sugiere un bajo nivel de ordenamiento interno; mientras que valores bajos de área superficial indican todo lo contrario, es decir, un alto ordenamiento interno que se ve reflejado en cristales grandes y bien desarrollados

Caracterización física, química, mineralógica y morfológica de caolín nacional, para su aplicación en sistemas cementantes empleados en pozos petroleros.

(Besoain, 1970). El valor obtenido de área superficial ($14,81\text{m}^2/\text{g} \pm 0,02\text{m}^2/\text{g}$) compete a un valor bajo en comparación a los valores teóricos tomados de Besoain, (1985); dichos valores relacionan el dato de área superficial con la cristalinidad de la caolinita, indicando una alta cristalinidad para un área superficial de $15,0\text{m}^2/\text{g}$, una baja cristalinidad para $50,0\text{m}^2/\text{g}$ y muy baja cristalinidad para $60,0\text{m}^2/\text{g}$. Por lo tanto, a través de estos resultados es posible inferir que el material limo-arcilloso que conforma al caolín del Km 88 presenta una buena cristalinidad, por ende se infiere que la caolinita que constituye la muestra, está conformada por cristales bien desarrollados cuyo ordenamiento interno es alto, por lo tanto estos cristales deberían presentar una estructura bien definida.

En conclusión, a través de los resultados obtenidos de la caracterización física del caolín del Km 88, es posible indicar que el 56,38% del material (fracción <325 mallas) está conformado por partículas tamaño limo-arcilla, en las cuales imperan las propiedades de la fase mineral caolinita, la cual está presente en la muestra con una estructura bien definida; es decir, con una alta cristalinidad. En cuanto al 43,62% restante del caolín, este se encuentra conformado por partículas tamaño arena gruesa a limo grueso, cuya composición predominante esta atribuida al mineral cuarzo y a otras partículas de color oscuro, que no pudieron ser identificadas a simple vista y se refieren como minerales resistentes oscuros. Estos minerales pudieron ser observados, descritos e identificados por lupa, este ensayo se presenta en la siguiente sección de caracterización mineralógica.

4.2.2 Análisis mineralógico.

4.2.2.1 Difracción de rayos X.

Los resultados obtenidos a través del difractómetro de rayos X para la caracterización mineralógica del caolín del Km 88 (fracción mayor y menor a 325 mallas), son presentados en la tabla 10, y los difractogramas correspondientes pueden observarse en las Fig.22 y 23.

Tabla 10. Fases minerales identificadas.

Fase Mineral	Composición química	Angulo doble (2θ)	Fracción identificada
Cuarzo	SiO ₂	20,36 – 26,62 – 50,10	> a 325 mallas Y < a 325 mallas
Caolinita	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₂	12,3 – 19,9 – 24,9 – 38,4 – 39,2 – 55,2 – 62,3	< a 325 mallas

En el difractograma de la fracción mayor a 325 mallas (Fig.22) pudo observarse que los picos correspondientes al mineral cuarzo son los que presentaban una intensidad y definición mayor, mientras que los picos concernientes al mineral caolinita son casi imperceptibles. Esto se debe a que la caolinita no se presenta en este tamaño de partícula (> 0,045 mm), por lo tanto la señal que se observa en el difractograma es atribuida al residuo de caolinita que queda sobre la superficie de las demás fases minerales posterior al tamizado. Por otro lado, a través de este ensayo no fue posible identificar las partículas oscuras que se observaron en esta fracción, lo que indica que las mismas se encuentran en un porcentaje muy bajo para que el equipo de DRX las detecte, por lo tanto estas se identificaron de forma descriptiva empleando una lupa, este ensayo será discutido en la siguiente sección.

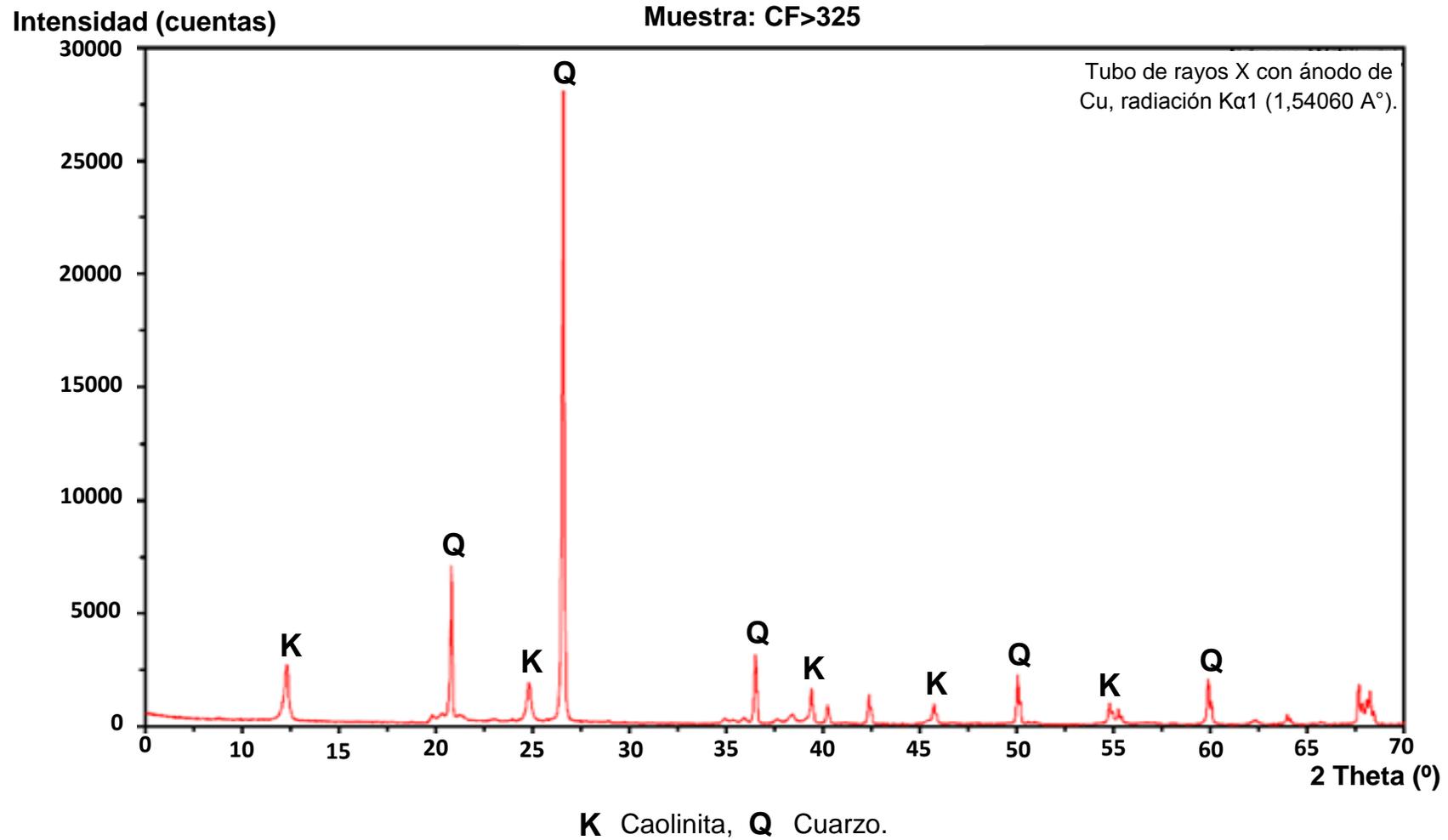


Figura 22. Difractograma de la fracción >325 mallas del caolín.

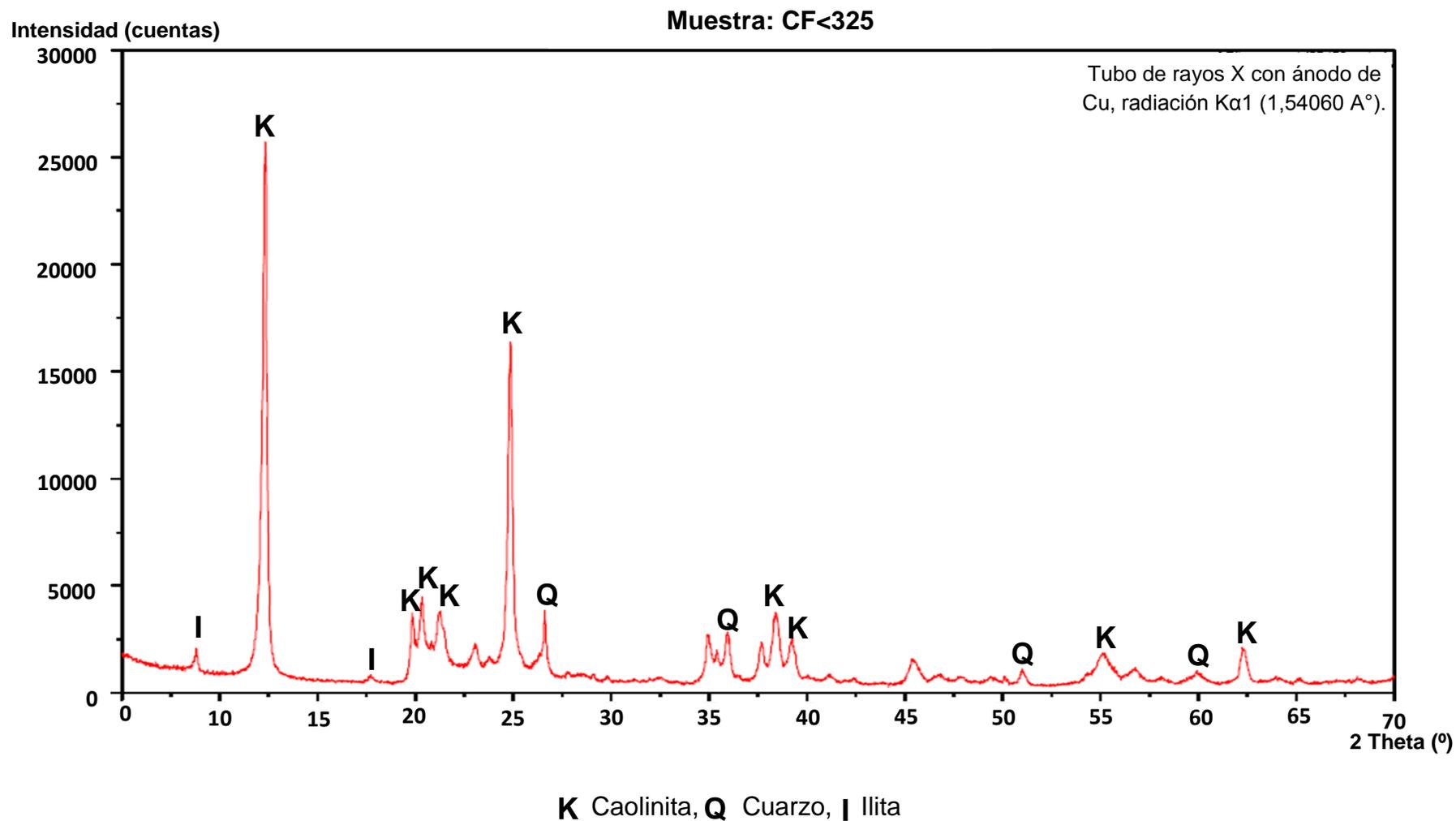


Figura 23. Difractograma de la fracción <325 mallas del caolín.

En cuanto al difractograma de la fracción menor a 325 mallas (Fig.23), se pudo observar que los picos concernientes a la caolinita son los que presentaron una definición e intensidad mayor, mientras que los picos pertenecientes a la fase mineral cuarzo e illita, están bien definidos, pero presentan una intensidad muy baja.

La definición de los picos de un difractograma es consecuencia de la regularidad espacial que presenta el mineral en su estructura interna, por lo cual este es indicador del desarrollo cristalino de los minerales identificados (Pansu and Gautheyrou, 2006). Por lo tanto, la alta definición de los picos encontrados en el difractograma del caolín del Km 88, es indicativo de que la caolinita presente en la muestra tiene un buen desarrollo cristalino, lo cual corrobora el resultado obtenido en la caracterización física, específicamente el de área superficial.

En conclusión, las principales fases minerales que constituyen al caolín del Km 88 son cuarzo, caolinita e illita, siendo el cuarzo la fase mineral predominante en la fracción >325 mallas, mientras que las fases minerales predominantes en la fracción <325 mallas son la caolinita, seguida por el cuarzo y por último illita (mineral de menor abundancia). Estos resultados junto a los obtenidos en la caracterización física indican que el 56,38% de la muestra de caolín está constituida principalmente por caolinita, cuarzo e illita, mientras que el 43,62% está constituido principalmente por cuarzo.

A través de estos resultados, es posible indicar que el caolín que conforma el yacimiento del Km 88 está constituido principalmente por caolinita, la cual es un mineral secundario producto de la meteorización química de minerales primarios (aluminosilicatos), como los feldespatos, micas, plagioclasas, etc. Además, dicho material también está constituido por cuarzo, un mineral primario resistado de los procesos de meteorización y por illita, otro mineral secundario. Esto indica que el caolín del Km 88 está muy empobrecido en minerales primarios (que dieron origen a la

caolinita), lo cual sugiere que ha sufrido una hidrólisis de tal magnitud, que ha logrado una desilicificación parcial y una desalcalinización casi completa del material parental, es decir, que ocurrió una lixiviación de los elementos alcalinos como potasio, sodio, magnesio y calcio, que se encuentran en los minerales primarios lábiles, dejando el producto de la meteorización química, que corresponde al mineral caolinita y algo de illita.

4.2.2.2 Identificación por lupa de los minerales presentes en el caolín.

Con el fin de identificar los minerales oscuros presentes en la muestra que no pudieron ser identificados en campo ni por DRX, se empleó una lupa de 50X marca Lancer.

Al observar por la lupa la fracción mayor a 325 mallas (Fig.24), fue posible ver múltiples cristales incoloros de brillo vítreo y algunas partículas de color negro, amarillo y rojo, las cuales constituían aproximadamente menos del 1% de la muestra. Por lo tanto, estas partículas se separaron de la muestra y se agruparon por sus características para poder describirlas. Luego de esto se identificaron magnetita, zircón y hematita (Fig.25), mientras que la partícula abundante de brillo vítreo fue identificada como cuarzo (Fig.25) y esta constituía aproximadamente más del 90% de la fracción mayor a 325 mallas.

