

# **EFFECTO DE LA COMPOSICIÓN DE POLÍMEROS NATURALES SOBRE LAS PROPIEDADES REOLÓGICAS Y DE FILTRADO EN FLUIDOS DE PERFORACIÓN EN BASE AGUA (WBMS) PARA SHALE ARGENTINO.**

Yurany Villada<sup>a</sup>, Natalia Casis<sup>a</sup>, Laura Olivares<sup>a</sup>, Maria S. Peresin<sup>c</sup>, Eleonora Erdmann<sup>b</sup>, Diana Estenoz<sup>a</sup>.

<sup>a</sup>INTEC (Universidad Nacional del Litoral - CONICET), Güemes 3450, 3000 Santa Fe, Argentina

<sup>b</sup>ITBA (Instituto Tecnológico de Buenos Aires), Av. Madero 399, 1106 Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina

<sup>c</sup>School of Forestry and Wildlife Sciences, Forest Products Development Center. Auburn University, 602 Duncan Drive, Auburn. Alabama, 36849-5418, USA

E-mail address: [destenoz@santafe-conicet.gov.ar](mailto:destenoz@santafe-conicet.gov.ar)

## **Sinopsis**

Las operaciones de perforación en procesos de extracción de hidrocarburos requieren de la selección de fluidos, los cuales deben exhibir adecuadas propiedades reológicas y de filtración. Existen principalmente dos clases de fluidos de perforación: los fluidos base agua (WBM) y los fluidos base aceite (OBM). Los OBMs se caracterizan por su alto rendimiento en reservorios no convencionales debido a su muy baja interacción con las formaciones reactivas, pero presentan desventajas relacionadas a su impacto ambiental. Actualmente hay un creciente interés en el desarrollo de nuevos WBMs como una alternativa ambientalmente más benigna.

En este trabajo se estudió: i) el diseño de WBMs con propiedades reológicas similares a los OBMs usados en formaciones de shale argentino; ii) el efecto de la concentración de goma xantana (XGD) y celulosa polianiónica (PAC) sobre el comportamiento reológico del fluido y las propiedades de filtración; y iii) la evaluación del reemplazo de la XGD por la nanocelulosa fibrilar (CNF) procedente de pulpa de eucalipto en WBMs.

Esta investigación promueve el desarrollo de nuevas tecnologías más sustentables desde el punto de vista ambiental y económico desde dos perspectivas; buscando nuevos WBMs que igualen el rendimiento de los OBMs y sustituyendo algunos de los aditivos presentes en los WBMs por otros provenientes de fuentes renovables.

Para los fluidos preparados se analizó: el comportamiento reométrico mediante ensayos rotacionales en un viscosímetro cono plato con la configuración (CP-51Z), las características estructurales mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (SEM), y las propiedades de filtrado siguiendo la norma estándar API (13B-1, 2013). Se efectuaron ensayos de envejecimiento en un horno de rolado OFFITE a 91° C por 960 min. El estudio reológico se complementó con modelos teóricos y análisis estadístico a fin de obtener parámetros de interés.

Los fluidos basados en XGD y PAC exhibieron un comportamiento pseudoplástico con un notable efecto en la concentración de los polímeros. Se encontraron concentraciones de XGD y PAC apropiadas para el rango de velocidad de deformación de interés tecnológico. Los resultados experimentales obtenidos permitieron encontrar una composición óptima en un WBM que asegura propiedades reológicas similares a los OBMs empleados en shale argentino ( $C_{XGD} = 3.0$  g/L y  $C_{PAC} = 8.0$  g/L). Se observó un mayor efecto viscosificante de los polímeros asociado a la aglomeración de partículas, más notable para la XGD. Además, la PAC resultó ser un buen agente de control de filtrado. Los modelos reológicos de Carreau y de Sisko permitieron un muy buen ajuste de los datos experimentales.

Para el estudio del reemplazo de XGD por CNF se prepararon y se caracterizaron mezclas Bentonita/CNF/PAC/H<sub>2</sub>O como así también WBMs conteniendo diferentes concentraciones de CNF. Los ensayos indicaron que, para concentraciones de CNF  $C_{CNF} = 3.0$  g/L, el fluido exhibió parámetros reológicos y propiedades de filtrado similares a los fluidos conteniendo XGD.

## Introducción

La perforación de pozos petroleros es la primera etapa luego de la exploración y está dentro de las etapas más costosas en la industria del petróleo y el gas. En la última década los gastos asociados a la perforación representaron el 25% del costo total de explotación de campos (Khojda et al., 2010). Los fluidos de perforación son vitales durante esta etapa y representan hasta una quinta parte (15-18%) del costo total de la perforación. El diseño y composición de estos fluidos se determina fundamentalmente en base a las características de las formaciones geológicas y los aditivos disponibles, además deben cumplir con requisitos fisicoquímicos, económicos y ambientales (Darley and Gray, 1988). Propiedades tales como la densidad, el volumen de filtrado, el pH, el comportamiento reológico y la composición química de los fluidos deben contribuir a diferentes funciones, por ejemplo limpiar el pozo, mantener los recortes en suspensión, prevenir la cavitación, formar una torta impermeable cerca de la pared del pozo, enfriar y lubricar las herramientas, promover potencia hidráulica y ser compatibles con las herramientas de perfilaje.

