

EVALUACIÓN DE DIFERENTES NANOFIBRILLAS DE CELULOSA (CNFs) COMO REEMPLAZO DE LA GOMA XANTANA (XGD) EN FLUIDOS DE PERFORACIÓN EN BASE AGUA (WBM) PARA FORMACIONES SHALE DE ARGENTINA

Yurany Villada^a, María Celeste Iglesias^b, María Laura Olivares^a, Maria Soledad Peresin^b, Natalia Casis^a, Diana Estenoz^a

^aINTEC (Universidad Nacional del Litoral - CONICET), Güemes 3450, 3000 Santa Fe, Argentina

^bForest Products Development Center, School of Forestry and Wildlife Sciences, Auburn University, 520 Deval Drive, 36832 Auburn, Alabama, USA

E-mail: destenoz@santafe-conicet.gov.ar

Palabras claves: Nanofibrillas de celulosa, goma xantana, fluidos de perforación en base agua, shale de Argentina.

Sinopsis

En este trabajo se estudió el reemplazo de la goma xantana (XGD), polímero comúnmente empleado en fluidos de perforación en base agua (WBM), por nanofibrillas de celulosa (CNFs) obtenidas a partir de diferentes fuentes y tratamientos. La celulosa es un polímero de origen natural, abundante y renovable, proveniente de recursos naturales tales como madera, plantas, residuos agroindustriales y también es sintetizada por algas, tunicados y bacterias (Klemm *et al.*, 2011).

Se evaluaron tres tipos de nanocelulosas: la primera obtenida a partir de un tratamiento de una pulpa Kraft de Abedul blanqueada y no secada (B-CNF); la segunda, a partir de una pulpa Kraft de Eucalyptus Globulus no blanqueada (L-CNF); y la tercera, a partir del residuo obtenido de la producción de nanocristales de celulosa (R-CNF). Las CNFs se caracterizaron reológica, térmica, morfológica y superficialmente mediante ensayos de corte rotacional, análisis termogravimétricos (TGA), microscopía electrónica de barrido (SEM) y titulación polielectrolítica, respectivamente. Posteriormente se estudió el efecto de las CNFs sobre las propiedades más relevantes de los WBM: i) reológicas, mediante ensayos de corte rotacional y corte oscilatorio; ii) de filtración, siguiendo las normas API, empleando ensayos estáticos de filtración; iii) estabilidad térmica, a través de ensayos dinámicos de envejecimiento; y iv) cambios estructurales, empleando técnicas espectroscópicas (SEM). Por otra parte, se estudiaron algunas interacciones interfaciales de las CNFs con aditivos presentes en los WBM a través de la técnica QCM-D (Quartz Crystal Microbalance with Dissipation Monitoring). Además, se implementaron modelos reológicos para estudiar teóricamente el comportamiento de los fluidos. Para el reemplazo se consideraron diferentes fluidos. En primer lugar, se prepararon fluidos simples conteniendo bentonita (BT), CNFs (B-CNF, L-CNF, R-CNF) o XGD, y celulosa polianiónica (PAC). Luego se extendió el análisis a fluidos de composiciones más complejas específicos para una formación “shale” de Argentina (Vaca Muerta).

Los resultados de la caracterización de las CNFs indicaron una densidad de carga de -101, -58,00 y -50,11 $\mu\text{eq/g}$ para R-CNF, L-CNF y B-CNF, respectivamente; menor tamaño de partícula para la R-CNF y altas temperaturas de degradación térmica (323,8 °C; 338,9 °C y 348,9 °C para la R-CNF, B-CNF y L-CNF, respectivamente). Las diferencias en las características superficiales, tamaño de partícula, estructura, contenido de lignina y funcionalización de las CNFs impactaron significativamente sobre las propiedades reológicas, de filtración, estructurales, y térmicas de los WBM. En el rango de concentración estudiado para los WBM simples se observó: i) comportamiento pseudoplástico y viscosidades similares, siendo levemente mayor la viscosidad de los fluidos conteniendo XGD, seguidos de los que contienen R-CNF, B-CNF y L-CNF; ii) menores volúmenes de filtrado para los WBM conteniendo R-CNF seguidos por los que contienen L-CNF, XGD y B-CNF; iii) similares espesores de las tortas de filtrado para los WBM estudiados; y iv) menores velocidades de filtración y permeabilidades para los WBM conteniendo XGD, L-CNF y R-CNF. Respecto a los ensayos mediante QCM-D, para el WBM conteniendo R-CNF se observó una mayor interacción con la PAC. Además, desde el punto de vista teórico se encontró que todos

los fluidos estudiados siguen el modelo reológico de Sisko.

En base a los resultados obtenidos de las propiedades reológicas y de filtración de los WBM simples y teniendo en cuenta aspectos económicos y ambientales se seleccionaron la L-CNF y la R-CNF como aditivos potenciales para el reemplazo de la XGD en un WBM específico, para la formación “shale” de Argentina. Se observó: i) comportamientos reológicos muy similares al fluido tradicional conteniendo XGD con el doble de concentración de L-CNF y R-CNF; ii) mayor estabilidad térmica para los WBM conteniendo R-CNF y L-CNF; iii) formación de films y mayor aglomeración de partículas con el incremento de la concentración de L-CNF y R-CNF; iv) menores volúmenes de filtrado para el fluido con R-CNF cercanos al valor requerido a nivel industrial (< 10 mL); y v) viscosidades plásticas dentro del rango de interés tecnológico (20-50 mPa.s).

El estudio realizado permite inferir que la utilización de las CNFs como aditivos en WBM es una alternativa prometedora para el diseño eficiente de WBM en formaciones “shale” de Vaca Muerta. En particular, la L-CNF y la R-CNF presentaron mayores ventajas teniendo en cuenta el impacto sobre las propiedades de los fluidos y sus potenciales beneficios económicos y/o ambientales. En trabajos futuros se abordarán estudios económicos detallados que permitirán evaluar su aplicación en Argentina.

Abstract

In this work, the replacement of xanthan gum (XGD) by different cellulose nanofibrils (CNFs) in water-based drilling fluids (WBM) was studied. Cellulose is a natural polymer, renewable and abundant. It is produced from natural resources such as wood, plants, agro-industrial waste, but it is also synthesized by algae, tunicates, and bacteria (Klemm et al., 2011).

Three types of nanocelluloses from different sources and treatments were evaluated: i) CNF from a bleached and non-dried birch Kraft pulp (B-CNF); ii) CNF from an unbleached Eucalyptus Globulus Kraft pulp (L-CNF); and iii) CNF from the residue of the production of cellulose nanocrystals (R-CNF). The nanofibrils are characterized by scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetric analysis (TGA), polyelectrolyte and conductometric titration, and steady shear rheological assays. The effect of CNFs on the main functional properties of WBM was studied such as: i) rheological properties, through steady and oscillatory assays; ii) filtration properties, following API standards (static filtration tests); iii) thermal stability, through dynamic aging tests; and iv) structural changes, by spectroscopy technique (SEM). Interfacial interactions of CNFs with some additives of the WBM were studied using the QCM-D (Quartz Crystal Microbalance with Dissipation Monitoring) technique. In addition, models were employed to theoretically describe the rheological behavior of the fluids. For the study, different fluids were considered: simple fluids containing bentonite (BT), CNFs (B CNF, L-CNF, R-CNF) or XGD, and polyanionic cellulose (PAC) were prepared and complex WBM for a shale formation of Argentina (Vaca Muerta) were considered.

The CNFs characterization indicated charges density of -101.00, 58.00 and -50.11 $\mu\text{eq/g}$ for R-CNF, L-CNF and B-CNF, respectively; smaller particle size for R-CNF and high thermal degradation temperatures (323.8 °C; 338.9 °C and 348.9 °C for R-CNF, B-CNF and L-CNF, respectively). It can be observed that the differences in surface characteristics, particle sizes, structures, lignin contents and functionalization of the CNFs significantly affected the functional properties of the WBM. For simple WBM the results showed: i) pseudoplastic behavior and similar viscosities. The viscosity of fluids containing XGD was slightly higher, following by those containing R-CNF, B-CNF and L-CNF; ii) lower filtrate volumes for WBM containing R-CNF following by those containing L-CNF, XGD and B-CNF; iii) similar thicknesses of the filter cakes for the WBM studied; and iv) lower filtration rates and permeabilities for WBM containing XGD, L-CNF and R CNF. In addition, the results obtained by QCM-D indicated higher interaction between the PAC and the WBM containing R-CNF. The fluids studied followed the rheological model of Sisko.

Based on the results corresponding to rheological and filtration properties of the simple WBM, L CNF and R-CNF were selected as additives for the replacement of XGD in a specific WBM for Argentina shale. The results indicated: i) rheological behavior very similar respect to the traditional fluid containing XGD with the double concentration of L-CNF and R-CNF; ii) higher thermal stability for WBM containing R-CNF and L-CNF; iii) film formation and higher particle

agglomeration with increasing concentration of L-CNF and R-CNF; iv) lower filtrate volumes for the fluid with R-CNF close to the value required at the industrial level (<10 mL); and v) plastic viscosities within the range of technological interest (20-50 mPa.s).

The use of CNFs as additives in WBM is a promising alternative for the efficient design of WBM for shale formations of Vaca Muerta. In particular, the L-CNF and the R-CNF presented advantages related to the performance of fluids and the potential economic and environmental benefits. In a future work, economic studies will be considered to evaluate the application of CNFs in WBM for shale of Argentina.

Introducción

Los fluidos de perforación cumplen un rol importante en las operaciones de extracción de petróleo y gas, debido a que desempeñan funciones tales como limpiar y estabilizar el pozo, suspender y transportar los recortes, enfriar y lubricar las herramientas, reducir la fricción entre la formación y las herramientas de perforación, promover potencia hidráulica, formar una torta de filtrado delgada y de baja permeabilidad, entre otras (Aftab *et al.*, 2017). El éxito de las operaciones de perforación depende en gran medida de una adecuada selección de las propiedades de los fluidos las cuales están determinadas en gran medida por sus propiedades reológicas y de filtración (Song *et al.*, 2016a), adicionalmente el fluido debe ser estable bajo ciertas condiciones de temperatura y presión, y bajo ciertos contaminantes presentes en la formación. Los fluidos se pueden clasificar en dos grupos, fluidos en base agua (WBM) y fluidos en base aceite (OBM). Debido a su fase continua, los OBM proporcionan altos rendimientos con respecto a la velocidad de penetración, la inhibición de “shale”, la estabilidad del pozo, la alta lubricidad, la alta estabilidad térmica y la alta tolerancia a la sal. Sin embargo, están sujetos a una estricta regulación ambiental con respecto a su descarga y reciclaje, el costo y los efectos negativos en la cementación del pozo debido a la escasa adherencia entre la tubería y la formación. A pesar de su aceptación ambiental, los WBM exhiben deficiencias en comparación a los OBM relacionadas con sus características de inhibición, lubricidad y estabilidad térmica (Amani *et al.*, 2012). No obstante, estas deficiencias pueden superarse agregando aditivos específicos que igualen la performance de los OBM, mientras se minimiza el impacto ambiental (Khodja *et al.*, 2010).

En los últimos años, se han estudiado y empleado diferentes aditivos en los WBM para mejorar las propiedades reológicas y de filtración. Entre ellos, se han investigado ampliamente *polímeros naturales* (almidón, proteína de soja, goma arábica, goma guar, goma diutan, goma welan, goma xantana - XGD -, celulosa polianiónica - PAC -, goma de tamarindo, escleroglucano, quitina y otros derivados de la celulosa) (Rober y Baker, 1974; Carico y Bagshaw, 1978; Caenn y Chillingar, 1996) *polímeros sintéticos* (poliacrilamida y poliacrilatos) (Yang *et al.*, 2013; Nunes *et al.*, 2014) y *nanopartículas orgánicas e inorgánicas* (Aftab *et al.*, 2017; Vryzas *et al.*, 2017; Rafati *et al.*, 2018). Más recientemente, se han reportado numerosos estudios sobre el desarrollo de nuevas formulaciones para los WBM, considerando el punto de vista ambiental, económico y de rendimiento. En este sentido, la utilización de polímeros provenientes de fuentes renovables y biodegradables que también exhiban buenas propiedades y bajo costo representa una alternativa atractiva para el diseño de WBM ambientalmente benignos.

La celulosa es el principal componente de los materiales lignocelulósicos (alrededor del 45% en las especies de madera) y se ha utilizado durante milenios para satisfacer las necesidades humanas (Klemm *et al.*, 2011). Es un homopolímero lineal formado por unidades de β -D-glucopiranosas unidas mediante enlaces (1-4) glicosídicos (Sjöström, 1993; O'Sullivan, 1997). Las cadenas están conectadas por enlaces tipo puente hidrógeno inter e intramoleculares confiriéndole a las fibras rigidez, estabilidad e insolubilidad en agua (Moon *et al.*, 2011).

Debido al avance de la nanotecnología y/o nanociencia los materiales lignocelulósicos han podido ser fraccionados hasta alcanzar la escala nanométrica, donde gran parte de sus componentes pueden separarse y utilizarse en diferentes aplicaciones. Esta reducción en la dimensión de la celulosa a la nanoescala así como su morfología, la relación de aspecto, la química de la superficie y la energía superficial le han impartido propiedades diferentes en comparación con las fibras de celulosa, tales como el rendimiento mecánico y la estabilidad térmica (Klemm *et al.*, 2005).