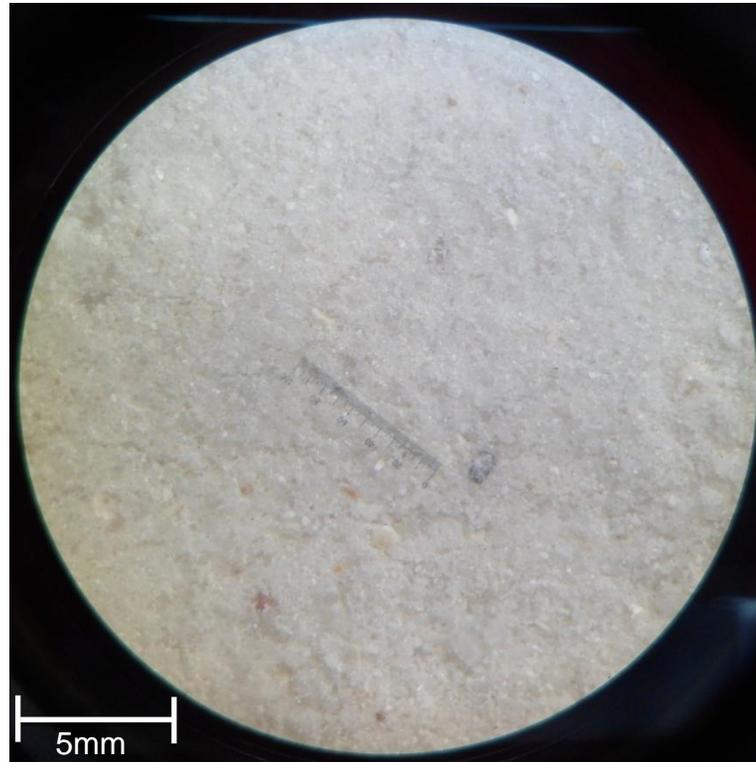


Figura 24. Foto de la fracción >325 mallas del caolín vista en la lupa.

Los cristales de cuarzo (Fig.25-A) observados bajo la lupa eran angulosos, traslucidos, de brillo vítreo y en su mayoría subhedrales. Estos granos presentaban diversas tonalidades, principalmente eran cristales incoloros, pero también se pudieron observar en menor abundancia cristales de color rosa y marrón. El hábito de estos minerales era variado, pues se observaron cristales pseudoprismáticos y granulares.

Las partículas de magnetita (Fig.25-B) observadas eran elongadas, opacas, de hábito macizo, brillo metálico, color fresco negro y fuertemente magnética.

Los cristales de zircón (Fig.25-C) observados son de hábito prismático, color amarillo e incoloro y diafanidad translúcida.

La hematita (Fig.25-D) observada presentaba un aspecto terroso a un aumento de 10X, pero a un mayor aumento 20X, podía observarse diversos cristales aglomerados, angulosos, de caras subhedrales, con hábito hexagonal, brillo metálico y de color rojizo.

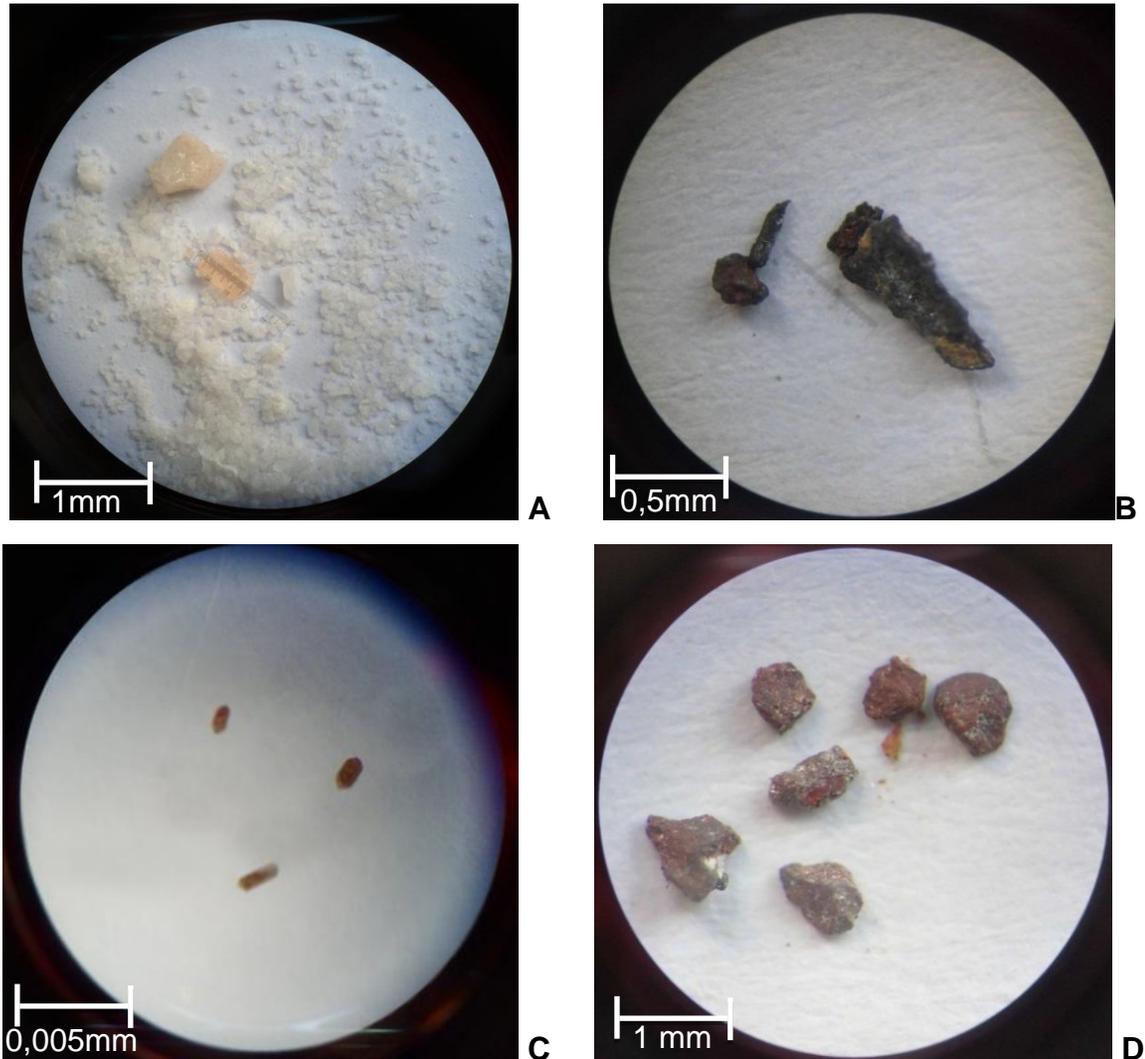


Figura 25.Fotos de los minerales identificados en la fracción >325 mallas del caolín.

A-Cuarzo; B-Magnetita; C-Zircón; D-Hematita.

Al observar la fracción menor a 325 mallas por la lupa (Fig.26) fue posible ver múltiples partículas de color blanco (aproximadamente más del 80% de la muestra), cristales

incolores de brillo vítreo (aproximadamente más del 10% de la muestra) y muy pocas partículas de color negro, amarillo y rojo (aproximadamente menos del 1% de la muestra). Estas partículas de menor abundancia fueron relacionadas con las observadas en la fracción mayor a 325 mallas, por lo tanto, las partículas rojas se identificaron como hematita, los cristales amarillos como zircón, los minerales negros como magnetita (fuertemente magnéticos) y los cristales vítreos como cuarzo. La única diferencia entre esta fracción con la mayor a 325 mallas fue la presencia y abundancia de las partículas blancas, que tenían un aspecto terroso, las cuales por sus características se identificaron como caolinita.

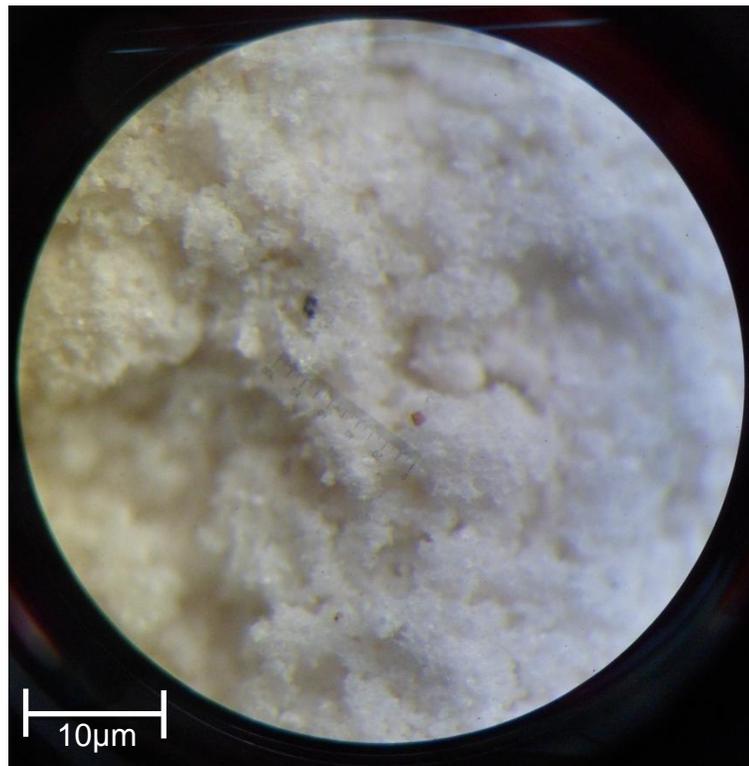


Figura 26. Foto de la fracción <325 mallas del caolín visto en la lupa.

A través de este estudio por lupa es posible confirmar, que la angulosidad presente en los cristales de cuarzo vistos en campo no solo es una característica de esta fase

mineral, sino también de todos los demás minerales que conforman la muestra de caolín. Por lo tanto, esta característica reafirma el hecho de que el yacimiento de caolín fue desarrollado *in situ*, descartándose un proceso de transporte.

Por otro lado, la presencia de minerales como hematita, magnetita, cuarzo y zircón, dan una idea de la composición mineralógica de la roca parental que dio origen al caolín del Km 88. Pues estos, son minerales resistentes a los procesos de meteorización, por lo tanto, se encontraron en la roca parental formando parte de su composición y génesis. La génesis de estos minerales por separado, esta atribuida a diferentes tipos de rocas, especialmente ígneas y metamórficas, pero la génesis de esta asociación de minerales (principalmente cuarzo y zircón) está relacionada principalmente a rocas ígneas de composición félsica, como los granitos (Klein y Hurlbut, 2001). Por lo tanto, es posible inferir que la roca que dio origen al caolín del Km 88 fue un granito, lo cual corresponde a la geología local de la zona de estudio que está comprendida por el complejo Supamo, en el cual se encuentran principalmente rocas graníticas y gneises. Por lo tanto, a través de los resultados obtenidos y la propuesta de granito como roca protolito, es posible indicar que la roca parental estaba conformada principalmente por feldespato y micas (a partir de los cuales se generó el mineral caolinita e illita), cuarzo (mineral primario resistato que aún permanece) y como minerales accesorios zircón, hematita y magnetita.

4.2.3 Composición química.

4.2.3.1 Análisis por FRX e ICP.

La composición química determinada para el caolín del Km 88 se muestra en la tabla 11; en dicha tabla puede observarse que los óxidos predominantes en la muestra de

caolín son silicio (49,00%), aluminio (34,40%) y potasio (1,44%), y como elementos minoritarios están presentes Ti, Fe, Na, Mg y Ca.

Tabla 11. Composición química del caolín del Km 88.

Elementos (Variable en %)	Variable en %
	Caolín tamizado (fracción < 45µm)
SiO ₂ ± 0,45	49,00
Al ₂ O ₃ ± 1,62	34,40
TiO ₂ ± 0,004	0,54
Fe ₂ O ₃ ± 0,002	0,56
CaO ± 0,002	0,005
MgO ± 0,016	0,06
Na ₂ O ± 0,002	0,12
K ₂ O ± 0,018	1,44
P.I.*	13,01
Relación Al/Si	0,70

*P.I.= Perdida por ignición

Estos resultados son congruentes con los obtenidos en difracción de rayos X, pues los elementos mayoritarios identificados (Al, Si, O y K) son específicamente los que constituyen las fases minerales encontradas en la muestra, que corresponde a cuarzo (SiO₂), caolinita (Al₂Si₂O₅(OH)₂) e illita (K_{0,8}Al₂(Si,Al)₄O₁₀(OH)₂), mientras que las fases minerales conformadas por los elementos minoritarios de la muestra no pudieron ser identificadas a través de DRX, pero en el análisis realizado con la lupa fue posible observar dos fases minerales ricas en hierro, que corresponden a magnetita (Fe₃O₄) y a hematita (Fe₂O₃). Los elementos Mg, Ca y Na, se encuentran en muy baja proporción en la muestra, esto se debe a la baja capacidad de intercambio catiónico que presenta la caolinita, ya que esta no aloja cationes en su espacio interlamina por encontrarse ocupado con enlaces rígidos de puentes de hidrogeno entre la capa tetraédrica y octaédrica, además estos elementos son de fácil lixiviación y no son comunes en

materiales que han sido expuestos a procesos de meteorización. Mientras que el contenido de Fe y Ti pueden asociarse a la posible presencia de ilmenita (FeTiO_3) en la muestra.

Por último, la relación entre silicio y aluminio (0,70) corrobora la presencia de un alto contenido de minerales aluminosilicatados en la muestra, representados principalmente por la caolinita y en menor abundancia illita, ambas fases minerales identificadas por DRX.

4.2.3.2 Análisis por IR.

A través de los resultados obtenidos por espectrometría infrarroja de la fracción menor a 325 mallas, fue posible identificar las bandas características de las vibraciones correspondientes a los enlaces químicos presentes en el mineral caolinita. En la Fig.27 se muestra el espectrograma obtenido y en la tabla 12 se presentan las principales bandas identificadas.