Entre los diferentes tipos de fluidos usados en Argentina para la extracción de hidrocarburos se destacan los fluidos de perforación a base agua (WBM), y los fluidos a base aceite (OBM). Los OBMs promueven altos rendimientos con respecto a la velocidad de penetración y a la inhibición de las arcillas presentes en el shale, excelente control de filtrado, estabilidad del pozo, alta lubricidad, alta estabilidad térmica, alta tolerancia a las sales y buena capacidad para transportar los recortes (Shah et al., 2010). Sin embargo, presentan desventajas relacionadas a su impacto ambiental, a su costo y a los efectos negativos en la cementación del pozo como consecuencia de la mala adhesión entre el revoque y la formación.

Desde el punto de vista ambiental el empleo de WBMs representa una alternativa atractiva. No obstante, su interacción con las arcillas altamente hidrofílicas puede ocasionar la inestabilidad de las paredes del pozo por lo cual se recurre al uso de aditivos específicos que permiten obtener propiedades comparables con los OBMs utilizados para este tipo de formaciones (Patel et al., 2007). Los WBMs son sistemas químicamente complejos constituidos por una fase continua acuosa y otros componentes tales como arcillas, agentes viscosificantes, defloculantes, lubricantes, inhibidores de arcillas, aditivos para el control de filtrado y densificantes, entre otros. El desempeño de los WBMs está altamente asociado con la densidad, el contenido de sólidos, el pH y el comportamiento reológico determinado por la viscosidad plástica, la tensión umbral y la viscosidad a baja y alta velocidad de deformación (Baker, 1998).

Los aditivos poliméricos empleados en los WBMs desempeñan funciones específicas dependiendo de su estructura molecular y configuración química (Zhong et al., 2011; 2012). Los polímeros viscosificantes, tales como la goma xantana (XGD) y la hidroximetilcelulosa, le otorgan un comportamiento pseudoplástico y tixotrópico al lodo facilitando la limpieza, la suspensión y la eliminación de recortes cuando no hay circulación de fluido (Ezell et al., 2010). Otros polímeros actúan como reductores de filtrado como la celulosa polianiónica (PAC) y el almidón, minimizando el flujo de fluido hacia la formación y promoviendo la formación de un revoque fino y de baja permeabilidad en las paredes del pozo (Doonechaly et al., 2009). Finalmente pueden adicionarse polímeros encapsuladores como la poliacridamida parcialmente hidrolizada (PHPA) y/o inhibidores como aminas cuaternarias de potasio que evitan la dispersión e hidratación de las arcillas hidrofílicas (Doonechaly et al., 2009; Hanyi et al., 2013).

Existen relativamente pocos estudios que evalúan el efecto de los aditivos poliméricos sobre las propiedades reológicas y de filtrado de WBMs. En particular se estudiaron soluciones acuosas conteniendo bentonita (BT), polímeros (XGD, PAC, almidón, carboximetilcelulosa, acrilamida, escleroglucano, goma guar) y electrolitos, sin tener en cuenta las interacciones con otros aditivos presentes en WBMs (Jang et al., 2015; Hamed and Belhadri, 2009; Olantunde et al., 2012; Khodja et al., 2010; Fakoya et al., 2013; Zhong et al., 2012; Wan et al., 2007; Mohammed and Vipulandan, 2014; Ziaee et al., 2015; Iskan and Kok, 2013). Khodja, (2010) estudió las características reológicas y de filtración de WBMs preparados con XGD, PAC, PHPA y electrolitos usados para formaciones tipo shale de Argelia. No se han reportado estudios similares sobre los WBMs utilizados en las formaciones tipo shale de Argentina. Actualmente hay un creciente interés en el diseño de nuevas formulaciones para los WBMs con mejor performance desde el punto de vista

ambiental, económico y del rendimiento. En tal sentido el empleo de aditivos provenientes de fuentes renovables constituye una alternativa promisorio.

En este trabajo se investiga las propiedades reológicas y de filtrado de WBM para formulaciones tipo shale de Argentina con énfasis en el efecto de diferentes polímeros provenientes de fuentes renovables. El estudio abarca i) La preparación y el diseño de WBM con propiedades similares a los OBM; ii) el efecto de la concentración de goma xantana (XGD) y celulosa polianiónica (PAC) sobre el comportamiento reológico del fluido y las propiedades de filtrado; y iii) la evaluación del reemplazo de la XGD por la nanocelulosa fibrilar (CNF) procedente de pulpa de eucalipto. Los estudios reológicos se complementaron con las características estructurales de los fluidos, con modelos reológicos y análisis estadístico.

## Desarrollo

### A) Preparación y diseño de WBM con propiedades reológicas similares a los OBM.

Para analizar el comportamiento reométrico de los fluidos de perforación se prepararon diferentes WBM conteniendo una solución acuosa de BT, polímeros y otros aditivos (Tabla 1). Todos los aditivos indicados son los utilizados por las empresas de servicio en Argentina (los componentes A-J no se informan por razones de confidencialidad). Los WBM se prepararon siguiendo la norma API 13B-1, 2003 y el orden de adición indicado. Durante la preparación, primero se adicionó agua y bentonita, 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 minutos. Seguidamente, se agregó el lubricante y luego, dos agentes de punteo 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 Argentino.

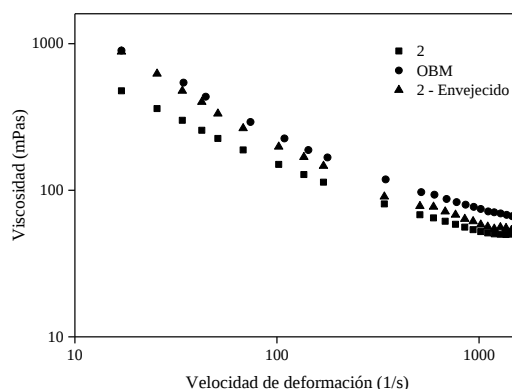
Las propiedades reométricas de los fluidos se determinaron en un viscosímetro de cilindros coaxiales tipo Coutte, OFITE (modelo 900), usando la configuración R1B1 en un rango de variación de velocidad de deformación de  $1.7\text{--}1445\text{ seg}^{-1}$ , a temperatura de  $25^{\circ}\text{C}$  y con un intervalo de medición constante de 30 seg. Los fluidos fueron además envejecidos a fin de evaluar la estabilidad térmica de los mismos. El envejecimiento se realizó en un horno de rolado, OFITE a una temperatura de  $25^{\circ}\text{C}$  durante 960 min.