Para aislar la nanocelulosa se han estudiado ampliamente diferentes materias primas y procesos. La nanocelulosa se puede producir de manera efectiva a partir de materiales lignocelulósicos como la madera, el algodón, el lino, la caña de azúcar y los residuos agrícolas (Spence *et al.*, 2011) hasta las bacterias y los tunicados (Jorfi *et al.*, 2013). La fuente, junto al procesamiento elegido para su producción, tienen un impacto directo en las características morfológicas, reológicas y ópticas y la relación de aspecto entre otras (Klemm *et al.*, 2011; Moon *et al.*, 2011). Existen tres grupos principales de nanocelulosas: los nanocristales de celulosa (CNC); las nanofibrillas de celulosa (CNF); y la nanocelulosa bacteriana (BNC). La producción y los rendimientos que involucran a la CNC y a la CNF ya han sido notablemente optimizados. No obstante, las investigaciones que involucran la utilización de BNC están aumentando considerablemente (Marchetti *et al.*, 2017). El método que se aplica frecuentemente en la obtención de la CNC implica la disolución de la región amorfa de las fibrillas elementales. Los nanocristales de celulosa (también conocidos como “whiskers”) generalmente se aíslan mediante hidrólisis ácida (Postek *et al.*, 2011), obteniéndose cristales de 10-20 nm de ancho y varios cientos de nm de largo (Xu *et al.*, 2013). Las CNFs pueden producirse mediante desintegración mecánica o combinando tratamientos mecánicos con tratamientos enzimáticos o químicos previos para reducir el consumo de energía del proceso y mejorar las propiedades de las nanofibrillas (Moon *et al.*, 2011).

Aunque la mayoría de los estudios sobre nanocelulosa implican la producción de CNF a partir de fibras de celulosa totalmente blanqueadas, en la última década se ha reportado la utilización de CNFs que contienen lignina (Rojo *et al.*, 2015) y CNFs obtenidas a partir de residuos celulósicos de la producción de CNC (Wang *et al.*, 2013; Chen *et al.*, 2016; Wang *et al.*, 2017). La utilización de pulpas de celulosa sin blanquear para producir CNF con lignina residual y hemicelulosas, es una alternativa interesante en términos de la facilidad de la desfibrilación, así como en las propiedades de barrera, y la termoplasticidad, entre otros (Ferrer *et al.*, 2012). Desde el punto de vista económico y ambiental, la producción de nanofibrillas de celulosa conteniendo lignina podría resultar beneficiosa debido a que se evitarían los procesos de eliminación de la lignina y los tratamientos posteriores de blanqueo contribuyendo a una práctica con ventajas ambientales (Spence *et al.*, 2010; Rojo *et al.*, 2015). Por otra parte, la obtención de CNF a partir de residuos celulósicos generado de la producción de CNC contribuye a la implementación de una tecnología integral para la producción de CNC y CNF. La CNF así obtenida, requiere un menor consumo energético respecto a las CNFs producidas convencionalmente, debido a que la hidrólisis ácida utilizada como un pretratamiento químico, facilita el fraccionamiento de las fibras.

Las características de las nanocelulosas descritas previamente resultan de interés para su utilización en diferentes campos, como son los materiales compuestos, en dispositivos para el almacenamiento de energía (celdas solares, baterías, supercondensadores), embalajes y recubrimientos, aerogeles e hidrogeles, compuestos biodegradables, procesos de remediación de agua, films y recubrimientos, aplicaciones medicinales, nanotubos magnéticos, baterías, entre otros (Seabra *et al.*, 2018). A pesar de los diversos estudios publicados sobre el uso de nanocelulosa, hay relativamente pocos que se refieren a la utilización de nanocelulosa como aditivo en fluidos de perforación. Por ejemplo, Li *et al.* (2015b,c), y Song *et al.* (2016a,b) investigaron el efecto de la CNC y la CNF sobre las propiedades reológicas y de filtración de dispersiones acuosas conteniendo nanocelulosa a partir de pulpas totalmente blanqueadas, BT y PAC. Sin embargo, no se han encontrado publicaciones sobre la adición de la nanocelulosa desde pulpas no blanqueadas y de residuos lignocelulósicos como aditivo en WBM. Tampoco se han reportado estudios de nanocelulosa como aditivo en WBM específicos para formaciones “shale”.

En este trabajo se propone una alternativa de diseño de WBM para formaciones “shale” (Vaca Muerta) con ventajas medioambientales y económicas. En particular, se estudia el reemplazo de la XGD, un polímero natural con propiedades viscosificantes y viscoelásticas, y estable en un amplio rango de temperatura, salinidad y pH. Debido a la estructura química, potencial costo y a sus características ambientales, se proponen tres tipos de CNFs como alternativa para dicho reemplazo y se estudia el desempeño como aditivo en WBM. Se evalúa el efecto de la concentración de BT, CNFs, XGD y PAC sobre el comportamiento reológico y las propiedades de filtración de los WBM. La caracterización reológica de los fluidos se complementa con el análisis estructural, la evaluación de las características de filtrado y las propiedades térmicas. Finalmente, se emplea el modelo reológico de Sisko para describir teóricamente el comportamiento de los fluidos en función de la

concentración de los polímeros. Se presentan estudios específicos sobre WBM para “shale” de Argentina (Vaca Muerta).

DESARROLLOS

1) Preparación y caracterización de las CNFs

Preparación

Se evaluaron tres tipos de nanocelulosas: la primera obtenida a partir de un tratamiento de una pulpa Kraft de Abedul blanqueada y no secada (B-CNF); la segunda, a partir de una pulpa Kraft de Eucalyptus Globulus no blanqueada (L-CNF); y la tercera, a partir del residuo obtenido de la producción de nanocristales de celulosa (R-CNF). Luego de los tratamientos aplicados, el contenido de lignina para B-CNF y R-CNF resultó ser menor al 1% y de 5,7% para L-CNF.

Las pulpas lignocelulósicas utilizadas en la producción de B-CNF y L-CNF fueron lavadas con NaHCO_3 con el fin de convertir los grupos carboxílicos en su forma sódica (“sodium form”). Ambas pulpas de celulosa se diluyeron aproximadamente al 1,8% m/m de consistencia y luego se dispersaron para evitar la formación de agregados. Luego, B-CNF y L-CNF se obtuvieron utilizando un molino de fricción Supermasscolloider MKZA10-15J (Masuko Sangyo Co., Fiber) seguido de un Microfluidizador M7115-30 (Microfluidics Corporation).

La R-CNF fue obtenida a partir de un residuo celulósico fibroso colectado de la hidrólisis ácida de la producción de CNC. La CNC se obtuvo a partir de la hidrólisis ácida de una pulpa Kraft de Eucalyptus blanqueada, empleando una solución acuosa de ácido maleico al 70% m/m. La reacción se llevó a cabo a 100 °C durante 120 min. La suspensión resultante se filtró para separar los sólidos (CNC y remanente de fibra). Los sólidos filtrados fueron diluidos y lavados en agua, y centrifugados por 10 min. El sobrenadante se decantó y el proceso de lavado y centrifugado se repitió hasta que el sobrenadante fue turbio, indicando que la CNC comenzó a dispersarse en la solución. El sobrenadante y los sólidos sedimentados (remanente de fibra celulósica) fueron dializados. La dispersión de la CNC fue obtenida centrifugando la muestra dializada y separando la CNC de la fase acuosa. Finalmente, el remanente de la fibra celulósica fue mecánicamente fibrilado utilizando un microfluidizador (Microfluidizer M-110EH, Microfluidics Corp., Westwood, MA) para obtener la R-CNF. La suspensión de R-CNF presentó una consistencia del 2,6% m/m.

Caracterización de las CNFs

Para la caracterización morfológica de las CNFs se emplearon las técnicas de SEM y microscopía de fuerza atómica (AFM). Los análisis de SEM se realizaron en un microscopio JEOL JSM-35C equipado con el programa de adquisición de imágenes JEOL SemAfore. Las muestras (al 0,1% m/m) se colocaron sobre un tubo de aluminio, se recubrieron con oro en una atmósfera de argón (SPI Supplies, 12157-AX) usando condiciones suaves (dos pulverizaciones de 40 s cada una con una intensidad de 15 mA) y se examinaron utilizando un voltaje de aceleración de 20 kV. Adicionalmente la morfología y la rugosidad de las dispersiones de CNFs se evaluaron por AFM utilizando un microscopio de sonda de barrido Agilent modelo 5400 (USA). A tales efectos, los nanofilms de las suspensiones de CNFs se prepararon mediante “drop casting” sobre una superficie de silicio (10×10 mm) y se dejaron secar a temperatura ambiente. Luego, las superficies se montaron en soportes de aluminio. El barrido de exploración se realizó en modo de contacto intermitente o modo “tapping”, utilizando sondas Bruker AFM (modelo TESPA, dopado con Si, frecuencia: 320 kHz, constante de fuerza: 42 N/m). Finalmente, las imágenes de AFM se analizaron utilizando el software Gwyddion.

Al comparar las imágenes de SEM de la B-CNF con las de la L-CNF, se puede observar que la nanocelulosa que contiene lignina [Figs. 1 c-d)] muestra en su estructura un mayor grado de fibrilación en comparación con B-CNF [Figs. 1 a-b)]. Además, las muestras presentan aglomerados en una escala de pocos cientos de nanómetros a micrones, los cuales también se pueden observar en el análisis de la sección transversal de la imagen de amplitud ($1,0 \times 1,0 \mu\text{m}$) obtenida con AFM.

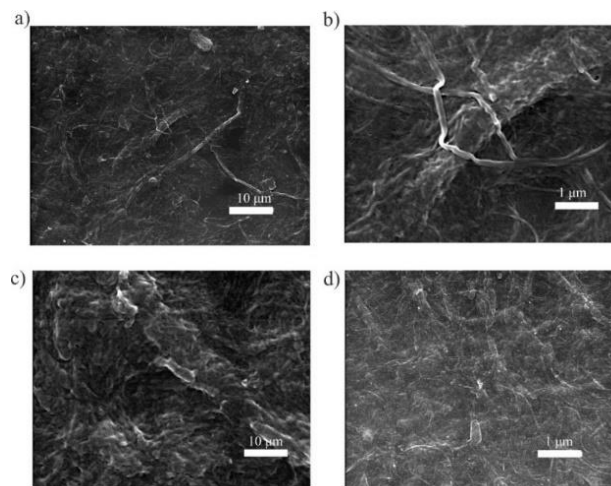


Fig. 1. Micrografías obtenidas por SEM: a, b) B-CNF; y c, d) L-CNF.

La Fig. 2 muestra las imágenes de amplitud mediante AFM de B-CNF y L-CNF. El diámetro medio de las fibrillas y la desviación estándar son $15,7 \pm 3,1$ nm y $14,8 \pm 4,6$ nm para las muestras B-CNF y L-CNF, respectivamente. Estos resultados sugieren una reducción del diámetro de las fibras, debido al contenido de lignina residual y hemicelulosa, y están en concordancia con estudios reportados (Ferrer *et al.*, 2012; Rojo *et al.*, 2015). Además, la presencia de lignina induce la estabilidad de los mecanoradicales producidos durante la desfibrilación mecánica disminuyendo la atracción entre las fibrillas y favoreciendo su separación (Solala *et al.*, 2012). En consecuencia, se esperan diámetros de fibrillas más pequeños a mayores contenidos de lignina y hemicelulosa.

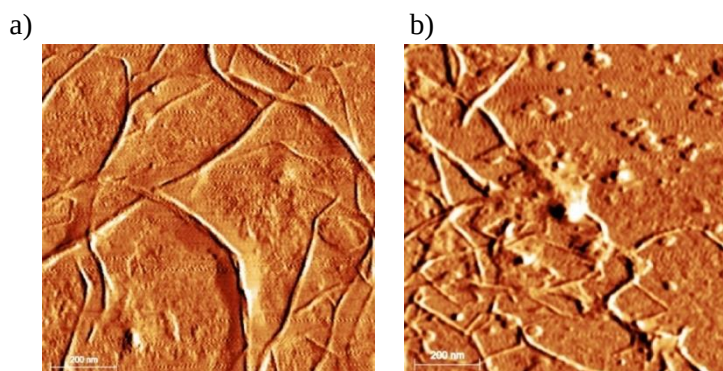


Fig. 2. Micrografías de amplitud ($1,0 \times 1,0$ μm) obtenidas por AFM: a) B-CNF, y b) L-CNF.

En las Figs. 3 y 4 se presentan las micrografías obtenidas por SEM y AFM de la R-CNF. Se observa una distribución homogénea y dispersa de las nanofibrillas en el soporte, y además que las fibrillas tienen pocos cientos de nanómetros en longitud, y son de diámetro pequeño. En general tienen una relación de aspecto menor a las CNFs convencionales, por lo que se las considera como “whisker” de CNF.

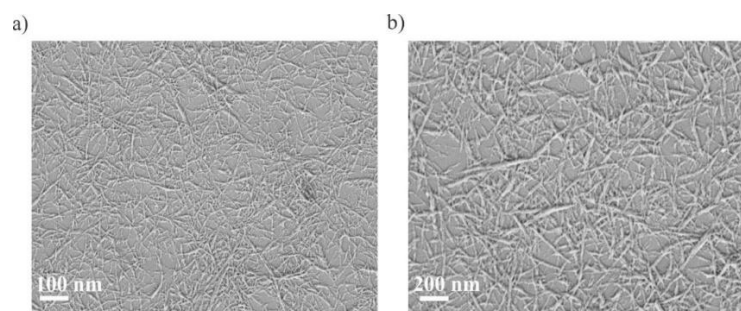


Fig. 3. Micrografías de la R-CNF obtenidas por SEM: a) 60 KX, y b) 150 KX.