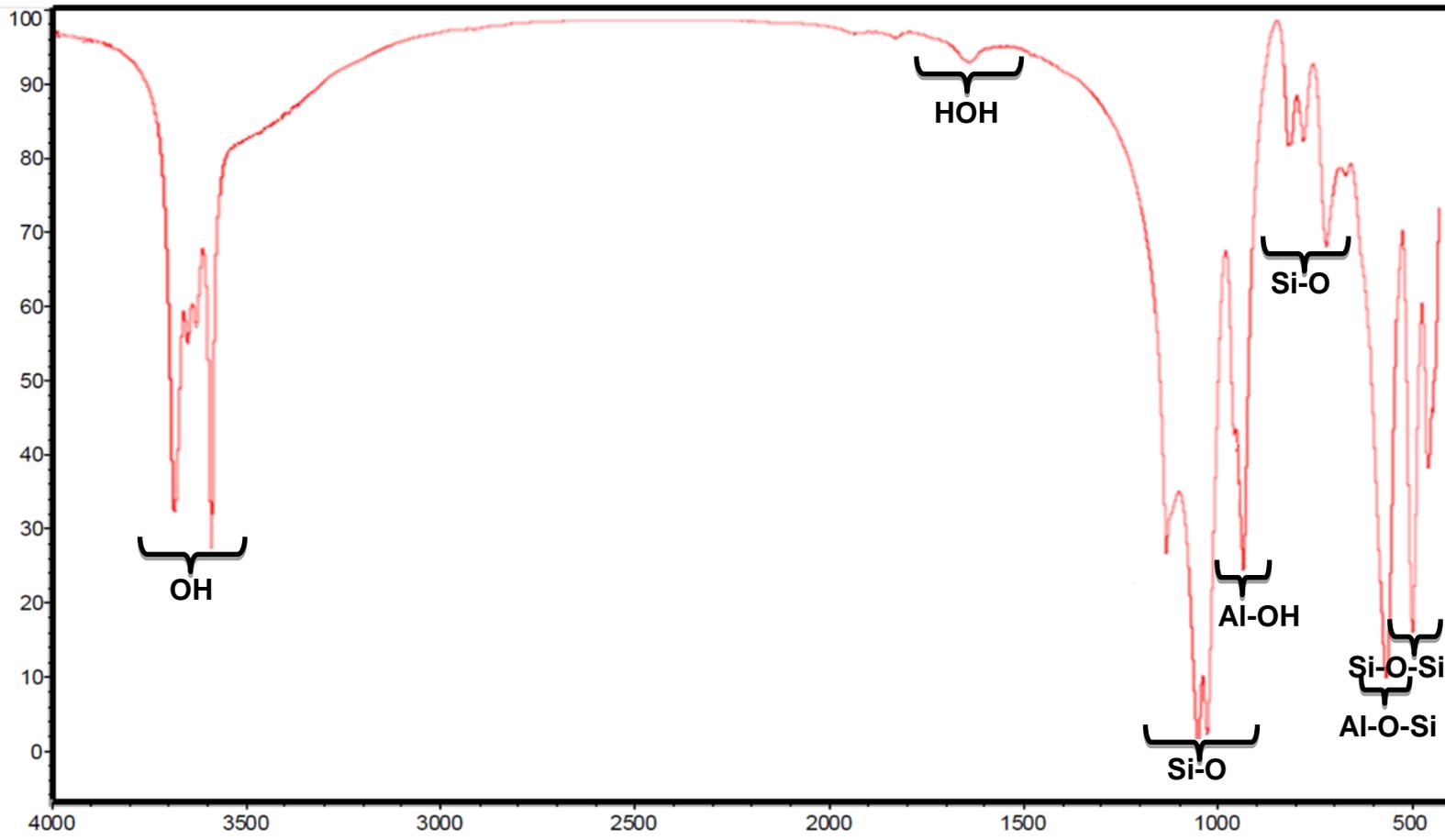


Figura 27. Espectograma de la fracción <325 mallas del caolín.

Caracterización física, química, mineralógica y morfológica de caolín nacional, para su aplicación en sistemas cementantes empleados en pozos petroleros.

Tabla 12. Bandas de absorción identificadas a través de espectrometría infrarroja (Besoain, 1985; Vejmelková *et al*, 2011).

Bandas de caolinita estándar cm^{-1}	Bandas identificadas cm^{-1} *	Vibraciones correspondientes
3694	3696	Grupos OH de superficie interna
3669	3669	Grupos OH de superficie interna
3653	3652	Grupos OH de superficie interna
3620	3620	Grupos OH internos
3457	3457	Estiramiento del H-O-H
1635	1634	Deformación del momento dipolar del H-O-H
1115	1116	Estiramiento longitudinal Si-O
1102	1100	Estiramiento perpendicular Si-O
1033	1031	Estiramiento en el plano Si-O
1002	1007	Estiramiento en el plano Si-O
938	939	Deformación de los grupos OH en la superficie interna
915	912	Deformación de los grupos OH internos
791	796	Perpendicular Si-O
755	755	Perpendicular Si-O
697	698	Perpendicular Si-O
541	544	Deformación de Al-O-Si
472	472	Deformación de Si-O-Si
432	433	Deformación de Si-O-Si

Según Ledoux y White (1966), las bandas de absorción a 3695, 3670 y 3650 cm^{-1} corresponden a los hidroxilos de superficies internas de la caolinita, mientras que la banda a 3620 cm^{-1} concierne a los hidroxilos internos. Estos grupos OH también absorben a 938 y 915 cm^{-1} , dichas bandas representan las vibraciones de deformación de los grupos OH. Otras bandas de absorción correspondientes a la caolinita son las de 1100, 1020, 1012, 472 y 433 cm^{-1} , dichas bandas representan la vibración de los

enlaces de Si-O y Si-O-Si que constituyen a los tetraedros de silicio-oxígeno presentes en la estructura interna de la caolinita y también presente en el cuarzo (Besoain, 1985; Ostroumov, 2007; Pansu and Gautheyrou, 2006).

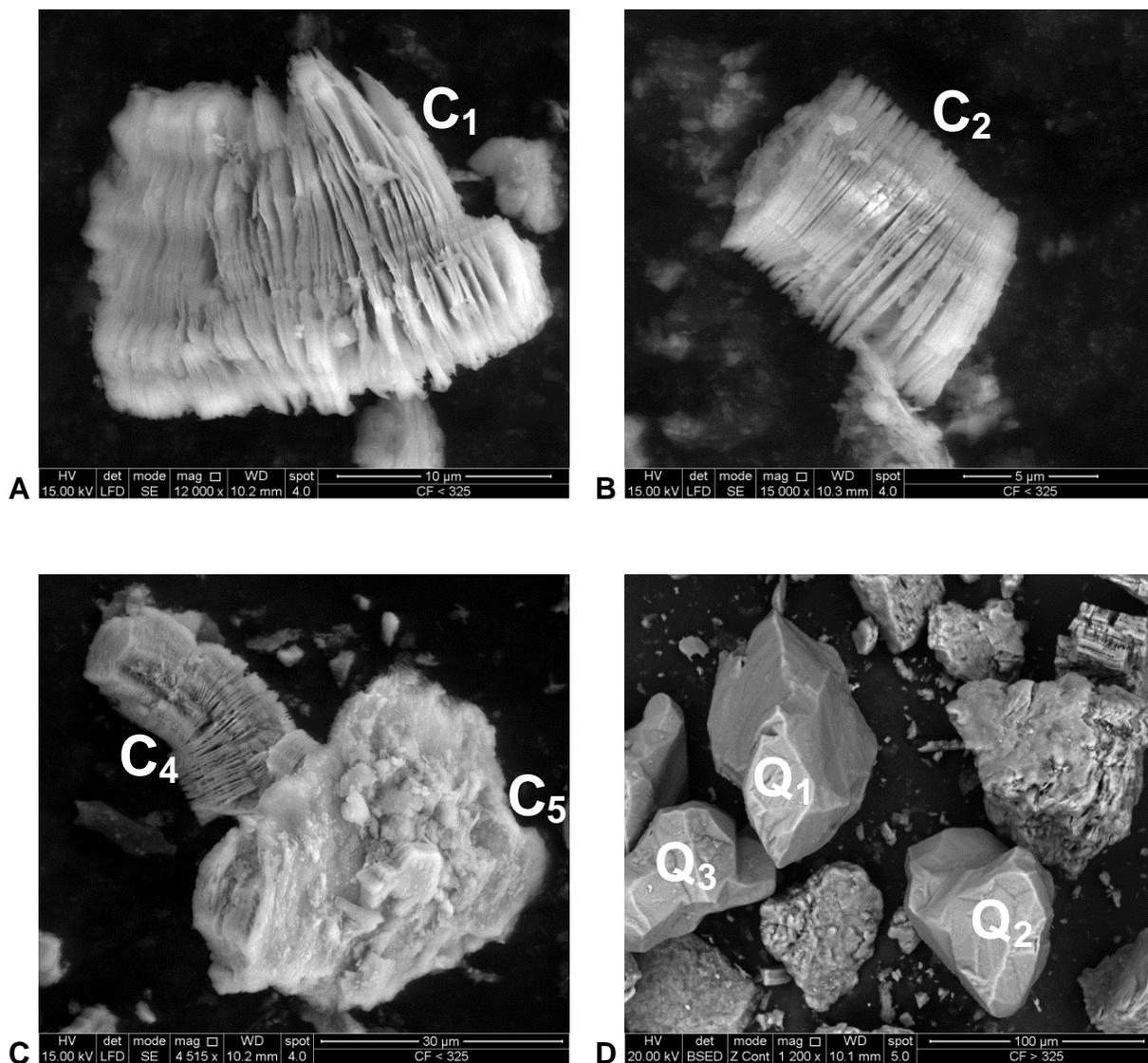
Las principales bandas identificadas en el espectrograma de IR corresponden a los enlaces presentes en el mineral caolinita y a partir de la definición (anchura) de dichas bandas, es posible inferir de forma cualitativa que la caolinita presente en el caolín del Km 88 presenta un buen orden estructural, el cual puede asociarse con el bajo valor obtenido de área superficial en la caracterización física, indicando que los cristales de caolinita presentes en el caolín son grandes y bien definidos.

4.2.4 Análisis morfológico.

En la Fig.28 puede observarse las micrografías obtenidas por medio del análisis de MEB (microscopía electrónica de barrido). En estas micrografías puede apreciarse las diferentes morfologías que imperan en las partículas que conforman la muestra de caolín.

A través de este análisis fue posible identificar dos fases minerales, de morfología y composición distinta, una de estas correspondiente a la caolinita y la otra a cuarzo. En las Fig.28-A, B y C puede apreciarse una serie de partículas euhedrales, de bordes angulosos y hábito laminar, que se encuentran dispuestas una tras de la otra, formando una especie de acordeón; estas partículas de mayor abundancia fueron identificadas como caolinita. Además, se pudo apreciar otras partículas de morfología completamente diferente, las cuales se observan en la Fig.28-D. Estas partículas se caracterizan por presentar un cuerpo macizo de bordes angulosos, que fueron identificadas como cuarzo. La identificación de estas dos fases minerales fue

corroborada a través del EDX acoplado al MEB; en la Fig.29 pueden observarse los espectros de ambas partículas de morfología distinta.



C: caolinita ; **D:** Cuarzo.

Figura 28. Micrografía de los componentes del caolín del Km 88. A, B y C) Caolinita, D) Cuarzo.

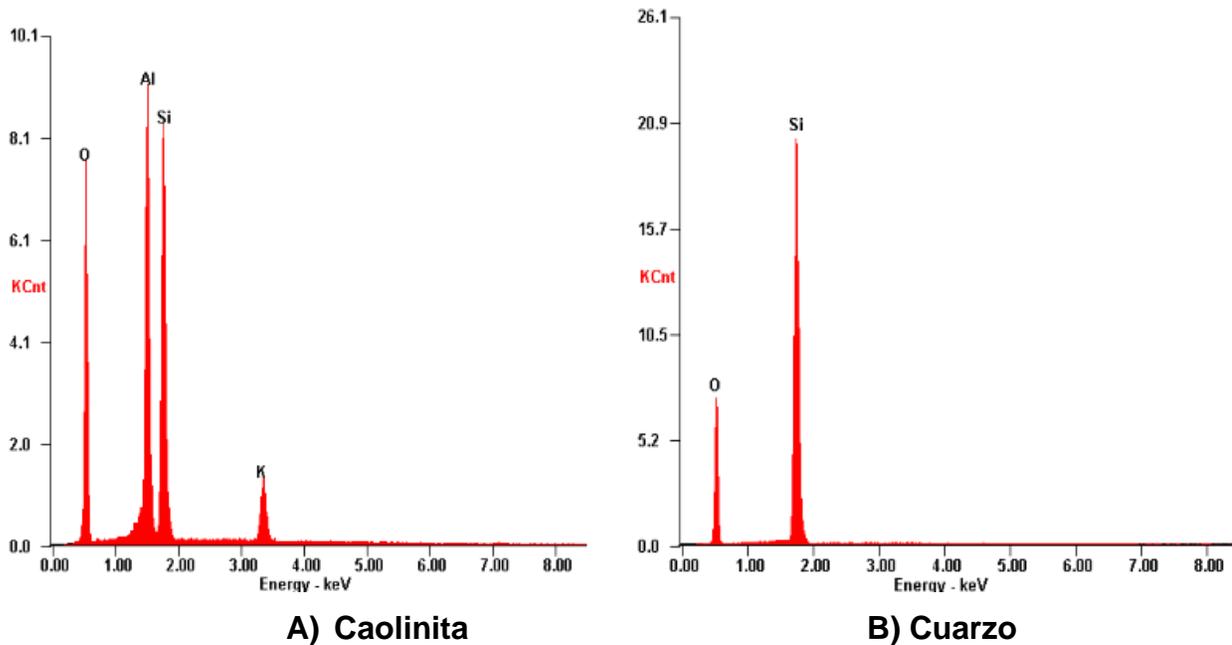


Figura 29. Espectros de FRX de los minerales encontrados en el caolín del Km 88. A) Caolinita y B) Cuarzo.