Después de ensayar diferentes composiciones de WBM se seleccionó un lodo base para este estudio que exhibía una composición optimizada. La concentración de PAC y XGD de este lodo base fue:  $C_{\text{PAC}} = 8.00\text{ g/L}$  y  $C_{\text{XGD}} = 1.50\text{ g/L}$ .

En la Figura 1 se muestra la curva de viscosidad vs velocidad de deformación obtenida para el OBM envejecido y para el WBM optimizado (Lodo base), sin envejecer y envejecido.

| Orden de Adición | Componente | Función                                        |
|------------------|------------|------------------------------------------------|
| 1                | A          | Base                                           |
|                  | B          | Viscosificante y agente de control de filtrado |
| 2                | PAC        | Agente de control de filtrado                  |
|                  | XGD        | Viscosificante                                 |
|                  | C          | Encapsulador                                   |
|                  | D          | Inhibidor                                      |
| 3                | E          | Lubricante                                     |
| 4                | F          | Agente de control de filtrado                  |
|                  | G          | Agente de control de filtrado                  |
|                  | H          | Densificante                                   |
| 5                | I          | Control de pH                                  |
| 6                | J          | Simulador de "Cuttings"                        |

**Tabla 1.** Preparación de lodos: composición y orden de adición de aditivos.



**Figura 1.** Curvas viscosidad-velocidad de deformación para el OBM y el WBM optimizado (Fluido 2, Tabla 2) antes y después del envejecimiento.

### B) Efecto de XGD y PAC sobre el comportamiento reológico y las propiedades del filtrado.

Sobre la base del lodo base (Fluido 2) seleccionado, se prepararon nueve fluidos con diferentes composiciones de PAC y XGD (Tabla 2). Se prepararon soluciones de 0,2 L para cada fluido y las réplicas para obtener cuatro mediciones para cada muestra.

| Fluido                    | $C_{XGD}$ (g/L) | $C_{PAC}$ (g/L) |
|---------------------------|-----------------|-----------------|
| 1 Fluido sin polímero     | 0.00            | 0.00            |
| 2 (Fluido base)           | 1.50            | 8.00            |
| 3 (Fluido sin PAC)        | 1.50            | 0.00            |
| 4 (Fluido sin XGD)        | 0.00            | 8.00            |
| 5 (Fluido $0.5C_{XGD}$ )  | 0.75            | 8.00            |
| 6 (Fluido $2C_{XGD}$ )    | 3.00            | 8.00            |
| 7 (Fluido $3C_{XGD}$ )    | 4.50            | 8.00            |
| 8 (Fluido $0.25C_{PAC}$ ) | 1.50            | 2.00            |
| 9 (Fluido $0.5C_{PAC}$ )  | 1.50            | 4.00            |
| 10 (Fluido $2C_{PAC}$ )   | 1.50            | 16.00           |

**Tabla 2.** Concentraciones de XGD y PAC para los fluidos de perforación.

Los polímeros fueron caracterizados por cromatografía líquida de exclusión (SEC). El equipamiento incluyó un set de 5 columnas (Ultrapur, Waters, 7.8 mm × 300 mm), tamaños de poro: 120, 250, 500, 1000, 2000 Å, límites de fraccionamiento: 5×10<sup>3</sup>, 8×10<sup>4</sup>, 4×10<sup>5</sup>, 1×10<sup>6</sup>, y 7×10<sup>6</sup> g/mol. Se utilizaron estándares de Pullulans Shodex Standard P-82. Lote N° 90401-Showa Denko. Los pesos moleculares medios en número y en peso fueron  $M_{n,XGD}$ : 881000;  $M_{w,XGD}$ : 1622000;  $M_{n,PAC}$ : 692000 y  $M_{w,PAC}$ : 1146000 g/mol.

#### Efecto sobre el comportamiento reológico

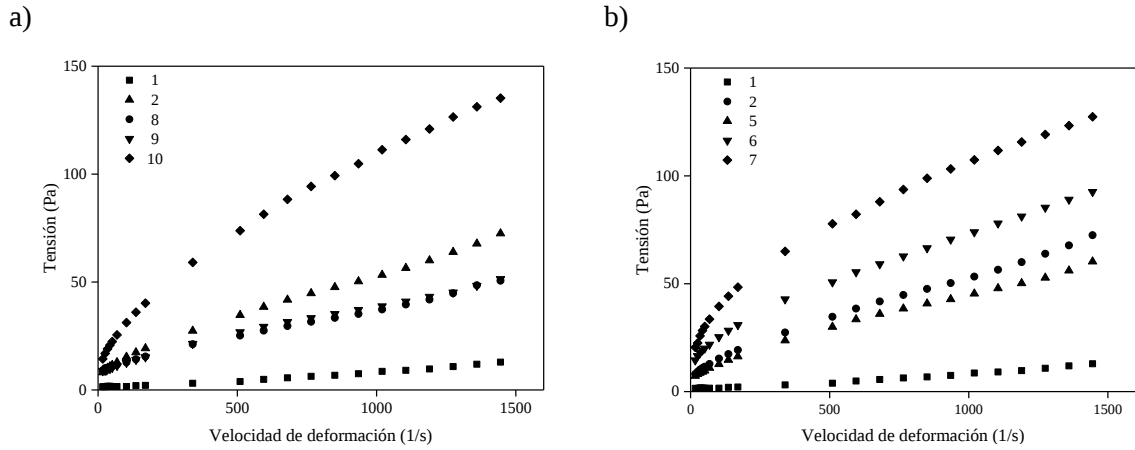
En las Figuras 2 y 3 se muestran los resultados de los ensayos reométricos. En todos los casos se observa un comportamiento pseudoplástico y una tensión umbral mayor a medida que se incrementa la concentración del polímero. Además se nota un efecto viscosificante mayor para la XGD. Esta característica se debe a la estructura molecular ramificada del polímero con enlaces puentes hidrógeno y a su mayor peso molecular.