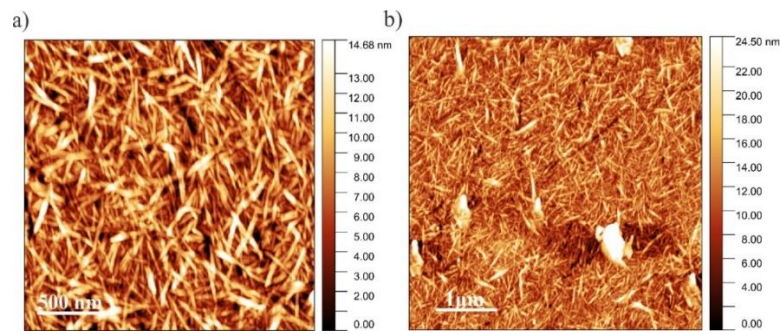


Fig. 4. Micrografías topográficas de la R-CNF obtenidas por AFM: a) $2 \times 2 \mu\text{m}$, y b) $5 \times 5 \mu\text{m}$.

La estabilidad dinámica de las suspensiones se determinó mediante el potencial Z y la densidad de carga. Las mediciones del potencial Z se realizaron a pH 7,00 utilizando un equipo Zetasizer Nano-series Malvern (ZS90). Las suspensiones de CNF se diluyeron previamente (0,1% m/m) en agua desionizada y se sonicaron durante 10 min.

Las densidades de carga de las nanofibrillas se midieron por el método de titulación de polielectrolitos. Se utilizó como titulante una solución de policloruro de dialildimetilamonio (pDADMAC), 450 μN , Sigma-Aldrich con un peso molecular medio de 400-500 kDa. Esta solución se validó previamente con polivinil sulfato de potasio 0,001 N (solución estándar de AppChem Ltd UK, Inglaterra). Las titulaciones se realizaron a una fuerza iónica de NaCl 0,001 N y pH 8,4; y utilizando un detector de corriente continua Chemtrac (CCA 3100).

Los resultados de la densidad de carga y el potencial Z se muestran en la Tabla 1. Como puede observarse, las CNFs presentan cargas superficiales negativas, atribuidas a su proceso de manufactura. Comparando B-CNF y L-CNF, la menor densidad de carga y el menor potencial Z de B-CNF se pueden atribuir principalmente a la pérdida de hemicelulosas durante la deslignificación, especialmente de los glucuronoxilanos, como pudo observarse en estudios previos (Ferrer *et al.*, 2012).

Tabla 1. Valores de densidad de carga y potencial Z de las CNFs.

Muestra	Densidad de carga ($\mu\text{eq/g}$)	Potencial ζ (mV)
B-CNF	$-50,11 \pm 0,51$	$-24,70 \pm 0,70$
L-CNF	$-58,00 \pm 0,85$	$-34,70 \pm 2,40$
R-CNF	$-101,00 \pm 0,35$	$-36,21 \pm 1,40$

Para la caracterización reológica, se prepararon suspensiones acuosas de CNFs (B-CNF, L-CNF o R-CNF) al 0,5% m/m y usando un tratamiento ultrasónico por 15 min. Las propiedades reológicas de las suspensiones se midieron usando un viscosímetro Brookfield DV3TRV (cono-plato). Se utilizó la configuración CP-51Z en un rango de velocidad de deformación de 3,84-960 1/s a una temperatura de 25 °C. Antes de cada medida de viscosidad, las muestras se sometieron a esfuerzos cortantes a 960 1/s durante 30 s a fin de eliminar cualquier historia mecánica. Se realizaron tres replicas para garantizar la reproducibilidad de los resultados.

En la Fig. 5 se presenta a modo de comparación los resultados de la caracterización reológica de las R-CNFs estudiadas. La R-CNF tiene menor viscosidad aparente en comparación con la B-CNF y la L-CNF como consecuencia de su menor tamaño (menor relación de aspecto) y a su mayor carga superficial ($-101 \mu\text{eq/g}$) que genera una suspensión coloidal más estable con mayor facilidad de alineamiento bajo una tensión.

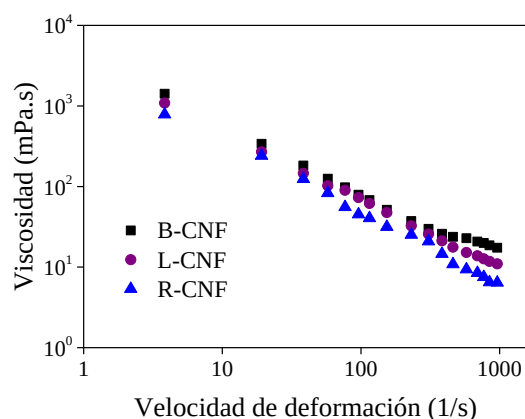


Fig. 5. Resultados reológicos de las suspensiones acuosas de B-CNF, L-CNF y R-CNF.

La estabilidad térmica de las CNFs se determinó mediante análisis termogravimétricos (TGA). Se utilizó una termobalanza Q500 de TA Instruments. La velocidad de calentamiento aplicada fue de 10°C/min comenzando desde temperatura ambiente hasta 800 °C en una atmósfera de nitrógeno (100 mL/min), y empleando una bandeja de platino. El peso de la muestra fue de aproximadamente 5,0 mg.

Los termogramas correspondientes a las CNFs estudiadas se muestran en la Fig. 6 [a) TGA; b) derivada de TGA (DTG)]. En general, las CNFs exhibieron una considerable estabilidad térmica, más notable para la L-CNF (323,8 °C). La diferencia entre B-CNF y L-CNF puede atribuirse a la cantidad adicional de enlaces tipo puente de hidrógeno presentes entre la celulosa, la lignina y las hemicelulosas, así como las interacciones adicionales entre estos componentes (Wang *et al.*, 2012a). Además, la lignina se descompone en un rango de temperatura más amplio (120-500 °C) que los otros componentes de las fibras de la madera nativa, debido a las diferentes estabilidades térmicas de los oxígenos presentes en los grupos funcionales de su estructura (Fenner and Lephardt, 1981; Kim *et al.*, 2006; Breda and Vasile, 2010; Vänskä *et al.*, 2016). Por otra parte, la estabilidad térmica de la R-CNF se relaciona con la utilización de un ácido orgánico en el tratamiento de hidrólisis de la CNC.

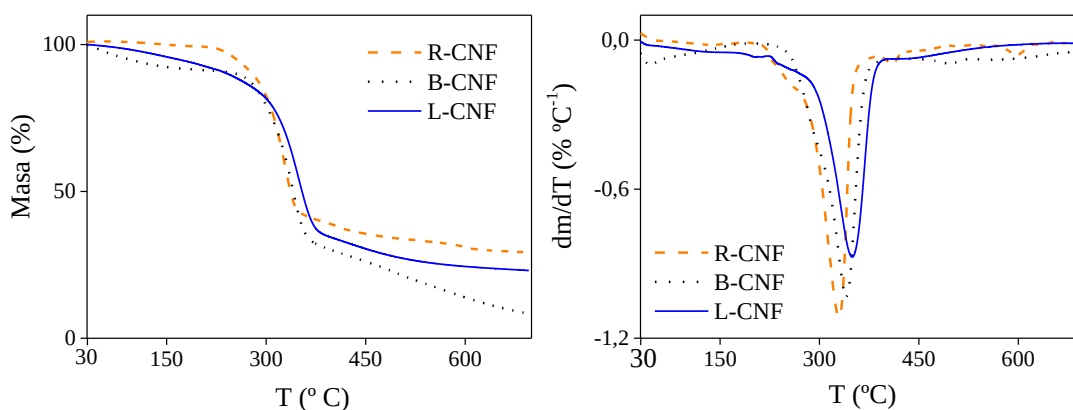


Fig. 6. Termogramas de las CNFs obtenidos mediante: a) TGA, y b) DTG.

2) Evaluación del reemplazo de XGD por nanofibrillas de celulosa (CNFs) obtenidas a partir de diferentes fuentes y tratamientos

Con el fin de evaluar posibles sustituciones del aditivo XGD sobre los WBM's primero se evalúa el reemplazo en fluidos de composición simple y luego en fluidos de composición más compleja específicos para una formación shale de Argentina (Vaca Muerta).

Reemplazo de la XGD por CNFs en WBM's de composición simple

Se estudiaron tres sistemas: **S-BCNF** (BT / B-CNF / PAC / H₂O), **S-LCNF** (BT / L-CNF / PAC / H₂O), **S-RCNF** (BT / R-CNF / PAC / H₂O), y **S-XGD** (BT / XGD / PAC / H₂O). En cada uno de ellos los fluidos se prepararon considerando diferentes concentraciones de CNFs (B-CNF, L-CNF, R-CNF), XGD, BT y PAC como se muestra en la Tabla 2. El conjunto de concentraciones se seleccionó en base a la información reportada (INTEQ, 1998; Li *et al.*, 2015b; Li *et al.*, 2018).

La preparación de los fluidos se realizó siguiendo el procedimiento estándar API para fluidos de perforación (API Recommended Practice 13B-1, 2003) con un cierto orden de adición preestablecido. Brevemente, se mezclaron agua y BT en un recipiente de 500 mL mediante agitación por 30 min. La suspensión se dejó en reposo durante 16 h a temperatura ambiente. Luego, se añadieron B-CNF, L-CNF o XGD, y las mezclas se agitaron durante 10 min. Finalmente, se añadió PAC y las suspensiones se agitaron nuevamente durante 10 min.

Debido a las diferencias discutidas previamente en la estructura, composición, dimensión, morfología, características superficiales, y comportamiento reológico para las CNFs, se espera que la B-CNF, L-CNF y R-CNF afecten de manera diferente las propiedades reológicas y de filtración de los WBM's.

Propiedades reológicas

Las propiedades reológicas de los fluidos se determinaron mediante ensayos de corte en estado estacionario empleando el mismo viscosímetro y las mismas condiciones descriptas anteriormente para las suspensiones acuosas de CNF.

El comportamiento reológico de los WBM's con diferentes composiciones (descriptas en la Tabla 2) se muestra en las Fig. 7. Se observa un comportamiento pseudoplástico en todos los casos. También, a medida que aumentan las concentraciones de BT, B-CNF, L CNF, R-CNF, XGD y PAC, se incrementan la tensión umbral y el efecto viscosificante. Dichos efectos son más notables para los WBM's que contienen B-CNF, R-CNF y XGD. Con respecto al efecto de la concentración de B-CNF, L-CNF, R-CNF y XGD, se observa un mayor efecto viscosificante en el caso de los fluidos conteniendo XGD [Figs. 7 d-f)].

A partir del análisis de las propiedades reológicas de los fluidos con concentraciones variables de PAC, se observa un mayor impacto en el sistema con XGD (**S-XGD**) a la mayor concentración de PAC [Figs. 7 i-l)]. En comparación con los aditivos poliméricos, la PAC muestra un menor efecto sobre la viscosidad de los fluidos en los correspondientes sistemas, confirmando el papel de BT, B-CNF, L-CNF, R-CNF y XGD como agentes viscosificantes.

Por otro lado, cuando se analizan los sistemas que contienen nanocelulosas (B-CNF, L-CNF, R-CNF) se puede observar que los sistemas S-BCNF y S-RCNF exhiben valores más altos de viscosidad que los S-LCNF y dicho efecto es más notable a altas concentraciones de CNFs. Este comportamiento puede explicarse por el menor efecto viscosificante de la L-CNF observado a valores de velocidad de deformación más altos, discutidos previamente (Fig. 3), en combinación con otras interacciones superficiales que ocurren entre la BT y la CNFs, como se analiza a continuación.

Tabla 2. Composición de los fluidos correspondientes a los sistemas S-BCNF, S-LCNF, S-RCNF y S-XDG.