En el primer espectro (Fig.29-A) puede ratificarse que las partículas de hábito laminar corresponden al mineral caolinita, pues los elementos de mayor abundancia presentes en dicha partícula son Al, Si y O, constituyentes principales de este mineral. Sin embargo, también puede observarse un alto contenido de potasio, el cual puede ser asociado a la presencia de ilita en la muestra. Para el segundo espectro (Fig.29-B), se puede apreciar a Si y O como únicos constituyentes de las partículas de hábito macizo, lo cual corresponde a la composición mineral del cuarzo.

A través de este análisis, se puede observar que los minerales que conforman al yacimiento de caolín del Km 88 presentan una alta cristalinidad y angulosidad, lo que corrobora los resultados obtenidos en los análisis físicos y mineralógicos, corroborando de esta forma el desarrollo *in situ* del caolín de estudio.

En resumen general, a partir de los análisis realizados fue posible determinar que el yacimiento de caolín del Km 88 es un material desarrollado *in-situ* que presenta una distribución granulométrica heterogénea (arena-fina a arcilla), cuyo tamaño de partícula predominante se concentra en la fracción arcilla-limo (56,38%). Este 56,38% del caolín del Km 88 (fracción <325 mallas) está conformado por minerales tamaño limo-arcilla de alta cristalinidad y angulosidad, cuya fase mineral principal es la caolinita, en menor abundancia el cuarzo e illita y como minerales accesorio presenta zircón, hematita y magnetita; mientras que el 43,62% restante (fracción >325 mallas) se conforma por minerales tamaño arena gruesa a limo grueso, cuya fase mineral predominante es el cuarzo y como minerales accesorio presenta zircón, hematita y magnetita.

4.3 Evaluación puzolánica de la fracción menor a 325 mallas del caolín del Km 88.

4.3.1 Activación térmica del caolín.

La activación térmica del caolín, fue llevada a cabo para generar el material conocido como metacaolín, que se produce por la deshidroxilación del mineral caolinita. En diferentes estudios, como el de Torres y Gutiérrez (2007) y el de Restrepo (2006), se indica que este proceso de transformación depende de las propiedades del mineral caolinita, tales como, composición química, área superficial, pureza y grado de cristalinidad. Por lo tanto, dependiendo de estas propiedades la transformación del material puede requerir un mayor tiempo de calentamiento a una misma temperatura (específicamente 550°C que es la temperatura teórica de deshidroxilación de la caolinita); o puede requerir mayores temperaturas en periodo de tiempo determinado.

En este estudio se evaluó la temperatura donde ocurre la deshidroxilación de la caolinita en el periodo de tiempo de una hora, con el fin de determinar la calidad, pues a partir de los estudios nombrados anteriormente, se conoce que los caolines que

necesitan temperaturas alrededor de 550°C para su transformación en metacaolín, son los que están conformados por caolinitas de alta pureza, baja cristalinidad y/o alta área superficial, mientras que los caolines que requieren temperaturas mayores de 550°C para su deshidroxilación en un periodo de tiempo de 1 hora son aquellos que están conformados por caolinitas de buena cristalinidad, baja área superficial y/o baja pureza. En la Fig.30 puede observarse la curva termogravimétrica obtenida al someter la muestra de caolín a diferentes temperaturas en un período de tiempo fijo (1 hora). En este ensayo pudo determinarse el rango de temperatura en el cual ocurre la deshidroxilación del caolín, a través de su pérdida de masa.

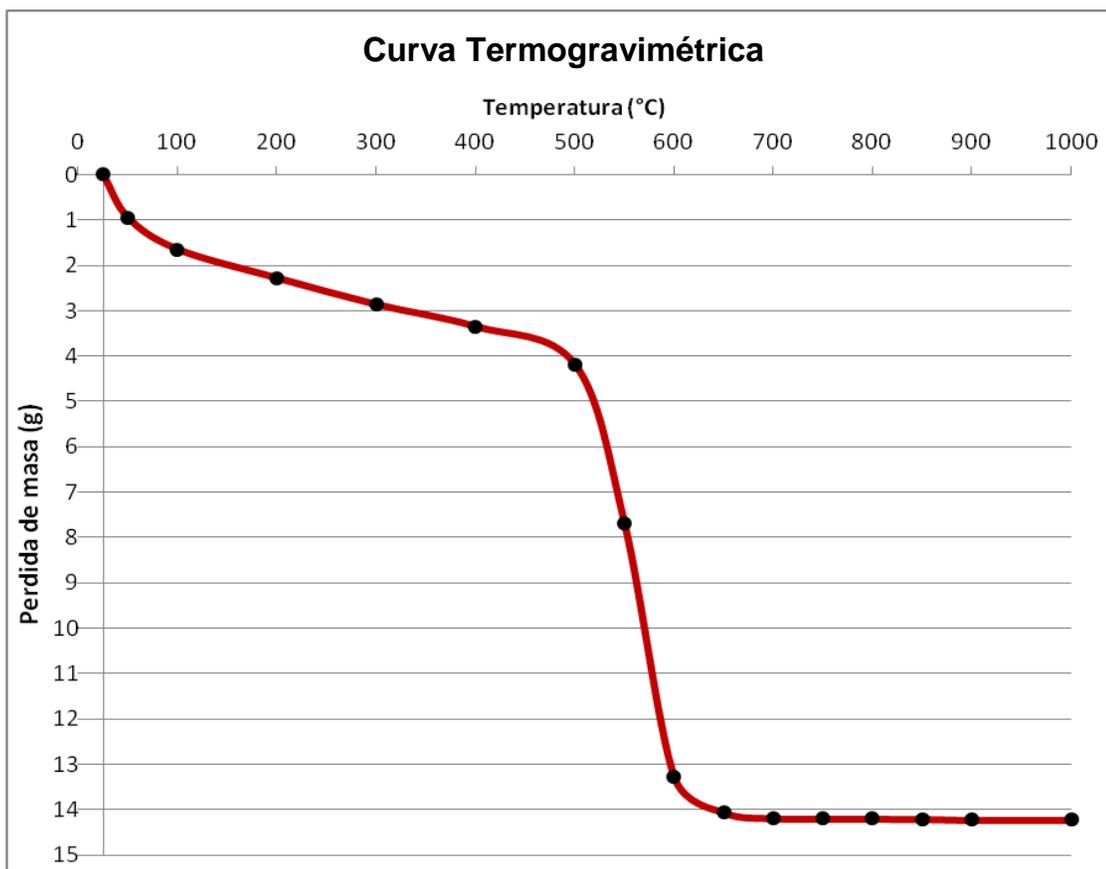


Figura 30. Curva de pérdida de peso del caolín a diferentes temperaturas.

En este gráfico (Fig.30), puede observarse que la muestra de caolín empieza a perder masa al estar expuesta a una temperatura de 550°C y esta pérdida continua hasta alcanzar una temperatura de 700°C. Idealmente, toda la caolinita del caolín debería perder un 14% de masa a 550°C, que equivale a la deshidroxilación completa del mineral, pero esto solo ocurre con muestras conformadas únicamente por caolinita, es decir, totalmente puras y con alta área superficial (generalmente sometidas previamente a molienda). Por lo tanto, el resultado obtenido concierne a un rango de temperaturas y no a una sola, debido a las características de la caolinita en la muestra, las cuales son discutidas a continuación:

- **Pureza:** la muestra de estudio no es totalmente pura, a pesar de que está se encuentra principalmente constituida por caolinita también esta conformada por otros minerales de composición y propiedades diferentes (como el cuarzo), por lo tanto, la distribución calórica de la muestra no es totalmente homogénea.
- **Cristalinidad:** a través de la caracterización de la muestra fue posible determinar que la cristalinidad de la caolinita que constituye al caolín es alta, por lo tanto, existe una mayor dificultad para la deshidroxilación del mineral, ya que es necesario una mayor energía calórica en un mismo periodo de tiempo para que los enlaces OH presentes en el mineral puedan destruirse completamente.
- **Área superficial:** el área superficial del caolín fue determinada durante su caracterización y el resultado obtenido indica que la misma es baja (15 m²/g), es decir, que los cristales de caolinita que conforman la muestra son completos y poco fracturados, por lo tanto, estos presentan una superficie de contacto baja.

En resumen, como no se está analizando una muestra de caolinita pura, sino un material de baja finura (área superficial) que contiene caolinita de alta cristalinidad como constituyente principal (caolín), no fue posible obtener una única temperatura a la cual toda la caolinita perdiera los hidroxilos presentes en su estructura, por ende se obtuvo

un rango de temperatura que muestra cuando la caolinita inicia su deshidroxilación y cuando finaliza, en el período de tiempo de una hora.

4.3.2 Análisis infrarrojo del caolín activado térmicamente.

Con el fin de identificar la temperatura a la cual ocurre la transformación completa de caolinita a metacaolinita (pérdida del grupo funcional OH), se realizó el análisis infrarrojo a la muestra de caolín activada térmicamente por una hora a la temperatura de 550, 600, 650 y 700°C (rango obtenido en el ensayo de termogravimetría). Los espectros IR del caolín calcinado relacionado con el espectro del caolín sin calcinar están presentes en la Fig.31.

En el gráfico que se presenta en la Fig.31 puede observarse que a partir de 550°C empiezan a ocurrir cambios tenues en las bandas de absorción de los grupos funcionales que identifican la fase mineral de la caolinita del caolín, los cuales finalizan a 600°C. Estos cambios están asociados a la transformación de caolín a metacaolín, lo cual se relaciona con la ausencia de las bandas OH y bandas de Al-OH, reducción de la banda de Al-O-Si y Al-OH. Por otro lado, en este espectrograma también puede observarse la formación de una banda muy ancha entre 1100 y 1200 cm^{-1} , y la aparición de una nueva banda a 800 cm^{-1} ; la primera banda ancha esta asociada a la SiO_2 amorfa, mientras que la segunda banda puede relacionarse con el cambio de coordinación octaédrica de Al^{3+} en caolinita a coordinación tetraédrica en la metacaolinita (Kakali *et al.*, 2001).

A partir de este análisis por FTIR, es posible indicar que el caolín de estudio es transformado completamente a su fase reactiva (metacaolín) a una temperatura de 600°C, por un periodo de tiempo de una hora.

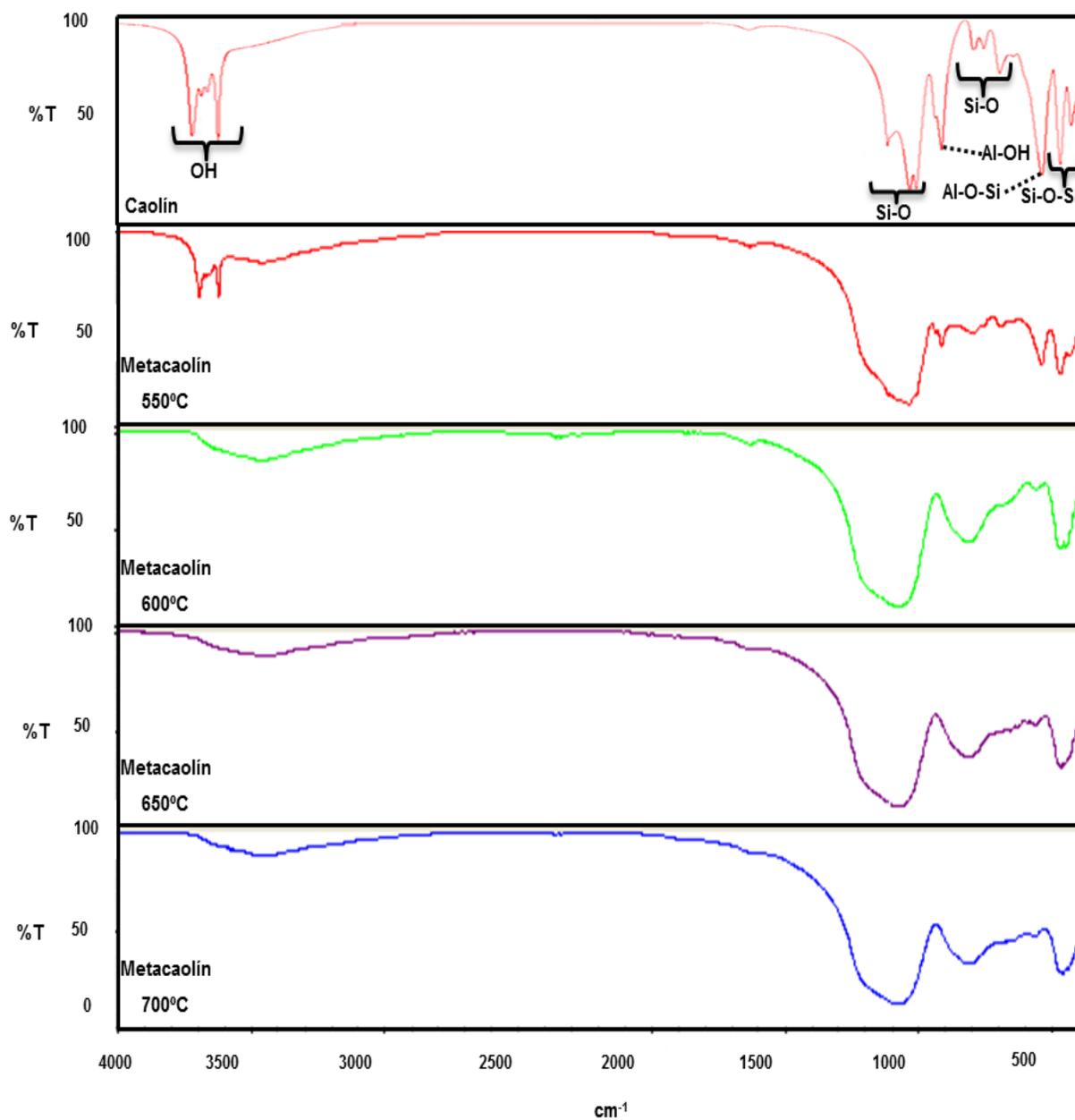


Figura 31. Espectros infrarrojo del caolín sin calcinar y calcinado a 550, 600, 650 y 700°C.