Con el fin de identificar y modelar el comportamiento reológico, diferentes modelos fueron probados y comparados con los resultados experimentales. Se encontró que todos los fluidos siguen el modelo de Carreau para las condiciones estudiadas (Figura 3). Según el cual la viscosidad ( $\eta$ ) puede expresarse en función de la velocidad de deformación ( $\dot{\gamma}$ ) a través de la siguiente expresión.

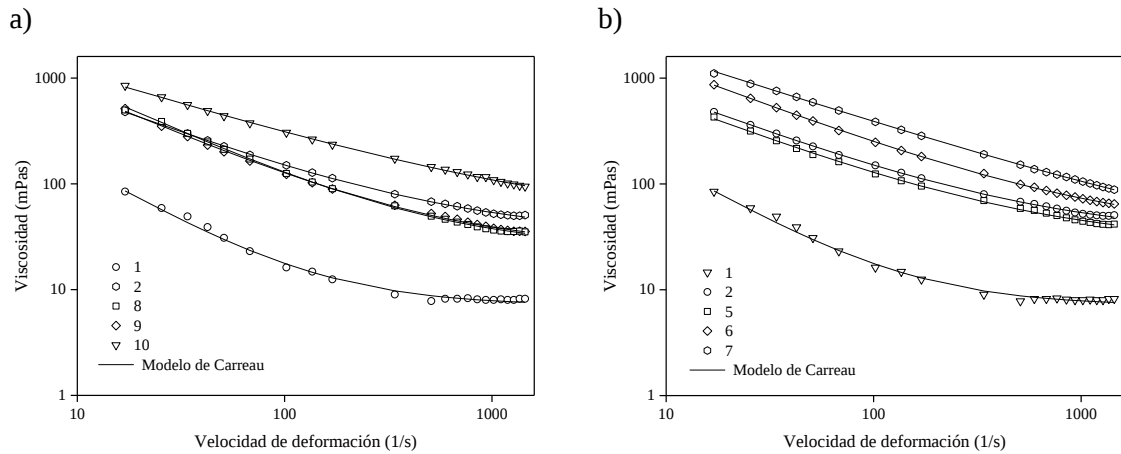
$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{[1 + (\lambda_c \dot{\gamma})^2]^n} \quad (1)$$

Donde  $\eta_0$  es la viscosidad a una velocidad de deformación cero,  $\eta_{\infty}$  es la viscosidad a una velocidad de deformación infinita,  $\lambda_c$  es una constante de tiempo, and  $n$  es el índice de comportamiento de flujo.

A partir de los datos experimentales obtenidos, los parámetros reológicos del modelo de Carreau se ajustaron mediante una rutina de minimización de errores. Los parámetros, el coeficiente de correlación ( $R^2$ ), el error experimental y la desviación estándar (S) se presentan en la Tabla 3. Los resultados muestran los valores promedio de las cuatro réplicas experimentales realizadas para cada muestra.



**Figura 2.** Ensayos reométricos para los lodos 1-10 (Tabla 2). Efecto de la concentración de: a) PAC y b) XGD.



**Figura 3.** Curvas de viscosidad-velocidad de deformación para los lodos 1-10 (Tabla 2). Efecto de la concentración de: a) PAC, b) XGD. Las curvas simuladas se indican en líneas sólidas.

Los parámetros del modelo de Carreau fueron analizados mediante ANOVA usando Statgraphics (Statgraphics Inc., Rockville, MD, USA). Cuando la diferencia entre tratamientos presentó un efecto significativo ( $p$ -value  $< 0.05$ ), se desarrolló una comparación múltiple de medias.

Los parámetros  $\eta_{\infty}$  y  $\eta_0$  muestran un mayor efecto pseudoplástico de la PAC mas notable a la mayor concentración empleada. El índice de comportamiento ( $n$ ) más alto corresponde al fluido sin polímero que exhibió una tendencia al comportamiento newtoniano.

La viscosidad plástica de los fluidos fue calculada en el rango de 300-600 rpm, siguiendo la norma API13 B1. Los resultados se presentan en la Tabla 4. La viscosidad plástica del lodo base está muy cercana al valor esperado, aproximadamente (20-30 mPa.s). Se puede observar que incluso usando

una concentración más baja de XGD que de PAC, un incremento en la concentración de XGD tiene un efecto significativo en la viscosidad plástica.