Sistemas S-BCNF: BT/B-CNF/PAC/H₂O				Sistemas S-LCNF: BT/L-CNF/PAC/H₂O			
Fluido	BT (% m/m)	B-CNF (% m/m)	PAC (% m/m)	Fluido	BT (% m/m)	L-CNF (% m/m)	PAC (% m/m)
1B-CNF	0,00	0,50	0,50	1L-CNF	0,00	0,50	0,50
2B-CNF	1,00	0,50	0,50	2L-CNF	1,00	0,50	0,50
3B-CNF	3,00	0,50	0,50	3L-CNF	3,00	0,50	0,50
4B-CNF	4,50	0,50	0,50	4L-CNF	4,50	0,50	0,50
5B-CNF	6,00	0,50	0,50	5L-CNF	6,00	0,50	0,50
6B-CNF	4,50	0,00	0,50	6L-CNF	4,50	0,00	0,50
7B-CNF	4,50	0,10	0,50	7L-CNF	4,50	0,10	0,50
8B-CNF	4,50	0,25	0,50	8L-CNF	4,50	0,25	0,50
9B-CNF	4,50	0,50	0 00	9L-CNF	4,50	0,50	0,00
10B-CNF	4,5 0	0,50	0,10	10L-CNF	4,50	0,50	0,10
11B-CNF	4,50	0,50	0,25	11L-CNF	4,50	0,50	0,25

Sistemas S-RCNF: BT/R-CNF/PAC/H₂O				Sistemas XGD: BT/XGD/PAC/H₂O			
Fluido	BT (% m/m)	R-CNF (% m/m)	PAC (% m/m)	Fluido	BT (% m/m)	XGD (% m/m)	PAC (% m/m)
1R-CNF	0,00	0,50	0,50	1XGD	0,00	0,50	0,50
2R-CNF	1,00	0,50	0,50	2XGD	1,00	0,50	0,50
3R-CNF	3,00	0,50	0,50	3XGD	3,00	0,50	0,50
4R-CNF	4,50	0,50	0,50	4XGD	4,50	0,50	0,50
5R-CNF	6,00	0,50	0,50	5XGD	6,00	0,50	0,50
6R-CNF	4,50	0,00	0,50	6XGD	4,50	0,00	0,50
7R-CNF	4,50	0,10	0,50	7XGD	4,50	0,10	0,50
8R-CNF	4,50	0,25	0,50	8XGD	4,50	0,25	0,50
9R-CNF	4,50	0,50	0 00	9XGD	4,50	0,50	0 00
10R-CNF	4,5 0	0,50	0,10	10XGD	4,50	0,50	0,10
11R-CNF	4,50	0,50	0,25	11XGD	4,50	0,50	0,25

La BT es una arcilla mineral compuesta por capas delgadas superpuestas. Cada capa contiene una lámina octaédrica de aluminio cubierta por dos láminas tetraédricas de silicio unidas mediante fuerzas de Van der Waals. Generalmente, las capas tienen carga negativa en la superficie plana, debido a las sustituciones isomorfas de Si^{4+} por Al^{3+} , mientras que los bordes pueden ser negativos, neutros o positivos según el valor del pH del medio (Luckham y Rossi, 1999; Tombácz y Szekeres, 2004). Como consecuencia a la ruptura de los enlaces de las capas octaédricas de Al y las capas tetraédricas de Si en el borde, los grupos anfóteros Al–OH y Si–OH pueden tener una carga negativa, neutra o positiva. En general, a valores de pH alcalinos, el borde (AlO^-) está cargado negativamente, a un pH moderado, el borde (Al–OH) es neutro, y a valores de pH ácido, el borde (Al–OH^{2+}) está cargado positivamente (Li *et al.*, 2015c). En particular, en condiciones neutras, como es el caso de estudio, se puede crear un borde con carga positiva debido a las capas de Al octaédricas expuestas. La existencia de sitios con carga positiva y negativa de BT crean posibles interacciones electrostáticas entre las capas en suspensión. Por lo tanto, las capas de BT pueden unirse entre sí a través de varios modos de asociación (cara-cara, cara-borde, borde-borde, y borde-cara) (Van Olphen, 1977; Benna *et al.*, 1999). Las fuerzas de Van der Waals entre las placas adyacentes son las responsables de las asociaciones cara-cara y borde-borde, mientras que la asociación borde-cara es causada por las fuerzas electrostáticas entre el borde cargado positivamente y la superficie cargada negativamente (Li *et al.*, 2015a). Dicha atracción electrostática forma la llamada estructura “house of card”, la cual es la responsable de las propiedades reológicas de la BT.

Cuando las CNFs y la BT se mezclan en solución acuosa, las CNFs se pueden unir inmediatamente al borde de BT por medio de interacciones electrostáticas, pero al mismo tiempo se pueden generar algunas fuerzas de repulsión en las caras, logrando un equilibrio de cargas entre las dos especies diferentes. Estas interacciones pueden causar un cambio en la viscosidad de los fluidos (Caenen *et al.*, 2011).

Como se ha mencionado anteriormente, la R-CNF tiene una carga negativa superficial más alta que la B-CNF y la L-CNF, lo que induce mayores repulsiones con la BT, y por lo tanto los WBM s conteniendo R-CNF exhibirían una viscosidad más baja, según lo discutido previamente. Sin embargo, los resultados obtenidos son opuestos lo que infiere que la carga superficial no es el único parámetro a considerar y se deben tener en cuenta otras características de las R-CNF, tales como su funcionalización y su menor tamaño de partícula en comparación con B-CNF y L-CNF. Comparando los resultados para los WBM s conteniendo la B-CNF y la L-CNF (CNFs sin funcionalización), se observa que los WBM s con mayor viscosidad corresponden al sistema B-CNF. Las partículas de L-CNF tienen una carga superficial negativa más alta, lo que induce mayores repulsiones con la BT, y por lo tanto viscosidades más bajas. Por otro lado, debido a la gran cantidad de grupos hidroxilos en la superficie la B-CNF tiene una fuerte capacidad de formación de gel. Así, se crea una red rígida entre las capas de BT, B-CNF, PAC y las moléculas de agua inmovilizadas, presentando una fuerte resistencia al flujo bajo una tensión, lo que conduce a un aumento significativo de la viscosidad (Li *et al.*, 2015c). Por el contrario, la presencia de lignina en la L-CNF disminuye la cantidad de grupos hidroxilos disponibles en las superficies de las fibrillas. Por esta razón se espera que las interacciones superficiales tipo enlaces puente de hidrógeno para las suspensiones que contienen L-CNF sean más débiles que las correspondientes a las suspensiones de la B-CNF.

Los resultados indican que las viscosidades de los sistemas **S-BCNF**, **S-RCNF** y **S-XGD** son similares. Dicho comportamiento puede atribuirse a la similaridad en las estructuras moleculares de la B-CNF, R-CNF y la XGD. La XGD es un polímero ramificado de naturaleza aniónica e interactúa superficialmente con la BT en sus bordes por medio de fuerzas electrostáticas, también puede formar puentes de hidrógeno entre sus cadenas y con la PAC.

Estudio teórico del comportamiento reológico de los WBM s

A efectos de estudiar teóricamente el comportamiento reológico de los fluidos se consideraron y analizaron diferentes modelos. En el rango estudiado, el modelo de Sisko permitió predecir adecuadamente la relación entre la viscosidad y la velocidad de deformación η vs $\dot{\gamma}$ ($\dot{\gamma}$), según:

$$\eta = \eta_{\infty} + k\dot{\gamma}^{n-1} \quad (1)$$

donde: η_{∞} (mPa.s) es la viscosidad a una velocidad de deformación infinita, k (mPa.s) es el índice de consistencia de flujo a bajas velocidades de deformación, $\dot{\gamma}$ (1/s) es la velocidad de deformación y n es el índice de comportamiento del fluido.

Los parámetros reológicos del modelo de Sisko se ajustaron a partir de los datos experimentales, mediante una rutina de minimización de errores. La Fig. 7 muestra los resultados simulados (teóricos) y los experimentales, observándose una buena concordancia.

Propiedades de filtración

Las propiedades de filtración, se midieron siguiendo las recomendaciones de las normas API, utilizando un filtro prensa con CO₂ como gas de presurización a 6,80 atm y papel de filtro Whatman N° 50. En cada prueba estándar, 100 mL de los fluidos se agitaron mecánicamente por 5 min y se ingresaron en la celda del filtro. Posteriormente la celda se selló y presurizó. Finalmente, el filtrado se colectó en una pipeta graduada a 0,16; 5; 7,5; 10; 15; 20; 25 y 30 min a temperatura ambiente. El resultado obtenido de dicho ensayo es la torta de filtrado.

La velocidad de filtración se calculó a partir del flujo que atraviesa la torta de filtrado formada. En detalle, el procedimiento incluye: i) la formación de la torta de filtrado siguiendo las recomendaciones de las normas API como fue descrito previamente; ii) la eliminación del fluido restante en la celda; iii) la adición de 100 mL de agua destilada sobre la torta en la celda del filtro prensa; iv) el sellamiento y la presurización de la celda a 6,80 atm; y v) la medición del volumen de fluido filtrado a los 0,16; 5; 7,5; 10; 15; 20; 25 y 30 min a temperatura ambiente (Li *et al.*, 2015b). Finalmente, las tortas de filtrado se removieron y secaron a temperatura ambiente, y se midieron sus espesores por medio de un calibre. La velocidad de filtración se obtuvo de la pendiente de la recta que ajustó el gráfico volumen de filtrado vs tiempo.

Los resultados de las propiedades de filtración para los fluidos de la Tabla 2 se presentan en las Fig. 8 mostrando que los sistemas con menor volumen de filtrado corresponden a **S-RCNF** y **S-LCNF** en comparación con **S-XGD**. Como era de esperar, la pérdida de fluido disminuyó con el aumento de la concentración de BT [Fig. 8 a-d)] y la PAC [Fig. 8 i-l)], mientras que se vio ligeramente afectada por la variación de la composición de B-CNF, L-CNF, R-CNF y XGD (Figura 8 e-h), evidenciando las características de la PAC como agente de control de filtrado.

La permeabilidad de las tortas de filtrado se calculó aplicando la ley de Darcy según:

$$K_c = \frac{\mu t_c dv}{\Delta P A dt} = \frac{\mu t_c q}{\Delta P A} \quad (2)$$

donde: μ es la viscosidad del filtrado a 25 °C (1,00 cP), t_c es el espesor de cada torta de filtrado (cm), ΔP es la diferencia de presión (6,80 atm), A es el área de la sección transversal (44,16 cm²) y q es la velocidad de filtración (cm³/s) determinada según se describió en el párrafo anterior.

De acuerdo a estudios previos (Li *et al.*, 2015b), las propiedades de filtración de los WBM's se rigen principalmente por la viscosidad de los fluidos y las características de la torta de filtrado. En general, al aumentar la viscosidad del fluido, la velocidad de filtración disminuye. Sin embargo, las mejores propiedades de filtrado no se obtuvieron con el sistema altamente viscoso, lo que sugiere que la viscosidad no es el único parámetro a considerar y que también se deben evaluar algunas características de la torta de filtrado, como su permeabilidad y su microestructura. En concordancia con Li *et al.* (2015c), los resultados de filtración están relacionados con la presencia de agentes filtrantes y también con las propiedades de la torta de filtrado (tamaño de poros, porosidad y características de la superficie).

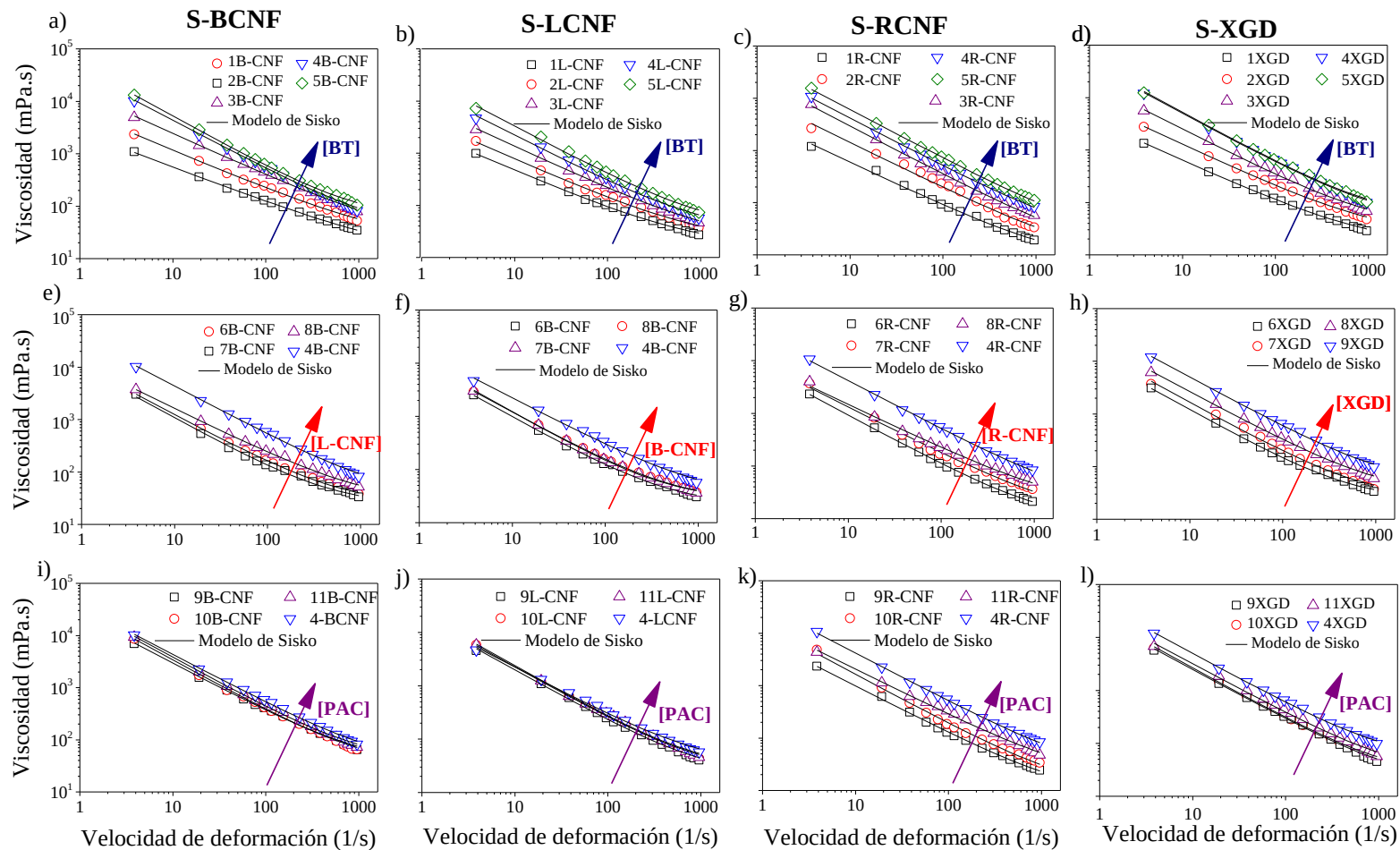


Fig. 7. Curvas de viscosidad vs velocidad de deformación para los fluidos correspondientes a los sistemas **S-BCNF**, **L-CNF**, **R-CNF** y **S-XGD** descritos en la Tabla 2. Efecto de la concentración de: a, b, c, d) BT; e, f, g, h) B-CNF, L-CNF, R-CNF o XGD; y i, j, k, l) PAC. En líneas sólidas se indican las curvas simuladas con el modelo de Sisko