4.3.3 Determinación de la reactividad del metacaolín.

Con el fin de determinar la temperatura de deshidroxilación de la muestra, a la cual esta presenta una reactividad mas efectiva frente al hidróxido de calcio, se procedió realizar un ensayo de conductividad, a partir del cual se seleccionó una sola temperatura de calcinación para la muestra de caolín, del rango obtenido en el ensayo de termogravimetría. En la Fig.32 se presenta el gráfico realizado a partir de los datos de conductividad obtenidos (ver apéndice 8.7, tabla 17 y tabla 18); en este gráfico se presenta la concentración de Ca(OH)_2 en función del tiempo de exposición del caolín activado térmicamente (metacaolín) en una solución de Ca(OH)_2 .

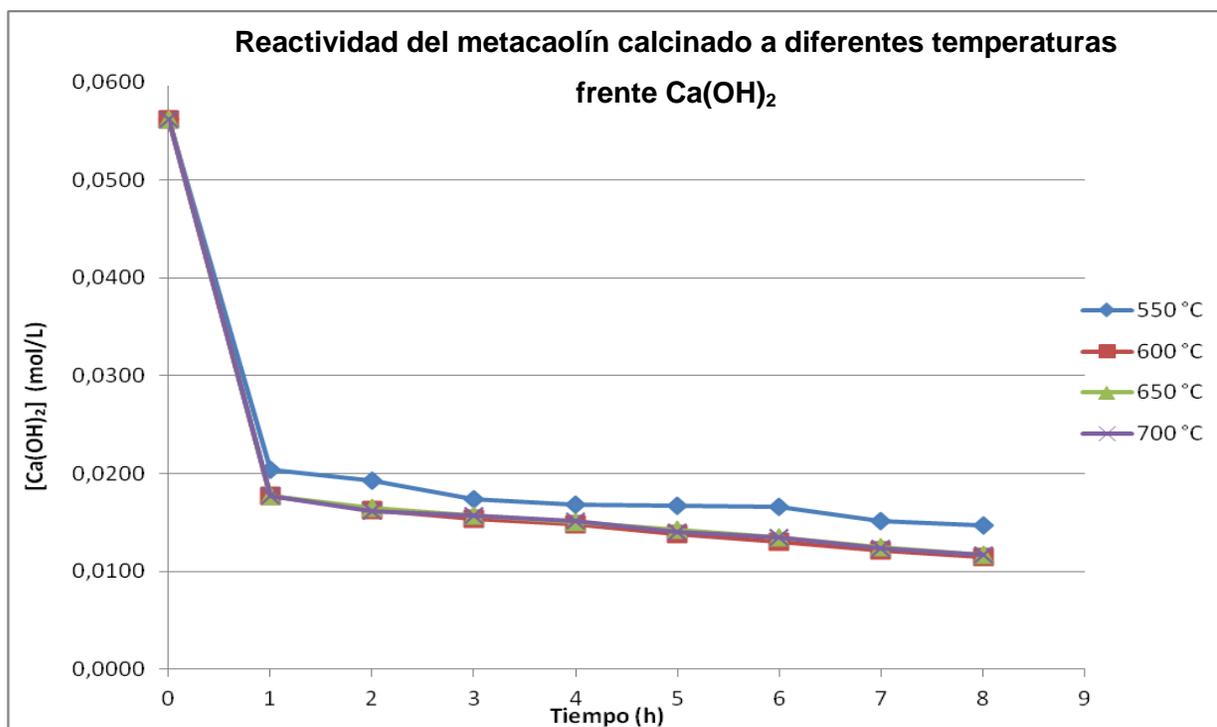


Figura 32. Reactividad del metacaolín calcinado a diferentes temperaturas frente Ca(OH)_2 .

En este gráfico (Fig.32) puede observarse que la concentración de hidróxido de calcio presenta un descenso abrupto en la primera hora de reacción y se mantiene

relativamente constante a partir de la segunda hora de reacción hasta finalizar el estudio. Según Crespo (2005), este descenso abrupto en la curva (descenso de la concentración de $\text{Ca}(\text{OH})_2$) es atribuido a la adsorción de los iones calcio en la superficie del metacaolín y a la difusión de los mismos en la puzolana, es decir, a la reacción del metacaolín con el hidróxido de calcio (ver reacción en la ecuación 4, sección 2.1.2). Por otro lado, en el mismo gráfico también puede observarse que el caolín activado térmicamente a 550°C presenta un consumo menor de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en comparación el metacaolín evaluado a 600, 650 y 700°C . Esto se debe a que el caolín activado térmicamente a 550°C no se ha deshidroxilado completamente, es decir, que toda la caolinita del caolín no se ha transformado totalmente en metacaolinita, por lo cual su reacción con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ es menos eficiente. Por otro lado, las muestras calcinadas a 600, 650 y 700°C presentan la misma tendencia de reacción frente al $\text{Ca}(\text{OH})_2$, esto es debido a que la temperatura de calcinación aplicada para estas muestras es suficiente para transformar toda la caolinita del caolín en metacaolinita, tal y como lo muestran los espectros IR de la Fig.31, por lo tanto, no hay diferencia en estos tres sistemas con respecto a la eficiencia de reacción.

En resumen, a partir de los análisis realizados (termogravimetría, infrarrojo y conductividad), fue posible obtener un rango de temperaturas de calcinación del caolín, ya que el material de estudio no estaba conformado únicamente por caolinita, además la caolinita presente en la muestra es de alta cristalinidad y baja área superficial. Todas estas características dificultan la rapidez de deshidroxilación de la caolinita, por lo tanto, en el período de tiempo establecido (1 hora) no se obtuvo una única temperatura de calcinación para generar metacaolín, sino un rango, en el cual se expresa el momento en el que inicia y finaliza la pérdida de masa del mineral.

A partir de las técnicas de IR y conductividad se logró determinar que la temperatura de calcinación a 600°C es suficiente para obtener la reactividad de la puzolánica, ya que a

esta temperatura el caolín ha perdido totalmente los hidroxilos que formaban parte de su composición.

4.4 Evaluación de metacaolín como sustituto parcial de cemento

Con el fin de determinar si el metacaolín generado a 600°C puede ser utilizado como sustituto parcial de cemento, en sistemas cementantes diseñados con cemento petrolero (G) y agua, se evaluaron dos propiedades fundamentales: las propiedades reológicas, a fin de evaluar la mezclabilidad de los sistemas diseñados con metacaolín y la resistencia a la compresión, para evaluar la capacidad que tienen los sistemas diseñados de resistir esfuerzos compresivos.

4.4.1 Determinación propiedades reológicas.

Para conocer el comportamiento reológico de las diferentes mezclas diseñadas a base de metacaolín-cemento-agua (0, 5, 10, 12, 15 y 20% de sustitución de cemento por metacaolín), se procedió a determinar la viscosidad plástica (Fig.33 – datos en el apéndice 8.7, tabla 19) y punto cedente (Fig.34 – datos en el apéndice 8.7, tabla 19) de las mismas. La evaluación de estas propiedades en los sistemas cementantes es de suma importancia, debido a que estos sistemas cambian sus propiedades reológicas al ser desplazadas a través del espacio anular por el pozo petrolero (ver Fig.7, sección 2.1.5). Esto ocurre, porque las condiciones de temperatura van cambiando a medida que aumenta la profundidad del pozo y estas condiciones afectan directamente al comportamiento reológico de la mezcla.

4.4.1.1 Viscosidad Plástica

En la Fig.33 se presenta un gráfico realizado con los valores de viscosidad plástica obtenidos. En este gráfico, puede observarse que la viscosidad plástica de los sistemas evaluados presenta un comportamiento ascendente a medida que incrementa el porcentaje de sustitución de cemento por metacaolín, además, también puede observarse que los sistemas cementantes con formulaciones iguales, presentan un incremento en la viscosidad plástica al ser evaluados a una mayor temperatura (65,5°C), y este aumento de viscosidad es mas notable a partir de los sistemas elaborados con un 10% de metacaolín como sustituto de cemento.

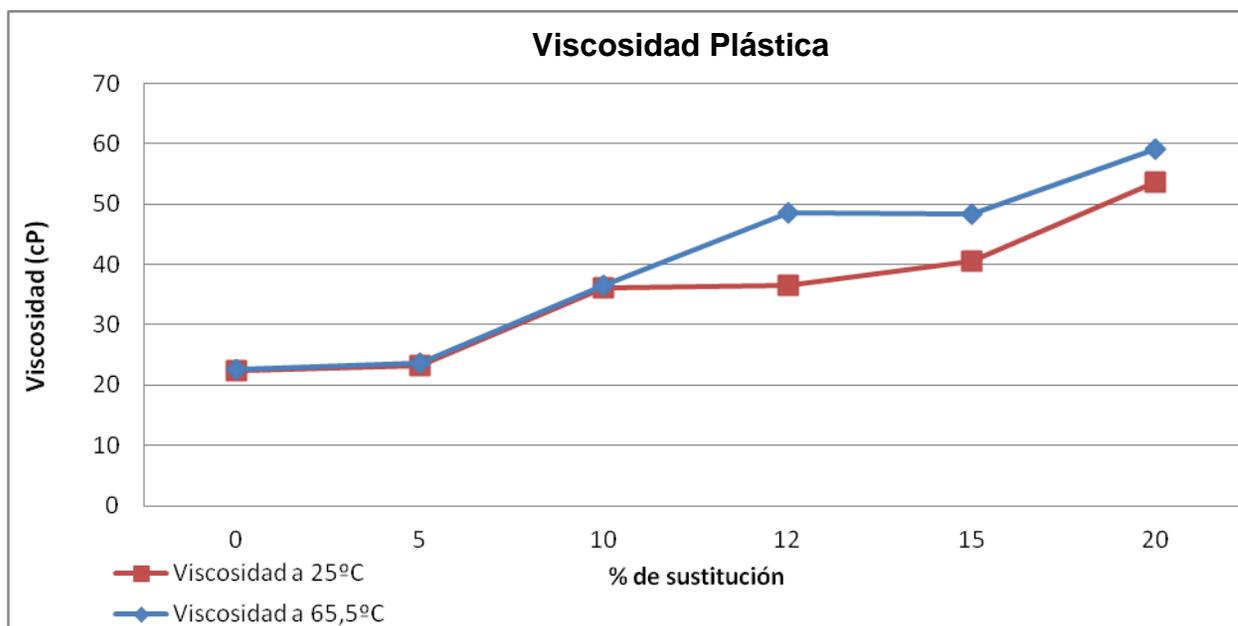


Figura 33. Viscosidad plástica obtenida para los diferentes sistemas cementantes a 25°C y 65,5°C.

El incremento de la viscosidad plástica en las mezclas evaluadas a 25°C, puede asociarse a las diversas reacciones químicas que ocurren en el sistema metacaolín-cemento-agua, entre ellas se encuentran las reacciones de hidratación del cemento (ecuación 7, 8, 9 y 10 sección 2.1.2 y 2.1.3) y la reacción puzolánica entre la

metacaolinita (presente en el metacaolín) y el hidróxido de calcio generado en la hidratación del cemento (ecuación 4, sección 2.1.2). Todas estas reacciones, conllevan a la formación de geles de silicatos y aluminatos de calcio, que contribuyen al espesamiento de las mezclas, produciendo un incremento en la viscosidad del sistema evaluado.

Por otro lado, el incremento de la viscosidad para los sistemas cementantes de igual diseño evaluados a una temperatura mayor (65,5°C), puede deberse al efecto que causa el incremento de temperatura a la velocidad de las reacciones que ocurren en los sistemas de estudio. Por lo tanto, las reacciones puzolánicas y de hidratación de cemento en las mezclas se llevan a cabo a una velocidad mayor, ocasionando una mayor producción de geles que los generados en los sistemas evaluados a una temperatura menor (25°C), por ende existe un mayor espesamiento, que se refleja en el sistema como una viscosidad plástica mayor.

La viscosidad plástica es evaluada en campo con el fin de conocer si el sistema cementante a emplear es mezclable o no, para así poder saber si la misma puede ser bombeada a través del pozo petrolero a cementar. El mínimo valor aceptado de viscosidad plástica para bombear una mezcla de cemento es de 30cP (ver apéndice 8.4), este valor indica que la lechada de cemento es muy poco mezclable para ser empleada. Sin embargo, para definir que un sistema cementante no puede ser mezclado y bombeado a través de un pozo es necesario evaluar otra propiedad reológica conocida como punto cedente.

4.4.1.2 Punto cedente.

La determinación de esta propiedad reológica es realizada con el fin de conocer la cantidad mínima de esfuerzo necesario para iniciar el flujo de una mezcla de cemento,

lo cual se encuentra estrechamente relacionado con la mezclabilidad de los compuestos químicos que conforman al sistema cementante. El punto cedente que una mezcla de cemento debe tener para poder ser aplicada en campo, es por debajo de 20 lbsf/100pies² (ver apéndice 8.4), ya que este valor representa el esfuerzo máximo que puede ser aplicado a una lechada de cemento sin que se vea afectada la movilidad de fluido a través de las tuberías de cementación.

En la Fig.34 se muestra los resultados obtenidos de punto cedente para los sistemas cementantes elaborados a base de metacaolín-cemento-agua, evaluados a 25°C y 65,5°C.