Los fluidos fueron sometidos al ensayo dinámico de envejecimiento según lo descrito previamente. Algunos de los resultados se muestran en la Figura 4. Puede observarse que el fluido 6 envejecido exhibe un comportamiento reológico muy cercano al OBM. Estos resultados muestran un segundo nivel de optimización dando una composición óptima de  $C_{XGD} = 3.00 \text{ g / L}$  y  $C_{PAC} = 8.00 \text{ g / L}$  para las concentraciones analizadas.

| Fluid | $\eta_0$ | $\eta_\infty$        | $\lambda$            | $n$                 | Error (%) | S    | $R^2$ |
|-------|----------|----------------------|----------------------|---------------------|-----------|------|-------|
| 1     | 6.50E+04 | 7.83 <sup>a</sup>    | 8.77 <sup>a</sup>    | 0.675 <sup>f</sup>  | 0.28      | 0.03 | 0.99  |
| 2     | 6.29E+04 | 34.53 <sup>d</sup>   | 46.75 <sup>d</sup>   | 0.37 <sup>b</sup>   | 0.17      | 0.24 | 0.99  |
| 3     | 7.23E+04 | 16.75 <sup>b</sup>   | 24.78 <sup>b,c</sup> | 0.44 <sup>d</sup>   | 0.06      | 0.01 | 0.99  |
| 4     | 7.51E+04 | 22.19 <sup>c</sup>   | 25.36 <sup>b,c</sup> | 0.49 <sup>e</sup>   | 0.12      | 0.02 | 0.99  |
| 5     | 7.21E+04 | 30.32 <sup>d</sup>   | 45.94 <sup>d</sup>   | 0.39 <sup>b,c</sup> | 0.17      | 0.26 | 0.99  |
| 6     | 8.06E+04 | 32.25 <sup>d</sup>   | 27.16 <sup>c</sup>   | 0.37 <sup>b</sup>   | 0.01      | 0.01 | 0.99  |
| 7     | 7.34E+04 | 21.12 <sup>b,c</sup> | 37.85 <sup>d</sup>   | 0.33 <sup>a</sup>   | 0.01      | 0.01 | 0.99  |
| 8     | 3.96E+04 | 23.19 <sup>c</sup>   | 16.09 <sup>a,b</sup> | 0.43 <sup>c,d</sup> | 0.03      | 0.01 | 0.99  |
| 9     | 8.06E+04 | 24.61 <sup>c</sup>   | 23.18 <sup>b,c</sup> | 0.43 <sup>c,d</sup> | 0.13      | 0.15 | 0.99  |
| 10    | 5.40E+04 | 45.02 <sup>e</sup>   | 59.57 <sup>e</sup>   | 0.31 <sup>a</sup>   | 0.03      | 0.02 | 0.99  |

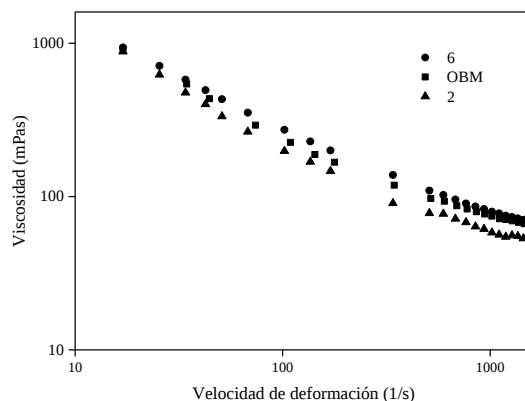
**Tabla 3.** Parámetros del modelo de Carreau para los fluidos estudiados.

| Fluido | Viscosidad Plástica (mPas) |
|--------|----------------------------|
| 1      | 9.40                       |
| 2      | 37.20                      |
| 3      | 19.00                      |
| 4      | 21.40                      |
| 5      | 30.80                      |
| 6      | 46.60                      |
| 7      | 59.20                      |
| 8      | 28.80                      |
| 9      | 24.00                      |
| 10     | 75.00                      |

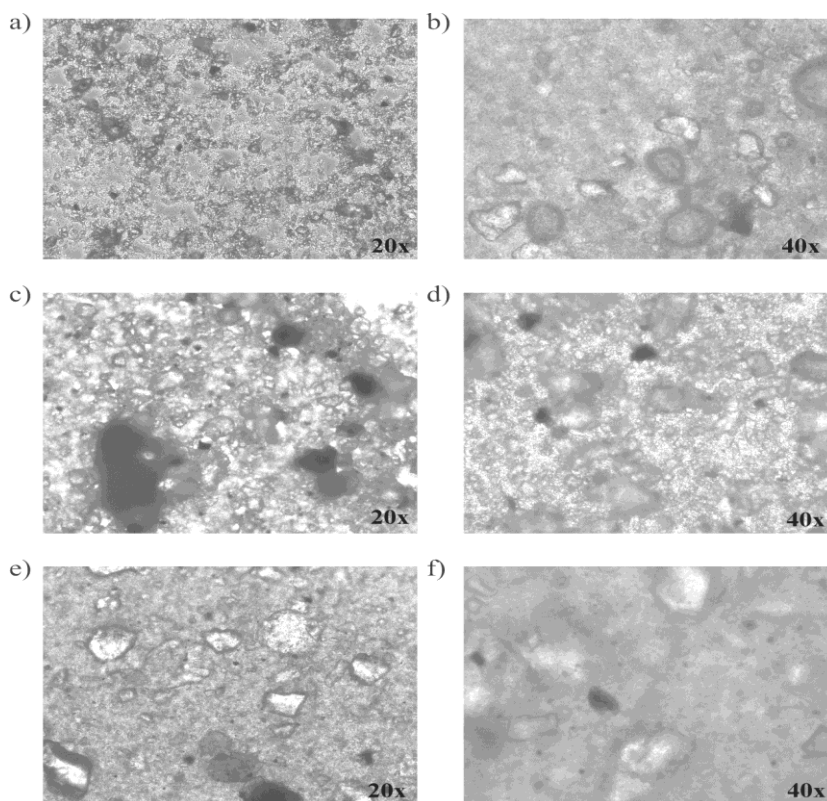
**Tabla 4.** Viscosidad plástica de los lodos estudiados.