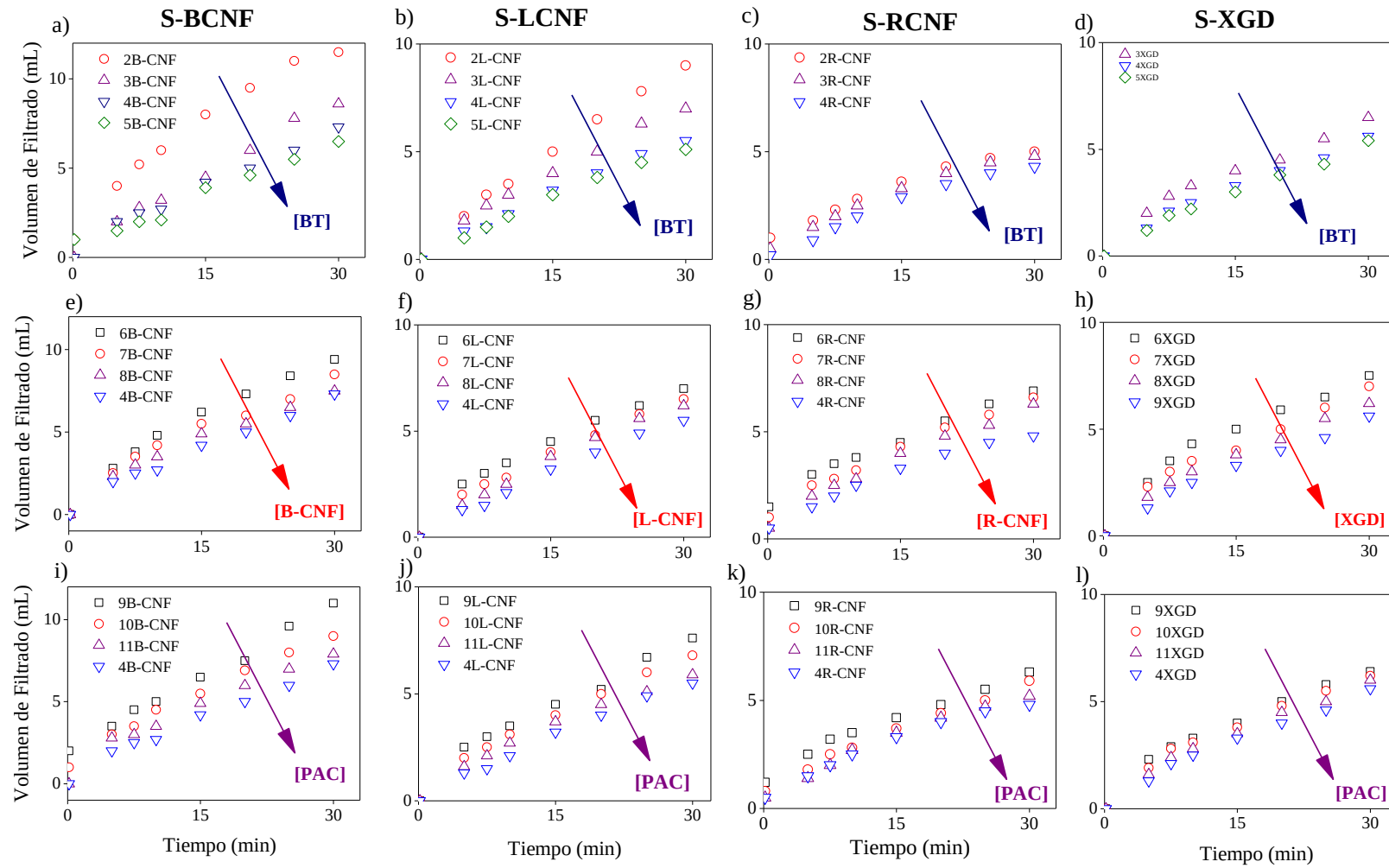


Fig 8. Curvas de volumen filtrado vs tiempo para los sistemas estudiados descriptos en la Tabla 2: a, e, i) **S-BCNF**; b, f, j) **S-LCNF**; c, g, k) **S-RCNF**; y d, h, l) **S-XGD**. Efecto de la concentración de: a, b, c, d) BT; e, f, g, h) B-CNF, L-CNF, R-CNF o XGD; y i, j, k, l) PAC.

La diferencia de los resultados de filtración en los sistemas **S-BCNF**, **S-LCNF**, **SR-CNF** y **S-XGD** se atribuye a las características de los aditivos. En particular, la diferencia entre **S-BCNF**, **S-LCNF** y **S-RCNF** se debe a las discrepancias en el tamaño de las fibras de nanocelulosa, el contenido de lignina, y la funcionalización, así como también a las posibles interacciones con el medio. En el sistema **S-LCNF**, la lignina presente actúa como un material cementante sobre la torta de filtrado, reduciendo su porosidad y por lo tanto, su permeabilidad. Este efecto cementante de la lignina bajo ciertas condiciones de temperatura y presión fue también reportado por Rojo *et al.*, (2015). Del mismo modo, la naturaleza amorfa e hidrofóbica de la lignina puede servir como un sello sobre la torta de filtrado.

En relación al sistema **S-RCNF** las propiedades de filtración están asociadas al efecto viscosificante de la R-CNF, a la posible estructura “core-shell” que no solo encapsula y enlaza grandes cantidades de agua, sino también que envuelve las laminillas de bentonita lo que puede mejorar las propiedades de filtración, y a la propiedad de la R-CNF como agente obturante atribuido al menor tamaño de partícula y a su distribución. Así, las partículas de R-CNF pueden distribuirse de manera más uniforme en la superficie cerrando los canales de difusión del fluido. Lo anterior está en concordancia con lo estudiado por Li *et al.* (2015c), para nanocelulosas con un tamaño de partícula similar a la R-CNF. Cabe resaltar, que el tamaño de partícula de la R-CNF influyó significativamente en las propiedades de filtración de los fluidos estudiados correspondientes al sistema **S-RCNF**.

Por otro lado, los resultados reológicos indican que la PAC tiene un menor efecto sobre la viscosidad, este comportamiento es de esperar ya que la PAC se conoce como buen agente de control de filtrado. Respecto al sistema **S-XGD**, se observaron mejores propiedades de filtrado asociadas al efecto viscosificante de la XGD (Villada *et al.*, 2017).

En la Fig. 9 se presentan las tortas de filtrado de los WBMs en los correspondientes sistemas. Se observan tortas de filtrado más compactas y densas para el sistema S-LCNF. Además, una similitud entre las tortas de los sistemas S-XGD y S-LCNF.

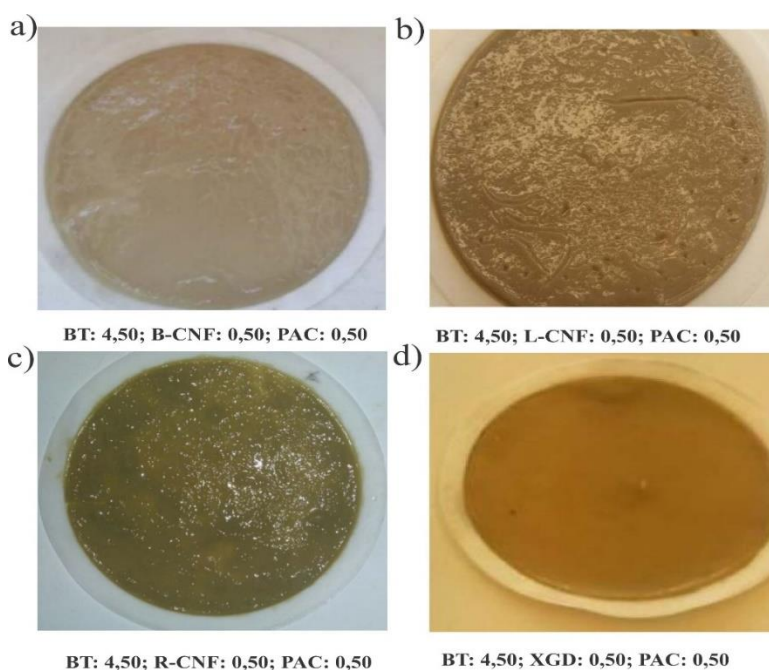


Fig. 9. Fotografías de las tortas de filtrado para los fluidos: a) 4B-CNF, b) 4L-CNF, c) 4R-CNF y d) 4XGD. Las concentraciones de los aditivos se indican debajo de cada figura (en % m/m).

Reemplazo de la XGD por CNFs en WBM de composición compleja

En base a los resultados obtenidos de las propiedades reológicas y de filtración de los sistemas simples, y teniendo en cuenta aspectos económicos, se seleccionaron la L-CNF y la R-CNF como aditivos potenciales para reemplazar a la XGD en un WBM específico, para una formación “shale” de Argentina (Vaca Muerta). Se preparó un WBM conteniendo XGD, denominado fluido base cuyos aditivos se presentan en la Tabla 3. Todos los aditivos fueron provistos por empresas de servicios petroleros de Argentina (los componentes nombrados como A-I no se informan por razones de confidencialidad). Los WBM se prepararon siguiendo la norma API 13B-1 y el orden de adición indicado. Durante la preparación, primero se adicionó agua y BT, se agitó durante 30 min y se dejó en reposo 16 h. Luego, se adicionaron los polímeros PAC y XGD, el encapsulante y el inhibidor y se agitó la mezcla durante 10 min. Seguidamente, se agregó el lubricante y luego, dos agentes de puenteo y un densificante agitando por 10 min. Se corrigió el pH a un pH básico y finalmente se agregaron aditivos para simular los sólidos en suspensión (cuttings) con agitación por 5 min.

Se ensayaron diferentes composiciones con el fin de seleccionar un lodo base con un comportamiento reológico similar al del OBM utilizado en shale de Argentina.

Tabla 3. Componentes del fluido base.

Orden de adición	Componente	Concentración (g/L)	Función
1	Na-Bentonita		Base
	A		Viscosificante y agente de control de filtrado
2	(PAC)	8,0	Agente de control de filtrado
	(XGD)	1,5	Viscosificante
	B		Encapsulante
	C		Inhibidor
3	D		Lubricante
4	E, F		Agente de control de filtrado
	G		Densificante
5	H		Control de pH
6	I		Simulador de “cuttings”

Adicionalmente, se prepararon tres fluidos con diferente concentración de L-CNF y R-CNF siguiendo el procedimiento utilizado para el fluido base. En la Tabla 4 se presentan las concentraciones respectivas de los aditivos utilizados. Nótese que el fluido A y A' corresponde al fluido base conteniendo L-CNF y R-CNF, respectivamente en lugar de XGD.

Tabla 4. Concentración de L-CNF o R-CNF, XGD y PAC en WBM para “shale” de Argentina. (Las concentraciones de los otros aditivos son iguales a las correspondientes al fluido base).

Fluido	C _{XGD} (% m/m)	C _{PAC} (% m/m)	C _{L-CNF o R-CNF} (% m/m)
Fluido base	0,15	0,80	—
A o A'	—	0,80	0,15
B o B'	—	0,80	0,30
C o C'	—	0,80	0,45

Propiedades reológicas

Las propiedades reológicas de los WBM de composición compleja se determinaron utilizando las mismas condiciones y el equipo para los WBM de composición sencilla descritas previamente. En la Fig. 10 se muestran los resultados reológicos de los WBM específicos para la formación shale. Se observa que al duplicar la concentración de L-CNF o R-CNF del fluido A, y A' se obtuvieron viscosidades cercanas a las del fluido base.