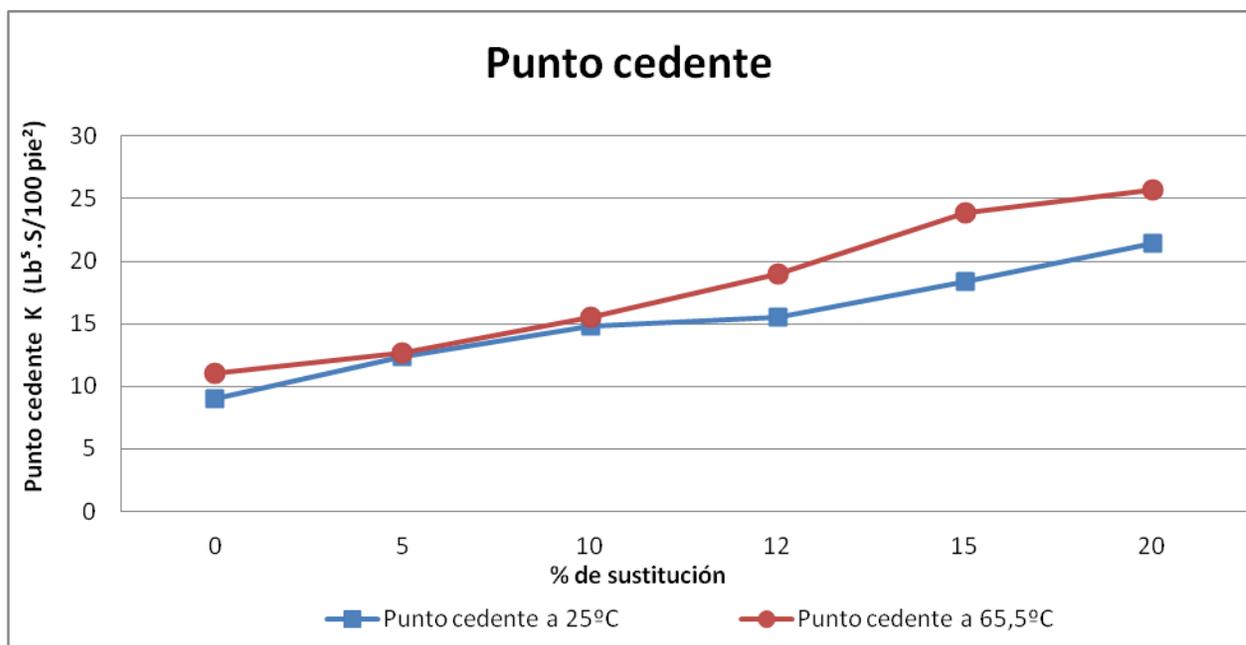


Figura 34. Punto cedente obtenido para los diferentes sistemas cementantes evaluados a 25°C y 65,5°C..

El gráfico de la Fig.34 muestra que el punto cedente en los sistemas de estudio incrementa a medida que se aumenta el porcentaje de sustitución de cemento por

metacaolín y a medida que se evalúa el sistema a una temperatura más alta (65,5°C). Este comportamiento coincide con el obtenido en los resultados de viscosidad plástica y es atribuido a las mismas razones descritas anteriormente, pues al aumentar la temperatura se incrementa la cinética de las moléculas y la probabilidad de choque entre las mismas para la ocurrencia de las reacciones químicas que inciden en el incremento del punto cedente y viscosidad plástica.

En resumen, a través del estudio de las propiedades reológicas de los sistemas cementantes elaborados es posible indicar que las mezclas realizadas a base de 5% y 10% de metacaolín como sustituto de cemento, son las únicas que presentan un valor de viscosidad plástica y punto cedente óptimos, para ser bombeadas durante la cementación de un pozo petrolero. Sin embargo, esto no indica que los demás sistemas cementantes puedan ser aplicados, ya que siempre puede modificarse la fluidez de una mezcla con el uso de aditivos, que permitan mejoras en su comportamiento reológico para así ser empleados en la cementación de pozos petroleros. Por lo tanto, es necesario el estudio de otras propiedades que caractericen al sistema cementante y que determinen otras funciones del mismo, como su durabilidad química y física.

4.4.2 Propiedades mecánicas

De las diversas propiedades mecánicas existentes sólo fue determinada la resistencia a la compresión, pues esta propiedad es un parámetro de primordial importancia para la aplicación de un sistema cementante en un pozo petrolero, ya que a partir de esta propiedad se define la durabilidad física de la actividad del pozo, sin considerar los desgastes que este puede sufrir por actividad química frente al CO₂ y H₂S (Halliburton Services, 1985).

4.4.2.1 Evaluación de resistencia a la compresión en los sistemas cementantes elaborados a base de cemento clase G, agua y metacaolín, como sustituto de cemento.

En la Fig.35 se presenta un gráfico con los resultados obtenidos de resistencia a la compresión de las diferentes mezclas de cemento-agua-metacaolín estudiadas, bajo las condiciones de curado de 138°C y 20,7 MPa por 24 horas (apéndice 8.7, tabla 20). Esta propiedad es una medida física que depende de diversos factores, tales como:

- ✓ Los productos de reacción generados a partir de la interacción entre el cemento y el agua (ver ecuaciones 7,8,9 y 10, sección 2.1.3), ya que estos son los responsables de atribuir al cemento la resistencia a la compresión.
- ✓ Los productos de reacción producidos por la interacción entre el metacaolín y Ca(OH)_2 generado a partir de la hidratación del cemento (ver ecuación 4, sección 2.1.2), ya que estos productos proporcionan al sistema resistencia a la compresión, además el metacaolín consume el Ca(OH)_2 , que es un compuesto que reacciona con otros agentes que deterioran las propiedades del cemento.
- ✓ De la homogeneidad granulométrica de las partículas que conforman al sistema cementante, ya que cualquier porosidad y permeabilidad que pueda presentar el sistema genera rutas de debilidad en el cemento a la hora de aplicar tensión.

En el gráfico presente (Fig.35) puede observarse que el sistema elaborado con una sustitución del 5% de cemento por metacaolín, presenta un aumento de la resistencia a la compresión en el sistema (con respecto al valor obtenido en el blanco). Además, también puede observarse que el incremento de sustitución de cemento en una proporción mayor al 5% de metacaolín, genera una disminución en la resistencia a la compresión del sistema cementante.

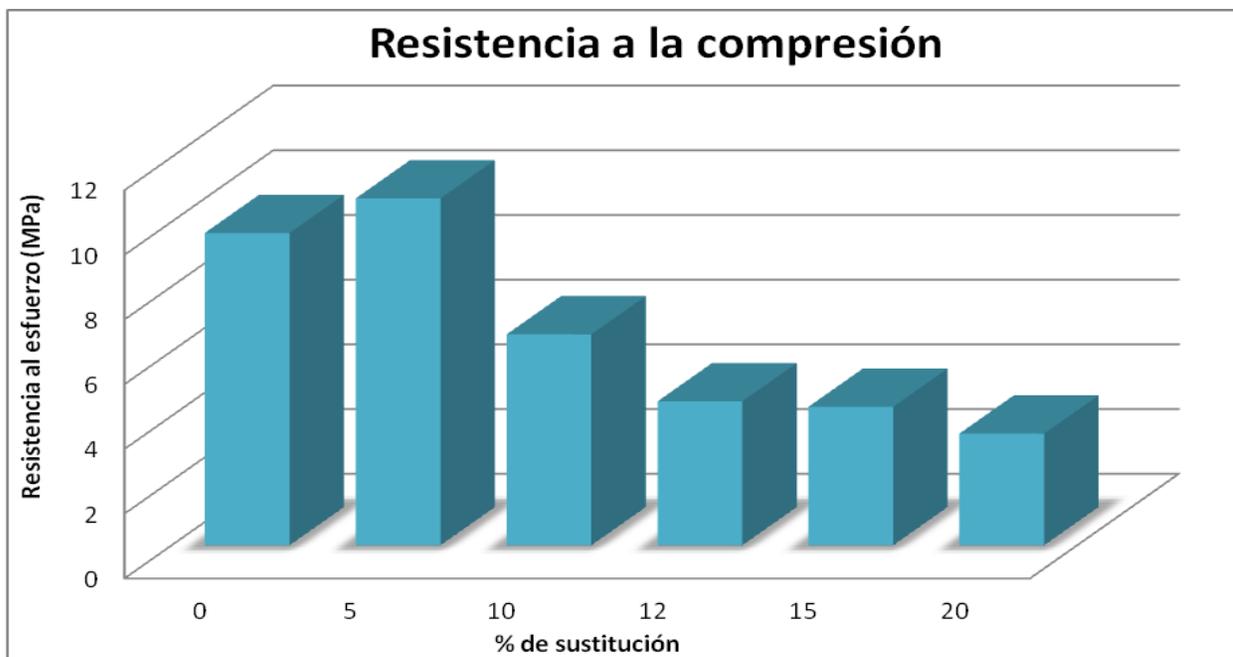


Figura 35. Resistencia a la compresión obtenida para los diferentes sistemas cementantes curados a 138°C y 20,68 Mpa a 24 horas.

El incremento de resistencia a la compresión obtenido en el sistema con un 5% de metacaolín, es debido al desarrollo de fuerzas generadas a partir de la reacción puzolánica entre la metacaolinita presente en el metacaolín con el Ca(OH)_2 generado en la hidratación del cemento. Estas reacciones, conllevan la formación de geles de silicatos y aluminatos de calcio hidratados (ver ecuación 4, sección 2.1.2 y ver ecuaciones 7 y 9, sección 2.1.3) que contribuyen al desarrollo de fuerzas en el sistema, lo cual se refleja en su resistencia a la compresión. Este comportamiento debería ser igual para los demás sistemas evaluados, es decir, que a medida que se aumenta el porcentaje de metacaolín en el sistema debería también incrementarse la resistencia a la compresión, ya que al presentar un mayor porcentaje de metacaolín existe una mayor disposición de metacaolinita para reaccionar con el Ca(OH)_2 , lo que lleva a producir más geles que contribuyen a la mejora de la resistencia a la compresión. Sin embargo ocurre todo lo contrario, pues los sistemas cementantes elaborados con un mayor

porcentaje de metacaolín presentan una desmejora en la resistencia a la compresión, con respecto al blanco y al sistema elaborado con un 5% de metacaolín. Este hecho puede atribuirse a que el metacaolín empleado no está conformado únicamente por metacaolinita, pues este también presenta en su composición otros minerales (como el cuarzo). Estos minerales presentan una granulometría y morfología diferente a la metacaolinita, por lo tanto, al aumentar el porcentaje de metacaolín en el sistema directamente también incrementa el porcentaje de estas otras fases minerales, que solo están presentes en el sistema ocupando un espacio físico irregular, lo que genera una mala distribución de los granos de cemento-metacaolín, es decir, un sistema cementante menos homogéneo con respecto al blanco y al sistema con menor porcentaje de metacaolín (5%). Esta disminución de homogeneidad produce una mayor cantidad de poros, que son los principales causantes de las fisuras y fracturas que se generan en el cemento al someterlo a esfuerzos, lo que se refleja como una disminución en la resistencia a la compresión del sistema cementante.

Con respecto a los valores obtenidos de resistencia a la compresión de todos los sistemas evaluados con metacaolín, solo la mezcla compuesta por 5% de metacaolín se encuentra dentro de los valores mínimos requeridos para su uso en campo en un pozo petrolero (ver tabla 13), ya que a las condiciones evaluadas es el único sistema que presenta la resistencia adecuada para soportar los esfuerzos a los cuales va a ser sometido.

Tabla 13. Valores mínimos requeridos de resistencia a la compresión para usar un sistema cementante en un pozo petrolero (Smith, D. 1990).

Resistencia a la compresión del cemento G	
24 h - 3000 psi - 25°C	24 h – 20,7 MPa - 138°C
>6,89 MPa	>10,13 MPa

En resumen, los parámetros reológicos indican que en las lechadas de cemento formuladas pueden ser empleadas hasta un límite de 10% de metacaolín como sustituto de cemento; mientras que la resistencia a la compresión de las lechadas indica que estas pueden ser utilizadas hasta un 5% de metacaolín como sustituto de cemento, ya que es la única formulación que cumplió con los parámetros mínimos exigidos para la aplicación en pozos petroleros. Sin embargo, las demás formulaciones no deben ser descartadas aún, ya que a estas solo se les evaluó dos parámetros (reología y resistencia a la compresión), de las diversas propiedades determinadas a los sistemas cementantes, tales como la permeabilidad, porosidad, resistencia al ataque de CO₂, resistencia al ataque de H₂S, entre otros; dando así inicio a diferentes estudios que promuevan la evaluación de diversas formulaciones de cemento con metacaolín y otros aditivos.

5. Conclusiones

- ✓ El yacimiento de caolín del Km 88 fue generado a partir de la meteorización *in situ* de un protolito de composición granítica, perteneciente al Complejo Supamo.
- ✓ El de caolín del Km 88 presenta una distribución granulométrica heterogénea (arena-fina a arcilla), cuyo tamaño de partícula predominante se concentra en la fracción arcilla-limo y está constituido principalmente por caolinita y cuarzo.
- ✓ El caolín del Km 88 está constituido químicamente por SiO₂ (49,00%), por Al₂O₃ (34,4%), por TiO₂ (0,54%), por Fe₂O₃ (0,56%), por K₂O (1,44%) y por CaO+ MgO + Na₂O (0,185%).
- ✓ El 56,38% del caolín del Km 88 (fracción <325 mallas) está conformado por minerales tamaño limo-arcilla de alta cristalinidad y angulosidad, cuya fase mineral principal es la caolinita, en menor abundancia el cuarzo e ilita y como minerales accesorio presenta zircón, hematita y magnetita.
- ✓ El 43,62% del caolín del Km 88 (fracción >325 mallas) está conformado por minerales tamaño arena gruesa a limo grueso, cuya fase mineral predominante es cuarzo y como minerales accesorio presenta zircón, hematita y magnetita.
- ✓ La temperatura óptima de calcinación para la obtención de metacaolín es 600°C, ya que esta es la temperatura mínima a la cual el 100% de la caolinita presente en el caolín ya ha sido deshidroxilada completamente y por ende presenta mayor reactividad ante Ca(OH)₂.

- ✓ A mayor sustitución de cemento por metacaolín existe un incremento de la viscosidad plástica y punto cedente de las mezclas, debido a los geles de silicato y aluminato de calcio hidratados formados y/o a la presencia de sólidos no reactivos presentes en el diseño (como el cuarzo).
- ✓ Al someter las mezclas de metacaolín-cemento-agua a mayor temperatura ocurre un aumento de la viscosidad plástica y punto cedente, ya que la temperatura genera la aceleración de las reacciones agua-cemento y Ca(OH)_2 -metacaolín, cuyos productos son los responsables de incrementar el espesamiento de la mezcla.
- ✓ Las mezclas de cemento elaboradas a base de 5% y 10% de metacaolín como sustituto de cemento, son las únicas que presentan un valor de viscosidad plástica y punto cedente óptimos, para ser utilizadas en la operación de cementación de un pozo petrolero.
- ✓ La mezcla de cemento realizada a base de un 5% de metacaolín como sustituto de cemento, es la única formulación apta para ser empleada en un pozo petrolero a condiciones de 138°C y 20,7 MPa, ya que es el único sistema que proporciona mejoras en la resistencia a la compresión con respecto al blanco.