Para estudiar la morfología y los cambios estructurales de los fluidos por la presencia de los polímeros se utilizó un microscopio Leica DM2500 M con una cámara acoplada Leica DFC 290 HD. Con el fin de complementar los resultados observados, los fluidos también se estudiaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) en un JEOL JSM-35C equipado con el programa de adquisición de imágenes JEOL SemAfore. Las muestras se colocaron sobre una pequeña base de aluminio, recubierta con oro bajo una atmósfera de argón (SPI Supplies, 12157-AX) y usando un voltaje de 20 kV.

En las Figuras 5 y 6 se muestran las micrografías obtenidas por microscopía óptica y SEM respectivamente de algunos WBMs. Se observó aglomeración de partículas sólo para los fluidos que contenían polímeros. Este efecto es más notable para el fluido con XGD, confirmando nuevamente su mayor efecto viscosificante en concordancia con el análisis reométrico,



**Figura 4.** Ensayos reométricos después del envejecimiento para el Fluido 2 (Lodo base), el OBM y el Fluido 6.



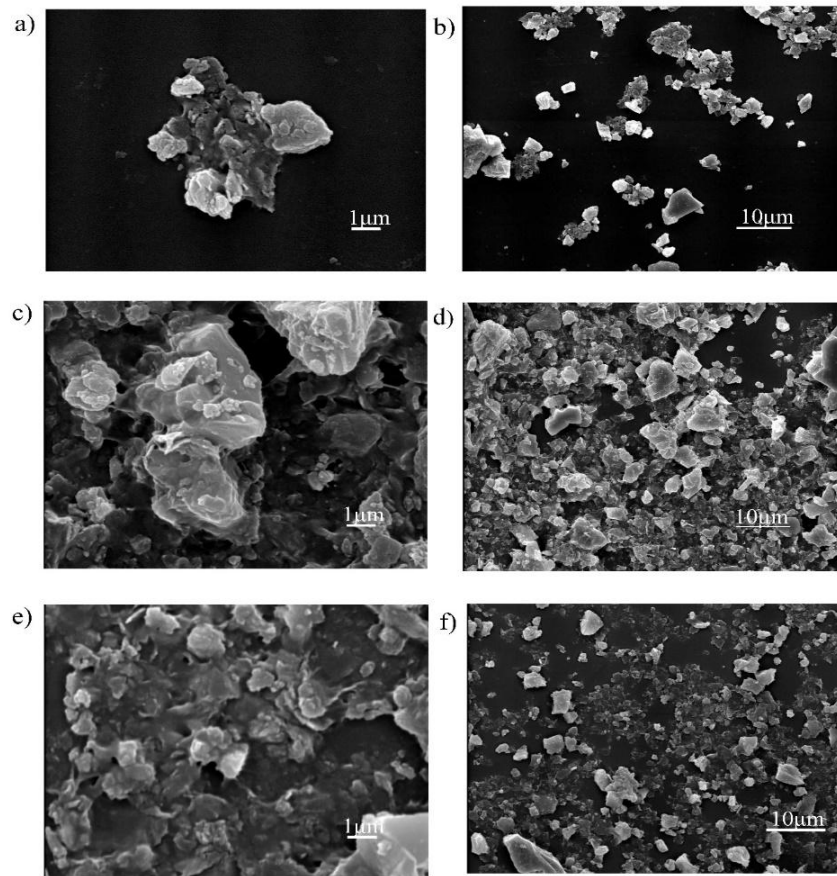
**Figura 5.** Micrografías obtenidas por microscopía óptica: a-b) Fluido 1; c-d) Fluido 6; and e-f) Fluido 10.

#### *Efecto de XGD y PAC sobre las propiedades de filtrado*

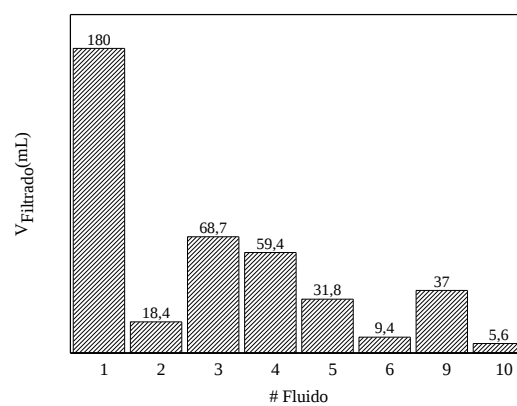
Las pruebas de filtración se llevaron a cabo de acuerdo con los estándares API (Práctica recomendada 13B-1, 2003). Se utilizó un filtro prensa OFITE con CO<sub>2</sub> como gas de presurización a 100 psi y papel de filtro Whatman No. 50. Las lecturas del volumen filtrado se realizaron a 5, 7.5, 10, 15, 20, 25 y 30 min a temperatura ambiente. Se consideró la primera lectura para determinar el filtrado instantáneo.

Los resultados de filtración se presentan en las Figuras 7 y 8 e indican un notable efecto de los polímeros PAC y XGD que actúan de manera complementaria. Por un lado la XGD aumenta la viscosidad de filtrado y por otro lado la PAC sella el revoque o torta de filtrado.