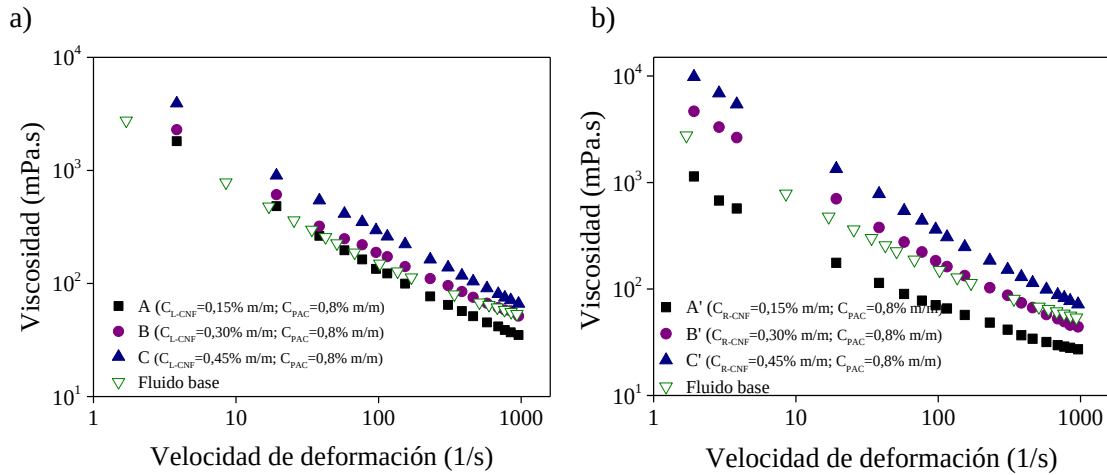


Fig. 10. Curvas viscosidad en función de la velocidad de deformación correspondientes a los WBM para “shale” de Argentina indicados en la Tabla 4. Efecto de la concentración de L-CNF (a) y efecto de la concentración de R-CNF (b).

Estabilidad térmica

Las pruebas de envejecimiento se desarrollaron utilizando un horno de rolado (OFITE), a 91 °C durante 16 h. Para este ensayo, 100 mL de fluido se adicionaron en una celda de acero inoxidable y se pusieron en el horno, bajo rotación continua. Luego del envejecimiento, las propiedades reológicas se determinaron siguiendo el mismo procedimiento utilizado para los fluidos sin envejecer.

La Fig. 11 presenta los resultados de la prueba de envejecimiento aplicada al fluido base que contiene XGD, al fluido conteniendo L-CNF (Fluido B) y al fluido conteniendo R-CNF (Fluido B'). Se observa una menor variación en la viscosidad después del envejecimiento para los fluidos B y B' en comparación con el fluido con XGD (fluido base), revelando una mayor estabilidad térmica.

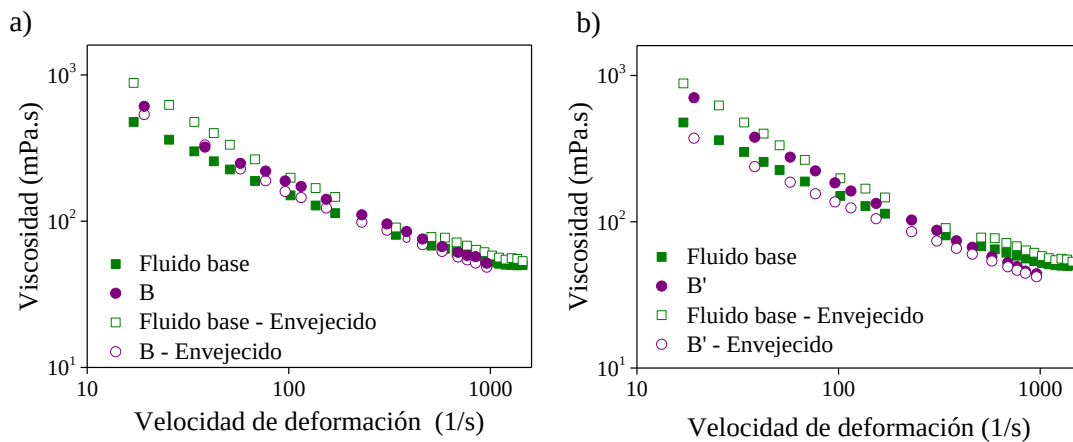


Fig. 11. Resultados reológicos. Comparación entre los fluidos con L-CNF o R-CNF (Fluido B, y B' Tabla 4) y XGD (Fluido base, Tabla 3) envejecidos y sin envejecer.

Caracterización estructural

Los cambios estructurales y la morfología de los fluidos se observaron mediante SEM utilizando un microscopio electrónico de barrido de escritorio (Phenom ProX). Para el análisis las muestras se colocaron en una lámina de aluminio, se recubrieron con oro y se examinaron utilizando un voltaje de aceleración de 15 kV.

En las Figs. 12 y 13 se muestran las micrografías obtenidas por SEM de los fluidos conteniendo L-CNF o R-CNF. Se puede observar el efecto de la concentración de L-CNF (Fig. 12) o R-CNF (Fig. 13) sobre la estructura del WBM para “shale” de Argentina. A medida que aumenta la concentración de L-CNF y R-CNF, se observa una mejor formación de films y una mayor aglomeración de las partículas. La tendencia a la formación de films puede contribuir como barrera en la torta de filtrado, evitando la pérdida de fluido hacia la formación.

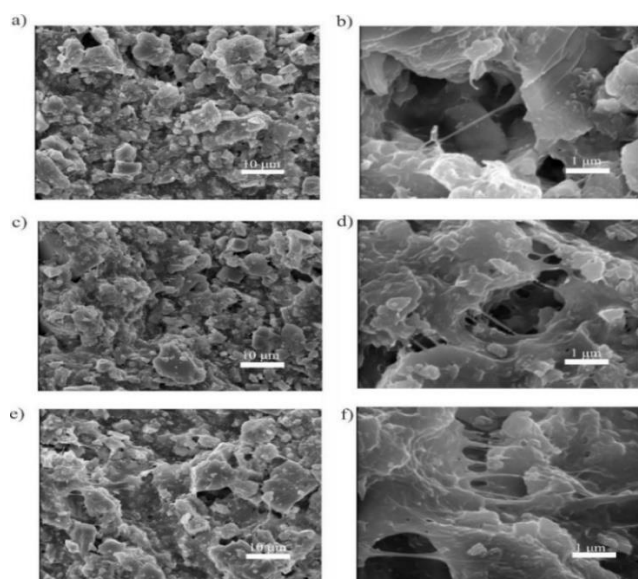


Fig. 12. Micrografías obtenidas por SEM de los WBM's específicos para formaciones “shale” de Argentina (Tabla 4). Efecto de la concentración de L-CNF: a, b) Fluido A; c, d) Fluido B; y e, f) Fluido C.

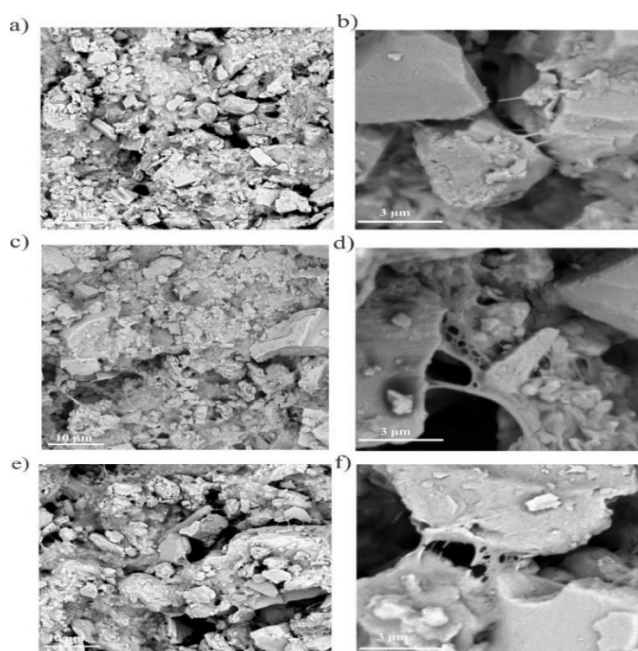


Fig. 13. Micrografías obtenidas por SEM de los WBM's específicos para formaciones “shale” de Argentina (Tabla 4). Efecto de la concentración de R-CNF: a, b) Fluido A'; c, d) Fluido B'; y e, f) Fluido C'.

3. Determinación del comportamiento viscoelástico de los WBMs

Considerando que los WBMs simples conteniendo R-CNF exhibieron propiedades más cercanas a los fluidos con XGD, se utilizaron para el estudio los fluidos 4XGD y 4R-CNF, correspondientes a los sistemas S-XGD (BT / XGD / PAC / H₂O) y S-RCNF (BT / R-CNF / PAC / H₂O) cuyas composiciones son: $C_{BT} = 4,5\%$ m/m; $C_{PAC} = 0,5\%$ m/m; $C_{XGD} = 0,5\%$ m/m para el fluido 4XGD, y $C_{BT} = 4,5\%$ m/m; $C_{PAC} = 0,5\%$ m/m; $C_{R-CNF} = 0,5\%$ m/m para el fluido 4R-CNF (Tabla 2).

Para determinar el comportamiento viscoelástico de los WBMs se desarrollaron ensayos oscilatorios en un reómetro Haake RheoStress RS80 (Haake Instruments Inc., Paramus, NJ, USA) con geometría cono-plato (60 mm de diámetro, 1° de ángulo) acoplado a un baño termostático Haake AC200-A40 Thermoscientific (Haake Instruments Inc., Paramus, NJ, USA). Los ensayos incluyeron barridos de deformación, de frecuencia, de tiempo y de temperatura, bajo una deformación controlada. A fin de mantener las características físicas de los fluidos y evitar la evaporación en la medición se utilizó silicona (20 mPa.s) para cubrir los bordes de la celda reométrica. Antes de realizar cada barrido los fluidos se mantuvieron bajo agitación continua por 180 s.

Barridos de deformación

Los barridos de deformación de los WBMs se llevaron a cabo a una frecuencia constante de 10 Hz, temperatura de 25 °C, y en un rango de deformación desde 0,01 hasta 0,10. Es el primer ensayo realizado a fin de determinar la región viscoelástica lineal (LVER), que garantice la no destrucción de la estructura interna en los WBMs.

En las Fig. 14 se observa que para ambos fluidos el módulo complejo (G^*) es constante en el rango de deformación evaluado, garantizando una región viscoelástica lineal. Por lo tanto, los ensayos posteriores se realizan a una deformación dentro de la LVER, a un valor de $\gamma = 0,02$.

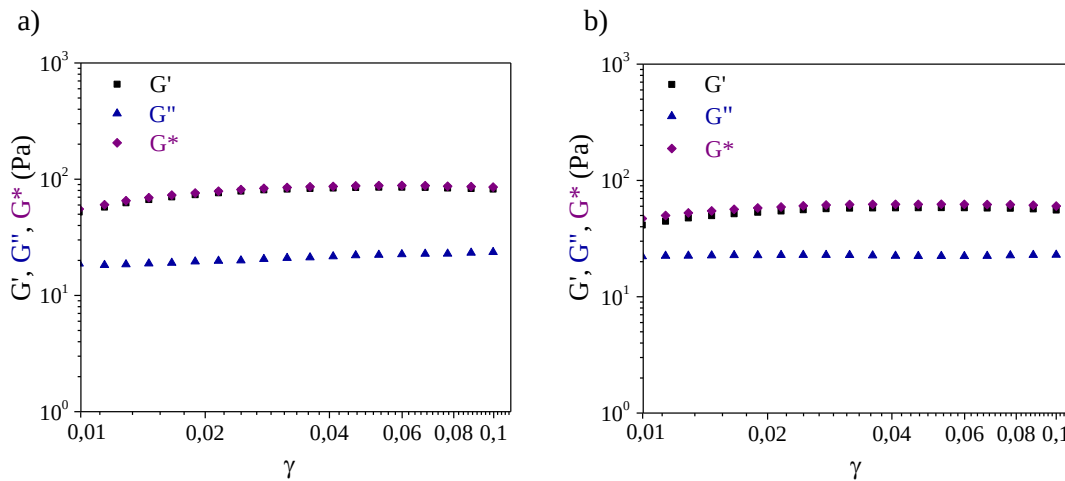


Fig. 14. Barrido de deformación a 25 °C: a) Fluido 4R-CNF, y b) Fluido 4XGD.

Barridos de frecuencia

Los barridos de frecuencia se realizaron a una deformación constante determinada en el ensayo previo de deformación ($\gamma = 0,02$) dentro de la LVER, temperatura constante (25 °C), y a una frecuencia inicial de 0,01 Hz hasta 10 Hz.

Los resultados de los barridos de frecuencia para los fluidos 4R-CNF y 4XGD se presentan en la Fig. 15. Los fluidos estudiados exhiben un comportamiento viscoelástico dominado por el comportamiento elástico ($G' > G''$) en todo el rango de frecuencia evaluado, más notable para el fluido 4R-CNF. Dicho comportamiento indica el desarrollo de estructuras de gel. Adicionalmente, en el rango de frecuencia estudiado tanto G' y G'' son constantes, es decir, son prácticamente independientes de la frecuencia (0,01-10 Hz), observándose el desarrollo de estructuras estables. El comportamiento exhibido puede estar relacionado con la existencia de un sistema con un alto grado de estructuración causado por entrecruzamientos físicos entre las cadenas poliméricas (Ferry, 1980) y las interacciones de la BT y la PAC con la R-CNF o la XGD. Por otro lado, se

observa un decrecimiento lineal de la viscosidad compleja con el aumento de la frecuencia, relacionado al comportamiento pseudoplástico de los fluidos.