6. Recomendaciones

- ✓ Realizar un trabajo de investigación en el cual se caractericen otros yacimientos de caolín presentes en Venezuela

- ✓ Realizar estudios similares evaluando otras propiedades para la durabilidad de los pozos petroleros, tales como: permeabilidad, resistencia al H₂S y resistencia al CO₂.

- ✓ Realizar estudios similares a este proyecto de investigación pero con diferentes muestras de caolín, variando su pureza.

- ✓ Realizar un estudio basado en el efecto de metacaolín como sustituto y aditivo, en sistemas cementantes evaluados a diferentes condiciones de presión y temperatura de curado.

7. Bibliografía

Arikan, M., Sobolev, K., Ertun, T., Yeginobali, A. y Turker P. (2008) Properties of blended cements with thermally activated kaolin. *Construction and Building Materials*, **23**, 62-70pp.

American Society for Testing and Materials Standard (2005) Specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use in concrete ASTM C618. Annual book of ASTM standards, West Conshohocken, vol. 04.02.

American Society for Testing and Materials (2005) Standard methods of sampling and testing fly ash or natural pozzolans for use as a mineral admixture in Portland cement concrete ASTM C311. Annual book of ASTM standards, West Conshohocken, vol. 04.02.

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

Besoain, E. (1985) *Mineralogía de suelos*. San José Costa Rica. Instituto Interamericano de Ciencias Agrícolas de la OEA. 970p.

Besoain, E. (1970) *Mineralogía de arcillas de suelos*. San José Costa Rica. Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura. 343p.

Becker, E. (2000) Cemento de alto horno características y recomendaciones de Uso. Loma Negra C.I.A.S.A. [Revista en línea]. Disponible:

<http://www.construirnoa.com.ar/images/uploads/cah-cemento-alto-horno.pdf>. [Consulta: 2011, Octubre 25]

Blegliardo, H. (2005) *Cementos con adiciones: Características distintivas*. Universidad Tecnológica Nacional. Departamento de Ingeniería Civil. Notas técnicas NT-002. 1-4pp.

Bolívar, R., Centeno, M. y Ciccola, V. (2003) Fuentes de fallas en la tecnología de cementación de pozos. *Visión Tecnológica* **2**, 169-190pp.

Casanova, E. (2005) *Introducción a la ciencia del suelo*. 2da Edición. Universidad Central de Venezuela. Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico. Caracas. 482 p.

Chakchouk, A., Samet, B. y Mnif, T. (2006) Study on the potential use of Tunsian clay minerals as pozzolanic material. *Applied Clay Science* **33**, 79-88pp.

Chase, R.L. (1965) El Complejo de Imataca, la anfibolita de Panamo y la trondhjemita de Guri: Rocas precámbricas del Cuadrilátero de Las Adjuntas-Panamo, Estado Bolívar, Venezuela. *Bol. Geol.* **7 (13)**, 105-215pp.

Crespo, E. (2005) Relación entre las propiedades geotécnicas y los componentes puzolánicos de los sedimentos pampeanos. Tesis doctoral. Universidad Nacional de Córdoba.

China Clay Guayana, c.a. Caolín Minerals. [Página web en línea]. [Consulta realizada el 30/09/2011]. Disponible en: http://caolinminerals.com/competitive_es.htm

Claisse, F. and Blanchette, J. (2004) *Physics and Chemistry of Borate fusión: Theory and Applivation*. Quebec, Canada. 78p.

Correa, R. (2001) Aplicación de los cementos Portland y los cementos adicionados. *Revista Ciencia e Ingeniería Neogranadina* **10**, 33-38pp.

Costafreda, J. (2008) Geología, caracterización y aplicaciones de las rocas zeolíticas del complejo volcánico de Cabo de Gata (Almería). Universidad Politécnica de Madrid.

Doherty, D. and Brandl A. (2010) Pushing Portland cement beyond the norm of extreme high temperature. *SPE/IADC 134422. IADC/SPE Asia Pacific Drilling Technology Conference Ho Chi Minh City Vietnam* **18**, 1-3pp.

Environmental Protection Agency (2007) Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils EPA-3051.

García F., y Maza A., J. (1998) Origen y propiedades de los sedimentos. Instituto de Ingeniería UNAM. México.

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

Gutiérrez, M., Torres, J. y Guerrero, E. (2004) Análisis del proceso térmico de producción de una puzolana. *Mater Construcc* **54**, 65-72pp.

Gutiérrez, M., Torres, J., Silva, J. y Delvasto, S. (2004), Desempeño de morteros y concretos adicionados con metacaolín. *Boletín Geológico Y Minero* **117 (4)**, 715-722pp.

Gregg, S. and Sing, K. 1982 Adsorption, area and porosity. Second Edition. Academic Press, London. 987p.

Halliburton Services. (1985) *Excellence Through Training. Tecnología de la cementación*. Halliburton Company. 970p.

Hemley, J.J. and Jones, W.R. (1964) Chemical aspects of hydrothermal alteration with emphasis on hydrogen metasomatism. *Economic Geology* **64**, 538-569pp.

Hewlett, C. (1988) *Chemistry of cement and concrete*. Fourth Edition. Linacre House, Jordan Hill, Oxford OX2 8DP, UK. 30 Corporate Drive, suite 400, Burlington, MA 01803, USA. 1035p.

Ingeniería de Cementaciones. [Libro en línea]. Disponible: <http://visualingenieria.blogspot.com/2010/11/ingenieria-de-cementaciones.html> [Consulta: 2011, Octubre 25].

International Organization for Standardization (2008) Petroleum and natural gas industries-Drilling fluids-Laboratory testing ISO-10416.

International Organization for Standardization (2008) Petroleum and natural gas industries-Drilling fluids-Laboratory testing ISO-10426-1.

International Organization for Standardization (2008) Petroleum and natural gas industries-Drilling fluids-Laboratory testing ISO-10426-2.

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

Kippax, P. (2009) Appraisal of the laser diffraction particle-sizing technique. *Pharmaceutical technology* **29 (3)**, 88-96pp.

Klein, C. y Hurlbut, C.S. 2001, *Manual de Mineralogía (Basado en la obra de J.D. Dana)*. Editorial Reverté. Barcelona. 679 p.

Ledoux, R.L. and White, J.L. (1966) *Infrared studies of the hydroxyl groups in intercalated kaolinite complexes*. Thirteenth Edition. Pergamon Press, N. York. 315p.

MIBAM. Caolín Venezolano el mejor del mundo (2009). Análisis y reflexiones sectoriales. 3da edición. [Página web en línea]. [Consulta: 2011, Septiembre 18]. Disponible en: <http://www.mibam.gob.ve/portal>

Morgado, L. (2004) Análisis geofísico en la región de Gurí al noroeste del estado bolívar, Venezuela. Trabajo especial de grado de licenciatura. Universidad Central de Venezuela. [Archivo pdf en línea]. [Consulta: 2012, Enero 08]. Disponible en: <http://saber.ucv.ve/jspui/bitstream/123456789/647/1/Tesis%20Leonardo%20Morgado.pdf>

Newham, R. and Brindley, G. (1956) The crystal structure of dickite. *Acta Crystallographica* **9**, 759-764pp.

Nelson, E. and Michaux, M. (2006) *Well Cementing*. Second Edition. Schlumberger. Sugar Land, Texas. 773p.

Ostroumov, M. (2007) *Monografías infrarroja de reflexión en mineralogía avanzada, gemología y arqueometria*. Universidad nacional autónoma de México. Instituto de geofísica. 37p.

Pansu, M. and Gautheyrou, J. (2006) *Handbook of Soil Analysis*. First Edition. Springer. Heidelberg, Berlin. 995p.

Portland Cement Association (2002) *Cementos Pórtland, cementos adicionados y otros cementos hidráulicos*. Cap.2. Illinois, USA. 25-76pp.

Restrepo, J., Restrepo, O. y Tobón, J. (2006) Efectos de la adición de metacaolín en el cemento portland. *Revista Dyna* **150**, 131-141pp.

Reyes, L., Gómez, M., y Rodríguez, R. (2011) Tierra blanca: una nueva aérea prospectiva en caolín en el municipio Cedeño del estado bolívar. Descripción y potencial. I Congreso Venezolano de Geociencias.

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

Shahriar A. (2011) Investigation on rheology of oil well cement slurries. Tesis de doctorado. Cánada. Archivo pdf [En línea]. [Consulta: 2012, Enero 20]. Disponible en: ir.lib.uwo.ca/cgi/viewcontent.cgi?article=1231&context=etd

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

Skoog, D., Holler, F. y Nieman, T. (2001) *Principios de análisis instrumental*. 5ta edición. McGraw Hill. Madrid, España. 1028p.

Smith, D. (1990) *Cementing*. Monograph volume 4 SPE Henry L. Doherty Series. Society of Petroleum Engineers Inc. 2 Edition. 1320p.

Suyan, M., Dasgupta, D., Garg, P., Jain, K. (2006) Novel cement composition for completion of thermal recovery (ISC) wellbores. *SPE/IADC 101848-Indian Drilling Technology Conference and Exhibition. Mumbai, India* **23**, 16-18pp.

Torre, E., Cando, M. y Guevara, A. (2008) Desarrollo y caracterización de caolines modificados para aplicaciones industriales. *Revista Politécnica* **1 (1)**, 8–13pp.

Torres, J. y Gutiérrez, M (2007) Influencia de la composición mineralógica de los caolines sobre el desempeño de morteros agregados con metacaolín. *Revista Dyna* **153**, 61-67pp.

Torres, J., Gutiérrez, M., Castelló, R. y Vizcayno, C. (2011) Análisis comparativo de caolines de diferentes fuentes para la producción de metacaolín. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* **31 (1)**, 35-43pp.

Vejmelkova, E., Keppert, M., Creszczyk, S., Skalnski, B., Cerny, R. (2011). Properties of Self-Compacting Concrete Mixtures Containing Metakaolin and Blast Furnace Slag. *Construction and Building Materials* **25 (3)**, 1325-1331pp.

8. Apéndice

8.1 Norma ISO 10416.

8.1.1 Determinación de la gravedad específica de sólidos.

✓ Equipos

- Balanza analítica, con una precisión de $\pm 1 \times 10^{-4}$.
- Picnómetro de helio.



Figura 36. Picnómetro de helio a utilizar AccuPyc II modelo 1330 Micromeritics ®.

✓ Procedimiento

- Encender el equipo y dejar que se estabilice el transductor de presión durante 10 o 15 minutos.
- Retire la celda de muestra girando hacia la derecha la tapa de plástico de la parte superior de la celda.
- Añada a la celda $5 \text{ g} \pm 0,05 \text{ g}$ del material sólido a medir la densidad, el cual previamente debió haber sido secado a 100°C durante 2h y enfriado a temperatura ambiente en un desecador. Registre la masa de la muestra.

- Inserte la celda de muestra, coloque la tapa y gire hacia la izquierda hasta el contacto metal-metal.
- Analizar la muestra procurando que la presión de helio no sobrepase los 25psi, ni que sea menor a 22psi.
- Espere a que el equipo realice el análisis de volumen y densidad de la muestra.

8.2 Norma ISO 10426-2.

8.2.1 Preparación de lechada cementante.

✓ Equipos

- Balanza electrónica, con una precisión de $\pm 0,1\%$ de la carga indicada.
- Dispositivo de mezcla; capacidad de 1 litro, tipo mezcladora con cuchilla.

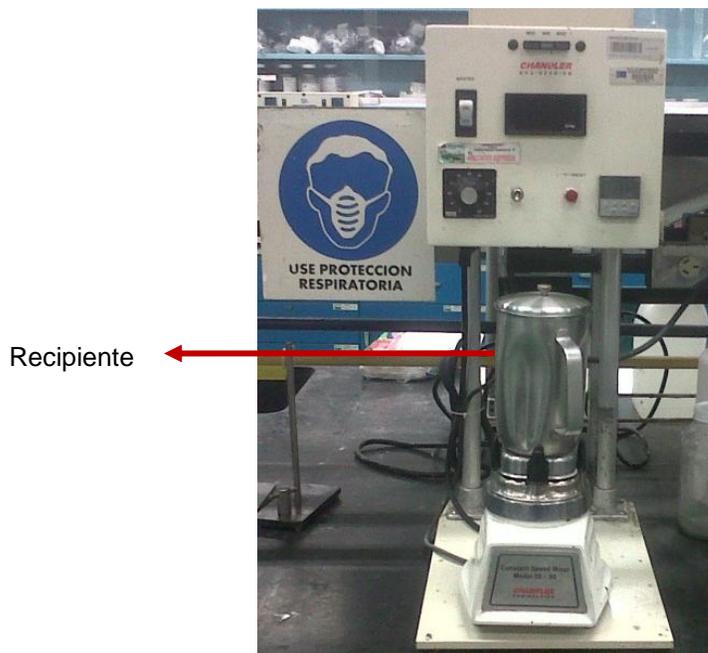


Figura 37. Mezcladora marca Chandler Engineering Company, modelo 3060-110 V.

✓ **Procedimiento**

- Pese el agua a emplear en el recipiente de la mezcladora (seco y limpio), con la ayuda de una balanza electrónica.
- Pese la cantidad de cemento a utilizar para el diseño de la lechada y agréguelo en la jarra mezcladora con agua.
- Agitar la lechada de cemento hasta observar la homogenización de la misma, continúe durante un minuto.
- Transferir la lechada de cemento al molde del instrumento de medición.

8.2.2 Determinación de las propiedades reológicas.

✓ **Equipos**

- Viscosímetro rotatorio capaz de medir el esfuerzo de corte a diferentes tasas de corte, en el intervalo de 1/s hasta 511 1/s.
- Cronómetro o temporizador eléctrico para contar los intervalos.
- Un termómetro capaz de precisión $\pm 0,05$ °C.



Figura 38. Viscosímetro rotatorio modelo CHAN 35 marca EG&G CHANDLER Engineering ®.