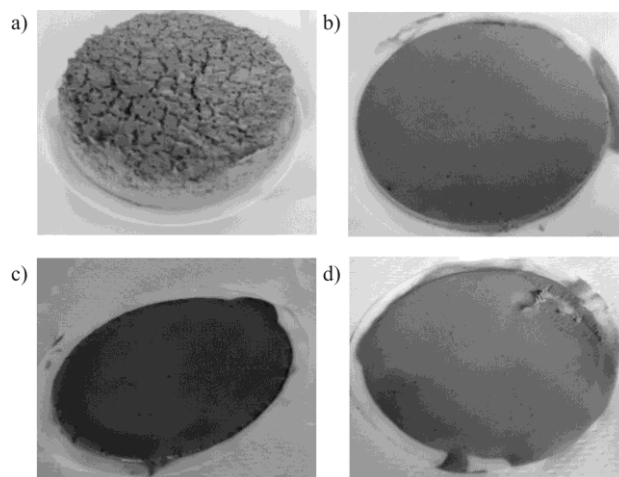
Se observa que se requieren mayores concentraciones de los polímeros para reducir el volumen de filtrado a los valores adecuados (menores de 10 mL) mientras que el espesor de los revoques en general es menor a 6mm tal como lo requerido.



**Figura 6.** Micrografías obtenidas por SEM: a-b) Fluido 1; c-d) Fluido 6; e-f) Fluido 10.



**Figura 7.** Volumen filtrado (mL) a 1800 s.



**Figura 8.** Tortas de filtrado (frescas) para los fluidos: a) Fluido 1, b) Fluido 2, c) Fluido 10; y d) Fluido 6.

### **C) Evaluación del reemplazo de XGD por nanocelulosa fibrilar (CNF) proveniente de pulpa de eucaliptus.**

Se estudió el efecto de la composición de XGD y de dos tipos de CNFs (CNF1, CNF2 diferenciadas por el contenido de lignina) sobre las propiedades reológicas y de filtrado. A efectos de estudiar posibles reemplazos de XGD por CNF se consideró el empleo de dos tipos de nanocelulosa, CNF1, fibrillas totalmente blanqueadas (0% Lignina) y CNF2, fibrillas con un 5.60% de lignina. Se evaluaron sistemas simples basados en suspensiones de BT/CNF/PAC/H<sub>2</sub>O, como así también lodos usados en shale Argentino. Se prepararon fluidos del tipo BT/CNF1/PAC/H<sub>2</sub>O, BT/CNF2/PAC/H<sub>2</sub>O y BT/XGD/PAC/H<sub>2</sub>O, denominados como sistemas SCNF1, SCNF2, SXGD respectivamente, con diferentes composiciones indicadas en la Tabla 5.

#### **C.1) Sistemas BT/CNF/PAC/H<sub>2</sub>O**

Los WBM's se prepararon siguiendo la norma API 13B-1, 2003. Primero se adicionó agua y BT, se agitó durante 30 min, y se dejó en reposo por 16 h a temperatura ambiente. Posteriormente se adicionó el polímero (CNF1, CNF2, ó XGD) y se agitó durante 10 min. Finalmente se adicionó la PAC, se agitó por 10 min y se corrigió el pH a un pH básico.

#### *Propiedades reológicas*

Las propiedades reométricas de los fluidos se determinaron en un viscosímetro BROOKFIELD DV3T (cono/Plato) usando el cono CP-51Z, y un rango de velocidad de deformación de 3.84-960seg<sup>-1</sup>, temperatura de 25 °C y en un intervalo de medición constante de 30 seg.

Los resultados reológicos se muestran en las Figuras 9 y 10. En todos los casos se observa una mayor pseudoplasticidad, una mayor tensión umbral, y un mayor efecto viscosificante a medida que se incrementa la concentración de los distintos constituyentes, con un efecto más notable para los fluidos con CNF1 y XGD. Respecto al efecto de la composición de CNF1, CNF2, ó XGD, los resultados muestran un mayor efecto viscosificante de la XGD, [Figura 9d)-f) y 10 d)-f)]. Se puede observar además que la variación de la concentración de PAC, tiene un efecto más significativo en el sistema con XGD [Figura9 g) -i) y 10g) -i)]. Los resultados encontrados están asociados a las mayores interacciones (electrostáticas, enlaces puentes de H, y otros enlaces secundarios) en los sistemas que contienen XGD y NCF1.

La presencia de lignina (con mayor hidrofobicidad) en CNF2 impide el acoplamiento de las fibrillas con la BT y la PAC, disminuyendo las interacciones electrostáticas (Rojo et al., 2014) y generando una menor resistencia al flujo lo que genera un descenso de la viscosidad. Razón por el

cual los fluidos con CNF2 presentan menores tensiones y viscosidades.

Los resultados experimentales mostrados en la Figura 10 fueron empleados para ajustar el modelo de Sisko:

$$\eta = \eta_{\infty} + k\dot{\gamma}^{n-1} \quad (2)$$

Donde  $\eta_{\infty}$  es la viscosidad a una velocidad de deformación infinita,  $k$  es el índice de consistencia a bajas velocidades de deformación, y  $n$  es el índice de comportamiento de flujo.

Se encontró que todos los fluidos siguen el modelo de Sisko para las condiciones estudiadas. A partir de los datos experimentales obtenidos, los parámetros reológicos del modelo se ajustaron utilizando una rutina de minimización de errores. Los parámetros, el coeficiente de correlación ( $R^2$ ), error experimental se presentan en la Tabla 7. En la Figura 10, se comparan los resultados experimentales y los simulados observándose un buen ajuste para la viscosidad teórica y experimental. Con el parámetro  $n$  se apreció la tendencia no newtoniana de los fluidos que disminuye con el incremento de la concentración de BT y los polímeros utilizados, generando en los WBM's un comportamiento más pseudoplástico. Como era de esperarse el mejor índice de consistencia ( $k$ ), se presenta en el sistema que contenía XGD seguido del que contenía CNF1.