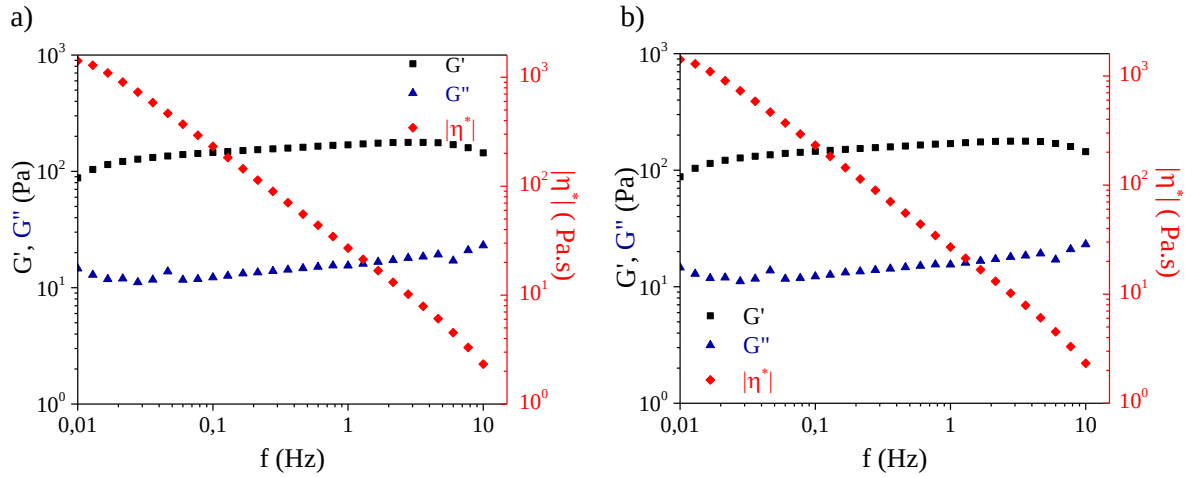


Fig. 15. Espectro mecánico: a) Fluido 4R-CNF, y b) Fluido 4XGD.

Barrido de tiempo

Previo a este ensayo, se efectuó un ensayo en corte rotacional a una velocidad de deformación de 1000 1/s durante 180 s para borrar cualquier historia mecánica en el fluido. Luego, se desarrolló el barrido en un intervalo de tiempo de 0 a 3600 s, a una deformación constante ($\gamma = 0,02$), temperatura constante (25 °C) y frecuencia constante (1,00 Hz).

En la Fig. 16 se muestra la variación de G' y G'' en función del tiempo para los fluidos 4R-CNF y 4XGD. Los resultados indican valores de $G' > G''$ para ambos fluidos, presentándose nuevamente un comportamiento más elástico que viscoso. Los fluidos estudiados exhibieron una estructura de gel con formación estable a un tiempo mayor de 600 s (máximo valor de G'), y a una frecuencia de oscilación de 1,00 Hz. Dicho tiempo estimado está en concordancia con lo estudiado por Bui *et al.* (2012) donde la estabilidad estructural alcanzada se relaciona con el valor constante de G' . Por otro lado, se puede observar el incremento de la viscosidad compleja en el tiempo que puede ser atribuido a la mayor estructuración e interacción de los aditivos presentes en los WBMs.

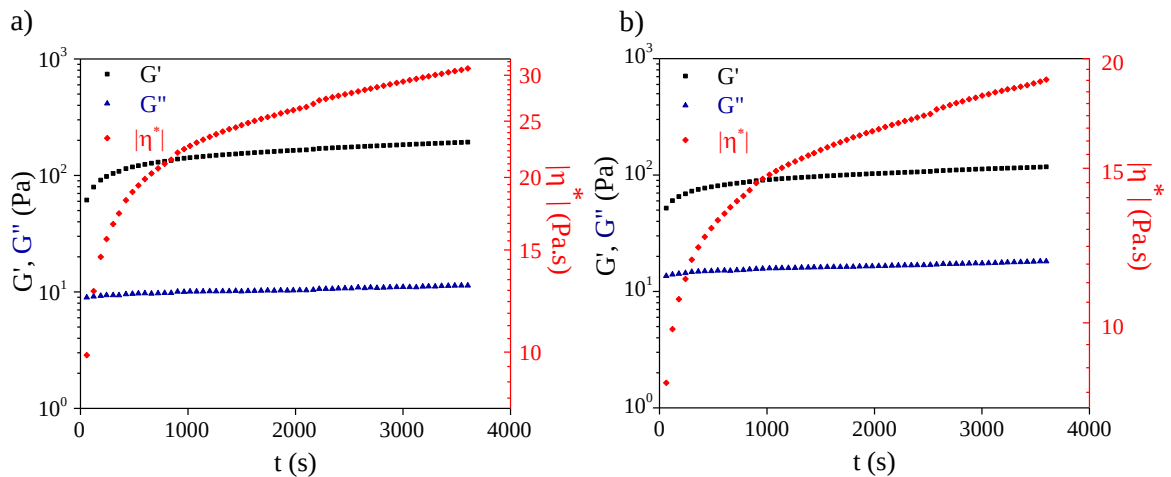


Fig. 16. Barrido de tiempo: a) Fluido 4R-CNF, y b) Fluido 4XGD.

Barrido de temperatura

Inicialmente antes de realizar los barridos de temperatura, se desarrolló un barrido de deformación a la máxima temperatura de evaluación utilizada (80 °C) con el fin de garantizar el análisis en la

LVER. Los barridos de temperatura de los WBMs se llevaron a cabo en un rango de 10-80 °C, a una velocidad de calentamiento de 1,55 °C/min, con una deformación y frecuencia constante de 0,02 y 1,00 Hz, respectivamente.

La Fig. 17 muestra la variación de los módulos elástico y viscoso, y la viscosidad compleja con la temperatura. Se observa en ambos fluidos que $G' > G''$ indicando mayor comportamiento elástico, más notable para 4R-CNF. Dicho fluido presenta un incremento lineal de G' y η^* hasta los 56 °C aproximadamente, luego en el intervalo 56-80 °C se observa otro incremento lineal en dichos parámetros. Por otro lado, G'' exhibe un valor constante hasta los 40 °C, y luego un incremento lineal hasta los 80 °C [Fig. 17 a)]. El aumento en G' desde los 10 °C hasta los 40 °C, puede indicar la formación de una estructura más rígida en el fluido, ya que G'' se mantuvo constante. A partir de los 56 °C ambos módulos se incrementan con la temperatura presentando una tendencia similar. El fluido 4XGD presenta un incremento lineal de G' y η^* hasta los 48 °C aproximadamente, luego en el intervalo 48-80 °C se observa otro incremento lineal con mayor pendiente que el exhibido por el fluido 4R-CNF. Por otro lado, G'' exhibe un valor aproximadamente constante hasta los 45 °C, y luego un incremento lineal más pronunciado hasta los 80 °C [Fig. 17 b)]. A partir de los 48 °C ambos módulos se incrementan significativamente con la temperatura. Comparando los módulos de ambos fluidos, se observa que $G'_{4R-CNF} > G'_{4XGD}$ y $G''_{4R-CNF} < G''_{4XGD}$. Sin embargo, existe una mayor diferencia entre los valores del módulo elástico que en los del módulo viscoso. Además, se observa un incremento de la viscosidad compleja con la temperatura, dando lugar a que los fluidos puedan exhibir un mayor grado de gelificación debido al efecto de la temperatura en los diferentes aditivos.

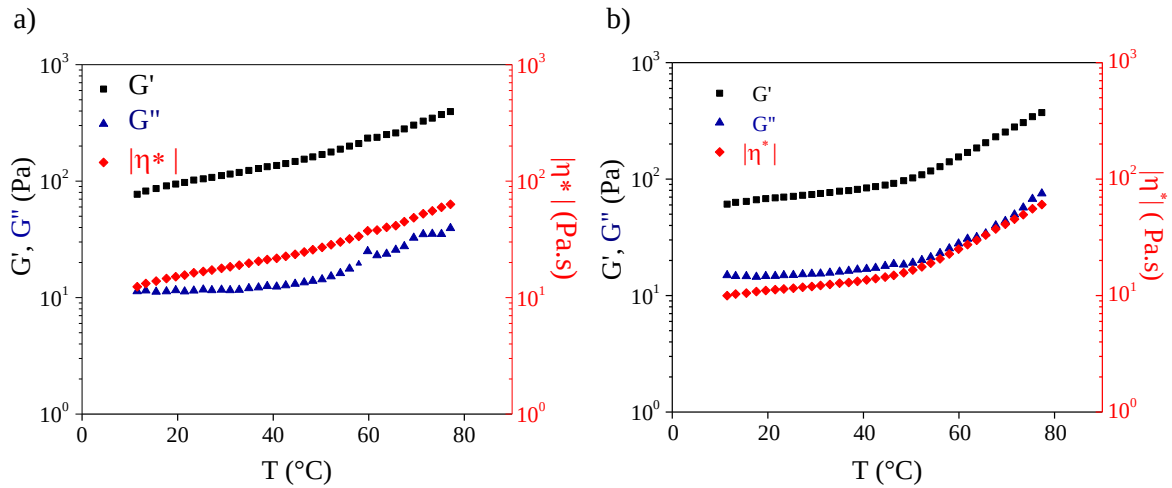


Fig. 17. Barrido de temperatura: a) Fluido 4R-CNF, y b) Fluido 4XGD.

3. Estudios de interacción superficial

Las interacciones interfaciales de la R-CNF y de algunos de los aditivos presentes en los WBM (BT y PAC), se estudiaron empleando la técnica QCM-D. Para los estudios se prepararon films modelos de la R-CNF sobre sensores QCM-D de oro recubiertos con silicio mediante sping coating. Posteriormente se evaluaron la interacciones en un QSense Analyzer E4 de Biolin Scientific (Västra Frölunda, Sweden) a 25 °C y a un flujo constante de 150 µL/min. Los films modelo primero se estabilizaron con agua y luego se hizo fluir la suspensión acuosa de BT (1,0% m/m) o PAC (0,5% m/m).

En la Fig. 18 se presentan los resultados obtenidos mediante QCM-D. Se observa una mayor interacción entre la PAC y la R-CNF asociado a la adsorción de la PAC en la superficie de la R-CNF, que fue visualizado por los cambios de frecuencia ($\Delta f \sim -180$ Hz) en la QCM-D.

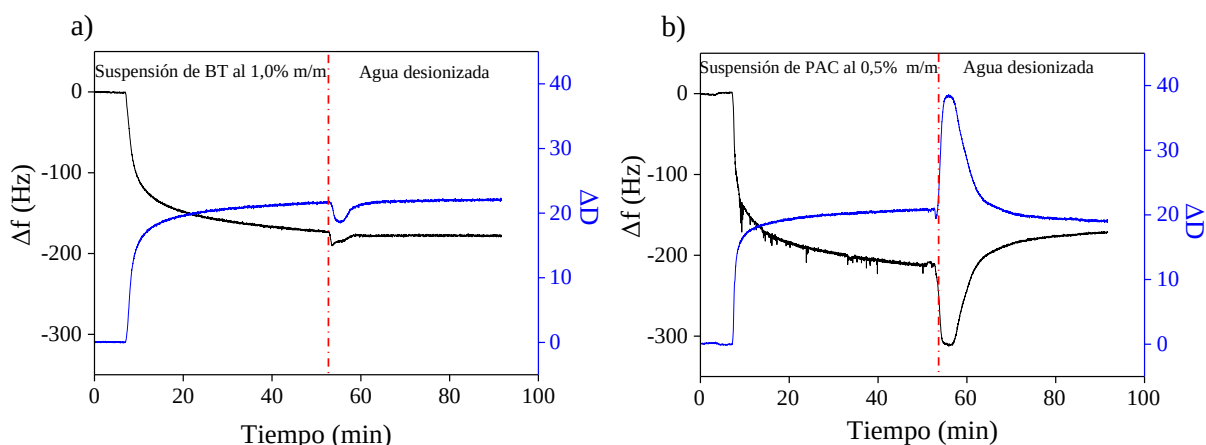


Fig. 18. Resultados obtenidos mediante QCM-D. Isotherma de adsorción sobre la superficie modelo de R-CNF de: a) BT, y b) PAC.

CONCLUSIONES

El estudio del efecto de las CNFs sobre las propiedades reológicas y de filtración de los WBM de composición simple determinó que los WBM conteniendo las mayores concentraciones de R-CNF exhibieron levemente mayores viscosidades y menores volúmenes de filtración que los WBM conteniendo B-CNF y L-CNF. Dicho resultado permitió concluir sobre la influencia de las diferentes características de las CNFs tales como la estructura, la dimensión, la forma, el comportamiento reológico, la carga superficial, el contenido de lignina y la modificación química.

Duplicando la composición de L-CNF o R-CNF en un WBM para “shale” de Argentina se obtuvieron propiedades reológicas muy similares al fluido base. Además, los WBM para “shale” de Argentina conteniendo L-CNF (fluido B) o R-CNF (fluido B’) presentaron una mejor estabilidad térmica.

Debido a que algunas de las funciones de los WBM están relacionadas con la viscoelasticidad, se analizó el comportamiento viscoelástico de los fluidos, mediante la utilización de técnicas reométricas dinámicas. Los barridos de deformación permitieron determinar la región viscoelástica lineal (LVER) en la cual las propiedades viscoelásticas de los WBM son independientes de la deformación aplicada, indicando que el módulo complejo (G^*) para los fluidos estudiados fue constante en el rango de deformación evaluado, garantizando una LVER. Los barridos de frecuencia obtenidos para los WBM estudiados, mostraron valores de los módulos elásticos (G') superiores a los módulos viscosos (G'') y estables en todo el rango de frecuencia evaluado. Este comportamiento es característico de estructuras tipo gel fuerte. Además, la formación de geles estables contribuyó a la estabilidad coloidal de las partículas de los WBM, evitando la sedimentación de las mismas. Los barridos de tiempo indicaron valores de $G' > G''$ y el desarrollo de estructuras de gel estables a partir de los 600 s. Los barridos de temperatura mostraron un efecto muy significativo de la temperatura en las propiedades viscoelásticas de los WBM estudiados, más notable para el fluido conteniendo XGD.