✓ **Procedimiento**

- Realizar para cada medida una lechada de cemento siguiendo la norma ISO 10426-2.
- Vierta la lechada de cemento, en el cilindro de aluminio del viscosímetro, el cual ha sido precalentado hasta la temperatura de prueba deseada ± 2 °C.
- Ajustar el cilindro al nivel en el que el líquido de la lechada de cemento entre por el rotor, y luego encienda el FANN inicializado en 300 R.P.M.
- Inmediatamente antes de tomar las lecturas (que se realizarán en orden descendente a una tasa de corte que no exceda 511 1/s), deberá registrar la temperatura de la lechada en el cilindro del viscosímetro, para velar que la temperatura de la medida sea la deseada.
- La lectura inicial del esfuerzo de corte será registrada observando la perilla del bob, 60 segundos después de encender el FANN. Las demás lecturas del instrumento se tomarán en orden descendente en intervalos de 20 segundos.
- Al finalizar la prueba registrar la temperatura de la lechada en el cilindro del viscosímetro.
- Posteriormente graficar el esfuerzo de corte (dato medido) entre la tasa de corte para obtener el punto cedente y la viscosidad plástica.

8.3 Norma ISO 10426-1.

8.3.1 Determinación de la Resistencia a la compresión.

✓ **Equipos**

- Moldes cúbicos de dos pulgadas con su base.
- Baño de agua para el curado a presión atmosférica o presurizado.
- Sistema de medición de la temperatura.

✓ **Procedimiento**

- Engrasar los moldes de preparación previamente lavados y secados.
- Preparar la lechada según las especificaciones de la norma ISO 10426-2.
- Verter la lechada en los moldes previamente preparados, hasta que los mismos rebosen de lechada, agitar el contenido con una varilla de vidrio, y retirar la lechada en exceso con los bordes rectos de la tapa de los moldes.
- Colocar los cubos de lechada en el recipiente de curado programado a las condiciones de temperatura y presión que requiera ser sometida la lechada para el experimento.
- Mantener los cubos en la cámara de curado por 24 horas, al transcurrir el tiempo dejar enfriar por 1 hora.
- Limpiar los cubos y medir las caras con un vernier para determinar el área, si esta difiere mucho de la original (molde) descarte el cubo.
- Los cubos regulares cuya área sea similar a la inicial colóquelos en un prensa y aplique una carga inicial que será igual a la mitad de la carga máxima esperada, y aumentela a los 20 segundos, hasta que el cubo falle.

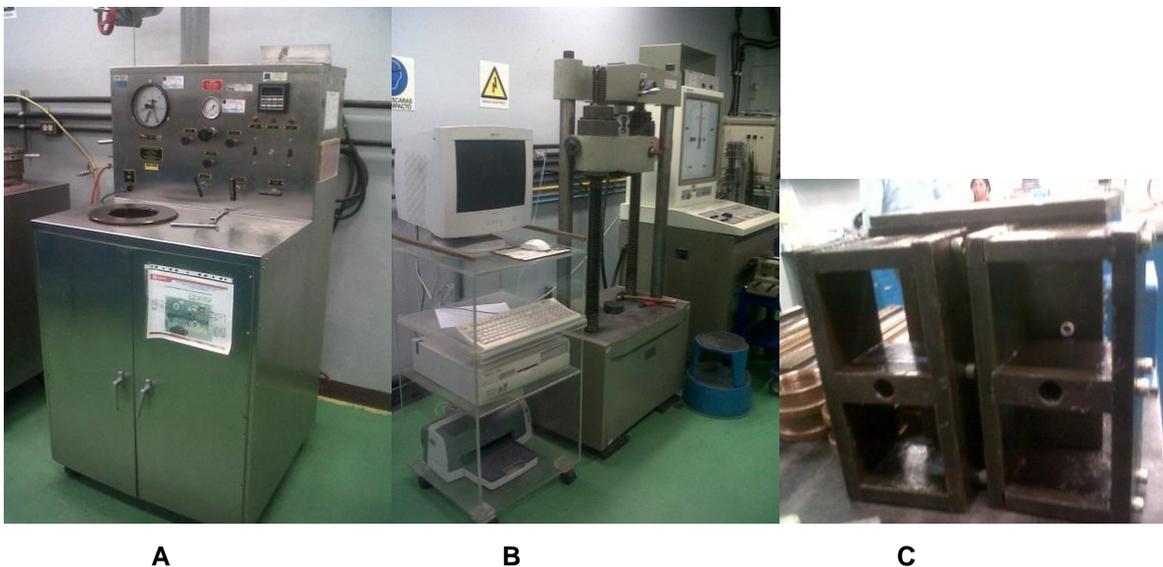


Figura 39. Equipos a emplear para la medida de la resistencia a la compresión destructiva. A-Cámara de curado marca Chandler Engineering Company ®; B-Prensa modelo UH-20A Digital Compressive Strength Tester marca Shimadzu ®; C-Moldes cúbicos.

8.4 Valores de campo aplicados a un sistema cementante para un pozo petrolero.

Tabla 14. Valores mínimos requeridos del sistema cementante para aplicarlo en un pozo petrolero (Smith, 1990; Hewlett, 1988).

Propiedades	Valores mínimos requeridos
Densidad (lb/gal)	14,6
Resistencia a la compresión destructiva 24 h - 3000 psi - 25°C (condiciones de curado)	>6,8 MPa
24 h - 3000 psi - 137,7°C (condiciones de curado)	>10 MPa
Viscosidad pastica 25°C - 65,5°C - 137,7°C	<60 Cp
Punto cedente 25°C - 65,5°C - 137,7°C	<30 lb/100pie ²

8.5 Clasificación de sedimentos.

Tabla 15. Clasificación de sedimentos por tamaño según la American Geophysical Union (García y Mazu, 1998).

Grupo	Clase	Tamaño (mm)
Guijarros	Muy grande	2,048 a 4,096
	Grande	1,024 a 2,048
	Mediana	512 a 1,024
	Pequeña	256 a 512
Cantos	Grande	128 a 256
	Pequeña	64 a 128
Grava	Muy gruesa	32 a 64
	Gruesa	16 a 32
	Mediana	8 a 16
	Fina	4 a 8
	Muy fina	2 a 4
Arena	Muy gruesa	1,000 a 2,000
	Gruesa	0,500 a 1,000
	Mediana	0,250 a 0,500
	Fina	0,125 a 0,250
	Muy fina	0,062 a 0,125
Limo	Gruesa	0,031 a 0,062
	Mediana	0,016 a 0,031
	Fina	0,008 a 0,016
	Muy fina	0,004 a 0,008
Arcilla	Gruesa	0,002 a 0,004
	Mediana	0,001 a 0,002
	Fina	0,0005 a 0,001
	Muy fina	0,00024 a 0,0005

8.6 Curva de calibración para el ensayo de conductimetría.

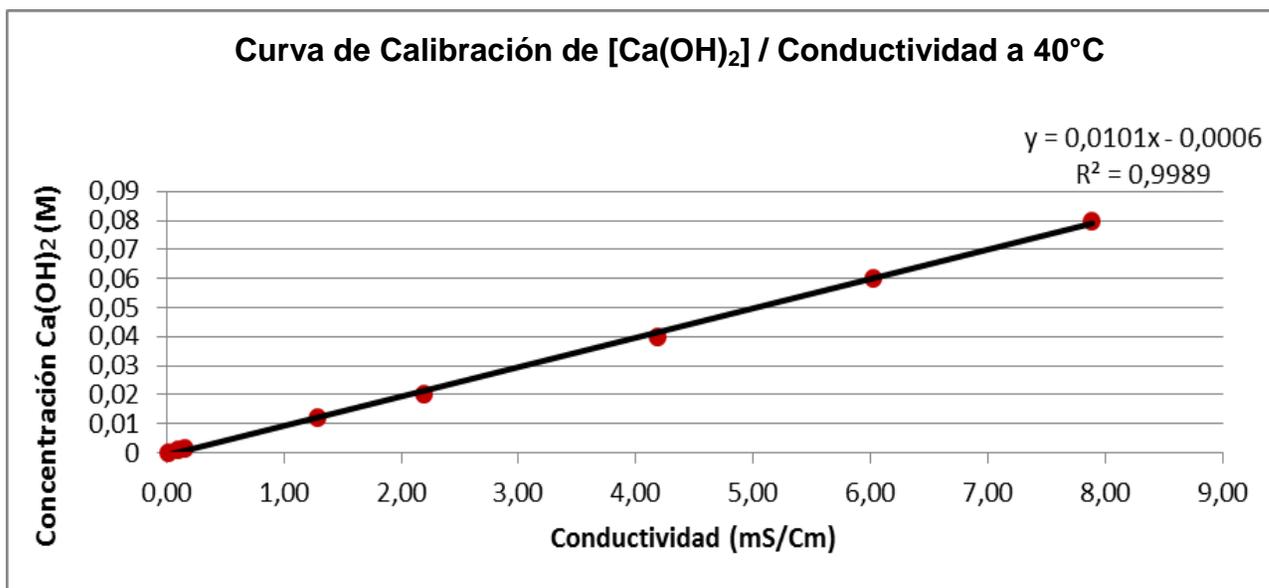


Figura 40. Curva de calibración de concentración de $Ca(OH)_2$ vs Conductividad.

8.7 Otros valores experimentales.

Tabla 16. Resultados obtenidos a través del tamizado de la muestra.

	% de distribución granulométrica
≥ 60 mallas (≥ 0,250 mm)	15,01 ± 2,46
60 -120 mallas (0,250 - 0,125 mm)	11,97 ± 1,27
120 - 230 mallas (0,125 - 0,062 mm)	9,73 ± 2,84
230 - 325 mallas (0,062 - 0,045 mm)	6,90 ± 1,32
≤ 325 mallas (≤ 0,045 mm)	56,38 ± 7,27

Tabla 17. Conductividad de las soluciones de Ca(OH)_2 en contacto con metacaolín.

Conductividad / Horas	Km 88 550 °C ± 0,09 (mS/Cm)	Km 88 600 °C ± 0,09 (mS/Cm)	Km 88 650 °C ± 0,09 (mS/Cm)	Km 88 700 °C ± 0,09 (mS/Cm)
0	5,502	5,502	5,502	5,502
1	1,958	1,691	1,699	1,689
2	1,851	1,554	1,571	1,535
3	1,665	1,465	1,490	1,495
4	1,610	1,405	1,430	1,440
5	1,591	1,302	1,350	1,332
6	1,580	1,232	1,270	1,274
7	1,438	1,140	1,171	1,162
8	1,399	1,080	1,102	1,095

Tabla 18. Concentración molar de Ca(OH)_2 en contacto con metacaolín.

[Ca(OH)_2] / Horas	Km 88 550 °C ± 0,0009 (mmoles/L)	Km 88 600 °C ± 0,0009 (mmoles/L)	Km 88 650 °C ± 0,0009 (mmoles/L)	Km 88 700 °C ± 0,0009 (mmoles/L)
0	0,0562	0,0562	0,0562	0,0562
1	0,0204	0,0177	0,0178	0,0177
2	0,0193	0,0163	0,0165	0,0161
3	0,0174	0,0154	0,0156	0,0157
4	0,0169	0,0148	0,0150	0,0151
5	0,0167	0,0137	0,0142	0,0141
6	0,0166	0,0130	0,0134	0,0135
7	0,0151	0,0121	0,0124	0,0123
8	0,0147	0,0115	0,0117	0,0117

Tabla 19. Valores obtenidos experimentalmente de punto cedente y viscosidad plástica para cada uno de los sistemas cementantes realizados.

Punto cedente		Viscosidad plástica		Porcentaje de metacaolín como sustituto
25°C (lb/100pie ²) ± 0,02	65,5°C (lb/100pie ²) ± 0,04	25°C (cP) ± 0,05	65,5°C (cP) ± 0,07	
8,98	11,04	22,38	22,66	0
12,33	12,64	23,14	23,72	5
14,81	15,5	36,16	36,58	10
15,56	18,95	36,47	48,42	12
18,38	23,91	40,52	48,53	15
23,39	24,70	53,70	59,20	20

Tabla 20. Valores obtenidos experimentalmente de resistencia a la compresión para cada uno de los sistemas cementantes realizados.

Porcentaje de metacaolín como sustituto en el cemento	Promedio Mpa
0	10 ± 0,14
5	11 ± 0,24
10	7 ± 0,18
12	4 ± 0,09
15	4 ± 0,19
20	3 ± 0,23

7. Glosario de Términos

Aditivo: material distinto al agua capaz de cambiar las propiedades del cemento, agregado al mismo antes o durante del mezclado, sin alterar el peso de cemento que vaya a emplearse.

Anular: espacio comprendido entre el tubo revestidor y la formación.

Caolín: Denominación que se le da al conjunto de minerales de un yacimiento rico en caolinita.

Clinker: producto de la mezcla y calcinación de roca caliza y lutita o limolita a 1500°C.

Esfuerzo de corte: es la fuerza requerida para deslizar una capa de área unitaria de una sustancia sobre otra capa de la misma sustancia.

Fraguar: hidratación del cemento convirtiéndose del estado líquido a sólido.

Hormigón: mezcla homogénea de cemento, agua, arena y grava.

Lechada de cemento: mezcla de cemento, agua y aditivos que se bombea al pozo.

Punto cedente: fuerza mínima para que el fluido empiece el movimiento.

Resistencia a la compresión: cantidad de esfuerzo necesario que puede soportar un material para deformarse o fracturarse.

Tasa de corte: es la medida de cambio de velocidad por cambio de distancia.

Tiempo de fraguado: tiempo en el cual la lechada de cemento tarda en endurecerse.

Tonalita: es una roca ígnea plutónica compuesta de cuarzo y plagioclasa, hornblenda y biotita.

Tubo de revestimiento: tubería en general que se usa en construcción de pozos petroleros.

Tronjemita: es una roca plutónica compuesta de cuarzo y plagioclasa con cantidades menores de biotita y nada de hornblenda, es considerada una variación de tonalita.

Viscosidad: resistencia interna a fluir ofrecida por un fluido. Este fenómeno se atribuye a las atracciones entre moléculas. Se obtiene de la curva de esfuerzo de corte entre tasa de corte para fluidos Newtonianos.

Viscosidad plástica: resistencia al flujo causada por la fricción mecánica y es principalmente afectada por el porcentaje volumétrico de sólidos en los fluidos.