Los ensayos mediante QCM-D permitieron analizar preliminarmente las interacciones superficiales entre la BT y la R-CNF, y entre la PAC y la R-CNF. Los resultados obtenidos mostraron una mayor interacción entre la PAC y la R-CNF que fue visualizada por los cambios de frecuencia en la QCM-D. Dicho comportamiento puede estar relacionado a la mayor afinidad entre los aditivos orgánicos (R-CNF y PAC), generando un efecto sinérgico entre ellos. Sin embargo, para tener un mayor entendimiento de las interacciones entre los aditivos estudiados es necesario realizar un estudio detallado a diferentes concentraciones.

Finalmente, luego de estudiar los diferentes sistemas, los resultados indicaron que la utilización de las CNFs como aditivos en WBM puede considerarse como una alternativa prometedora para el diseño eficiente de WBM en términos económicos ambientales y de performance. En

principio, de todos los reemplazos evaluados, la L-CNF presentó mayores ventajas económicas y ambientales. Sin embargo, la R-CNF también puede postularse, aunque se necesitan futuros estudios económicos que permitan determinar su costo de producción y las cantidades disponibles.

BIBLIOGRAFÍA

Aftab, A., Ismail, A.R., Ibupoto, Z.H., Akeiber, H., Malghani, M.G.K., 2017. “Nanoparticles based drilling muds a solution to drill elevated temperature wells: a review”. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 76, 1301-1313.

Amani, M., Al-Jubouri, M., Shadravan, A., 2012. “Comparative study of using oil-based mud versus water-based mud in HPHT fields”. *Adv. Petrol Expl and Development*, 4(2), 18-27.

Benna, M., Kbir-Arighuib, N., Magnin, A., Bergaya, F., 1999. “Effect of pH on rheological properties of purified sodium bentonite suspensions”. *J. Colloid Interface Sci.* 218, 442-455.

Bui, B., Saasen, A., Maxey, J., Ozbayoglu, M.E., Miska, S.Z., Yu, M., Takach, N.E., 2012. “Viscoelastic properties of oil-based drilling fluids”. *Annu. Trans. Nordic Rheol. Soc.* 20.

Caenn, R., Chillingar, G.V., 1996. “Drilling fluids: State of the art”. *J. Pet. Sci. Eng.* 14, 221-230.

Carico, R.D., Bagshaw, F.R., 1978. “Description and use of polymers used in drilling, workovers, and completions”. Paper SPE 7747. In: Presented at the SPE Production Technology Symposium. Hobbs, New México, 30-31 October.

Chen, L., Zhu, J.Y., Baez, C., Kitin, P., Elder, T., 2016. “Highly thermal-stable and functional cellulose nanocrystals and nanofibrils produced using fully recyclable organic acids”. *Green Chem.* 18, 3835-3843.

Ferrer, A., Quintana, E., Filpponen, I., Solala, I., Vidal, T., Rodríguez, A., Laine, J., Rojas, O.J., 2012. “Effect of residual lignin and heteropolysaccharides in nanofibrillar cellulose and nanopaper from wood fibers”. *Cellulose.* 19, 2179-2193.

Ferry, J.D., 1980. “Viscoelastic properties of polymers”, John Wiley and Sons, Inc., New York.

Jorfi, M., Roberts, M.N., Foster, E.J., Weder, C., 2013. “Physiologically responsive, mechanically adaptive bio-nanocomposites for biomedical applications”. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 5, 1517-1526.

INTEQ, B.H., 1998. *Fluid Facts, Engineering Handbook*, Houston, USA.

Khodja, M., Canselier, J.P., Cohaut, N., Bergaya, F., 2010a. “Drilling fluid technology: performances and environmental considerations”. *Products and Services, from R&D to final solutions*, Igor Fuerstner, 227-256.

Khodja, M., Canselier, J.P., Bergaya, F., Fourar, K., Khodja, M., Cohaut, N., Benmounah, A., 2010. “Shale problems and water-based drilling fluid optimisation in the Hassi Messaoud Algerian oil field”. *Appl. Clay Sci.* 49, 383-393.

Klemm, D., Heublein, B., Fink, H.P., Bohn, A., 2005. “Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material”. *Angew. Chem. Int. Ed.* 44, 3358-3393.

Klemm, D., Kramer, F., Moritz, S., Lindström, T., Ankerfors, M., Gray, D., Dorris, A., 2011. “Nanocelluloses: a new family of nature-based materials”. *Angew. Chem. Int. Ed.* 50, 5438-5466.

Li, M., Wu, Q., Song, K., Lee, S., Jin, C., Ren, S., Lei, T., 2015a. “Soy protein isolate as fluid loss additive in bentonite water-based drilling fluids”. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 7, 24799-24809.

- Li, M.C., Wu, Q., Song, K., De Hoop, C.F., Lee, S., Qing, Y., Wu, Y., 2015b. “Cellulose nanocrystals and polyanionic cellulose as additives in bentonite water-based drilling fluids: rheological modeling and filtration mechanisms”. *Ind. Eng. Chem. Res.* 55, 133-143.
- Li, M.C., Wu, Q., Song, K., Qing, Y., Wu, Y., 2015c. “Cellulose nanoparticles as modifiers for rheology and fluid loss in bentonite water-based fluids”. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 7, 5006-5016.
- Luckham, P.F., Rossi, S., 1999. “The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions”. *Adv. Colloid Interface Sci.* 82, 43-92.
- Marchetti, L., Muzzio, B., Cerrutti, P., Andrés, S.C., Califano, A.N., 2017. “Bacterial nanocellulose as novel additive in low-lipid low-sodium meat sausages. Effect on quality and stability”. *Food Struct.* 14, 52-59.
- Moon, R.J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J., Youngblood, J., 2011. “Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites”. *Chem. Soc. Rev.* 40, 3941-3994.
- Nasser, J., Jesil, A., Mohiuddin, T., Al Ruqeshi, M., Devi, G., Mohataram, S., 2013. “Experimental investigation of drilling fluid performance as nanoparticles”. *World J. Nano Sci. Eng.* 3, 57-61.
- Nunes, R.D.C.P., Pires, R.V., Lucas, E.F., Vianna, A., Lomba, R., 2014. “New filtrate loss controller based on poly(methyl methacrylate-co-vinyl acetate)”. *J. Appl. Polym. Sci.* 131, 1-7.
- O'sullivan, A.C., 1997. “Cellulose: the structure slowly unravels”. *Cellulose.* 4 (3), 173-207.
- Postek, M.T., Vldar, A., Dagata, J., Farkas, N., Ming, B., Wagner, R., Raman, A, Moon, R.J., Sabo, R., Wegner, T.H., Beecher, J., 2011. “Development of the metrology and imaging of cellulose nanocrystals”. *Meas. Sci. Technol.* 22, 024005.
- Robert, W.A., Baker, J.R., 1974. “Use of guar gum and synthetic cellulose in oilfield stimulation fluids”. Paper SPE 5005. In: Presented at the Fall Meeting of the Society of Petroleum Engineers of AIME. Houston, Texas, 6-9 October.
- Rafati, R., Smith, S.R., Haddad, A.S., Novara, R., Hamidi, H., 2018. “Effect of nanoparticles on the modifications of drilling fluids properties: a review of recent advances”. *J. Pet. Sci. Eng.* 161, 61-76.
- Rojo, E., Peresin, M.S., Sampson, W.W., Hoeger, I.C., Vartiainen, J., Laine, J., Rojas, O.J., 2015. “Comprehensive elucidation of the effect of residual lignin on the physical, barrier, mechanical and surface properties of nanocellulose films”. *Green Chem.* 17 (3), 1853-1866.
- Seabra, A.B., Bernardes, J.S., Fávaro, W.J., Paula, A.J., Durán, N., 2018. “Cellulose nanocrystals as carriers in medicine and their toxicities: a review”. *Carbohydr. Polym.* 181, 514-527.
- Sjöström, E., 1993. *Wood chemistry: fundamentals and applications*, 2nd edition, Academic Press, San Diego, CA.
- Solala, I., Volperts, A., Andersone, A., Dizhbite, T., Mironova-Ulmane, N., Vehniäinen, A., Vuorinen, T., 2012. “Mechanoradical formation and its effects on birch kraft pulp during the preparation of nanofibrillated cellulose with Masuko refining”. *Holzforschung.* 66, 477-483.
- Song, K., Wu, Q., Li, M., Ren, S., Dong, L., Zhang, X., Lei, T., Kojima, Y., 2016a. “Water-based bentonite drilling fluids modified by novel biopolymer for minimizing fluid loss and formation damage”. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 507, 58-66.
- Song, K., Wu, Q., Li, M.C., Wojtanowicz, A.K., Dong, L., Zhang, X., Ren, S., Lei, T., 2016b. “Performance of low solid bentonite drilling fluids modified by cellulose nanoparticles”. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 34, 1403-1411.

Spence, K.L., Venditti, R.A., Rojas, O.J., Habibi, Y., Pawlak, J.J., 2010. “*The effect of chemical composition on microfibrillar cellulose films from wood pulps: water interactions and physical properties for packaging applications*”. Cellulose. 17, 835-848.

Spence, K.L., Venditti, R.A., Rojas, O.J., Habibi, Y., Pawlak, J.J., 2011. “*A comparative study of energy consumption and physical properties of microfibrillated cellulose produced by different processing methods*”. Cellulose. 18, 1097-1111.

Tombácz, E., Szekeres, M., 2004. “*Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: the specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes*”. Appl. Clay Sci. 27, 75-94.

Van Olphen, H., 1977. An Introduction to clay colloid chemistry, 2nd ed. John Wiley & Sons: New York.

Vänskä, E., Vihelä, T., Peresin, M.S., Vartiainen, J., Hummel, M., Vuorinen, T., 2016. “*Residual lignin inhibits thermal degradation of cellulosic fiber sheets*”. Cellulose. 23, 199-212e

Villada, Y., Gallardo, F., Erdmann, E., Casis, N., Olivares, L., Estenoz, D., 2017. “*Functional characterization on colloidal suspensions containing xanthan gum (XGD) and polyanionic cellulose (PAC) used in drilling fluids for a shale formation*”. Appl. Clay Sci. 149, 59-66.

Vryzas, Z., Kelessidis, V.C., 2017. “*Nano-based drilling fluids: A review*”. Energies. 10 (4), 540.

Wang, X., Cui, X., Zhang, L., 2012a. “*Preparation and characterization of lignin-containing nanofibrillar cellulose*”. Procedia Environ. Sci. 16, 125-130.

Wang, Q., Zhu, J.Y., Considine, J.M., 2013. “*Strong and optically transparent films prepared using cellulosic solid residue recovered from cellulose nanocrystals production waste stream*”. ACS Appl. Matter materials Interfaces. 5 (7), 2527-2534.

Wang, R., Chen, L., Zhu, J.Y., Yang, R., 2017. “*Tailored and integrated production of carboxylated cellulose nanocrystals (CNC) with nanofibrils (CNF) through maleic acid hydrolysis*”. ChemNanoMat. 3 (5), 328-335.

Yan, L., Wang, C., Xu, B., Sun, J., Yue, W., Yang, Z., 2013. “*Preparation of a novel amphiphilic comb-like terpolymer as viscosifying additive in low-solid drilling fluid*”. Mater. Lett. 105, 232-235.

AUTORES

DIANA ALEJANDRA ESTENOZ

Doctora en Ingeniería Química-Universidad Nacional del Litoral- Santa Fe, Argentina.
Investigador Principal CONICET, profesor asociado Universidad Nacional del Litoral y en el Instituto Tecnológico de Buenos Aires (ITBA).
Directora del Departamento de Ingeniería de Materiales-Universidad Nacional del Litoral.
Grupo de Polímeros y Reactores de Polimerización, INTEC-CONICET, Santa Fe-Argentina.

NATALIA CASIS

Doctora en Tecnología Química-Universidad Nacional del Litoral. Santa Fe-Argentina.
Investigador adjunto CONICET, docente Universidad Nacional del Litoral. Santa Fe-Argentina.
Grupo de Polímeros y Reactores de Polimerización, INTEC-CONICET, Santa Fe-Argentina.

MARÍA SOLEDAD PERESIN

Ph.D. on Forest Biomaterials. Department of Forest Biomaterials, College of Natural Resources, North Carolina State University. Raleigh, North Carolina, US.
Assistant professor, Bioenergy and Bioproducts. Forest Products Development Center, School of Forestry and Wildlife Sciences, Auburn University, USA.

MARÍA LAURA OLIVARES

Doctora en Tecnología Química-Universidad Nacional del Litoral. Santa Fe- Argentina.
Investigador adjunto CONICET.
Grupo de Ingeniería de alimentos y Bioquímica.

YURANY VILLADA VILLADA

Doctora en Ingeniería Química-Universidad Nacional del Litoral- Santa Fe, Argentina.
Becaria Posdoctoral-CONICET
Grupo de Polímeros y Reactores de Polimerización, INTEC-CONICET, Santa Fe-Argentina.

MARÍA CELESTE IGLESIAS

Ph.D Student
Graduate Research Assistant
Forest Products Development Center, School of Forestry and Wildlife Sciences, Auburn University, USA.