### Propiedades de filtración

La prueba de filtración API fue realizada siguiendo el mismo procedimiento descrito en A). La velocidad de filtración en la torta ya formada, se efectuó utilizando el método descrito en Li et al., (2015). Primero se formó la torta con el procedimiento de la norma API. Luego, se añadieron 100 ml de agua destilada sobre la torta en la celda del filtro prensa, un flujo de agua destilada atravesó la torta a 100 psi de presión y se colectó el volumen filtrado cada 7,5, 10, 15, 20, 25 y 30 min. Finalmente, la torta se retiró, se secó a temperatura ambiente y se midió su espesor. La velocidad de filtración se obtuvo a partir de la pendiente de la línea recta ajustada en la curva de volumen de filtrado vs tiempo.

La permeabilidad de la torta de filtrado fue obtenida empleando la ley de Darcy's.

$$K_c = \frac{\mu t_c dv}{\Delta P A dt} = \frac{\mu t_c q}{\Delta P A} \quad (3)$$

Donde  $\mu$  es la viscosidad del filtrado a 25 °C (1.00 cP),  $t_c$  es el espesor de la torta de filtrado (cm),  $\Delta P$  es la diferencia de presión (6.80 atm),  $A$  es el área de la sección transversal (44.16 m<sup>2</sup>) and  $q$  es la velocidad de filtrado (cm<sup>3</sup>/s).

Los resultados de filtración para los fluidos de la Tabla 5 se presentan en las Figuras 11 y 12. Los resultados mostraron que el sistema con menor volumen de filtrado es SCNF2. Como era de esperarse la pérdida de fluido decrece al aumentar la concentración de BT y PAC, mientras que es poco afectado por la variación de la composición de CNF1, CNF2, ó XGD revelando las características del agente de filtrado (PAC). Nótese que las tortas de filtrado correspondientes al sistema BT/CNF2/PAC son más compactas y densas que las obtenidos con los demás sistemas (ver Figuras 13 y 14).

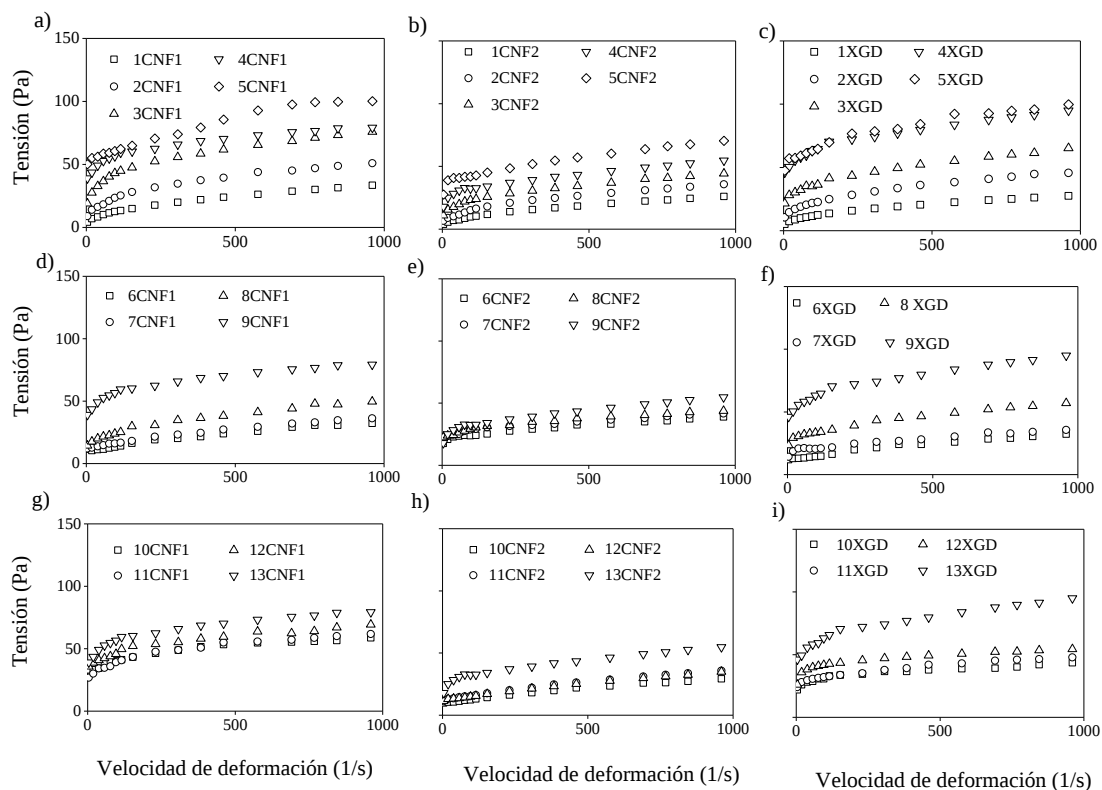
En la Tabla 8 se presentan los resultados de la permeabilidad, el espesor y la velocidad de filtración. Un aumento en la concentración de BT, CNF1, CNF2, XGD y PAC produce un aumento del espesor y una disminución en la velocidad de filtración y en la permeabilidad. Los valores de permeabilidad en los sistemas SXGD, y SNF2 son algo menores a los encontrados en el sistema SCNF1.

**Tabla 5.** Composiciones de BT, CNF1, CNF2, XGD y PAC para WBM.

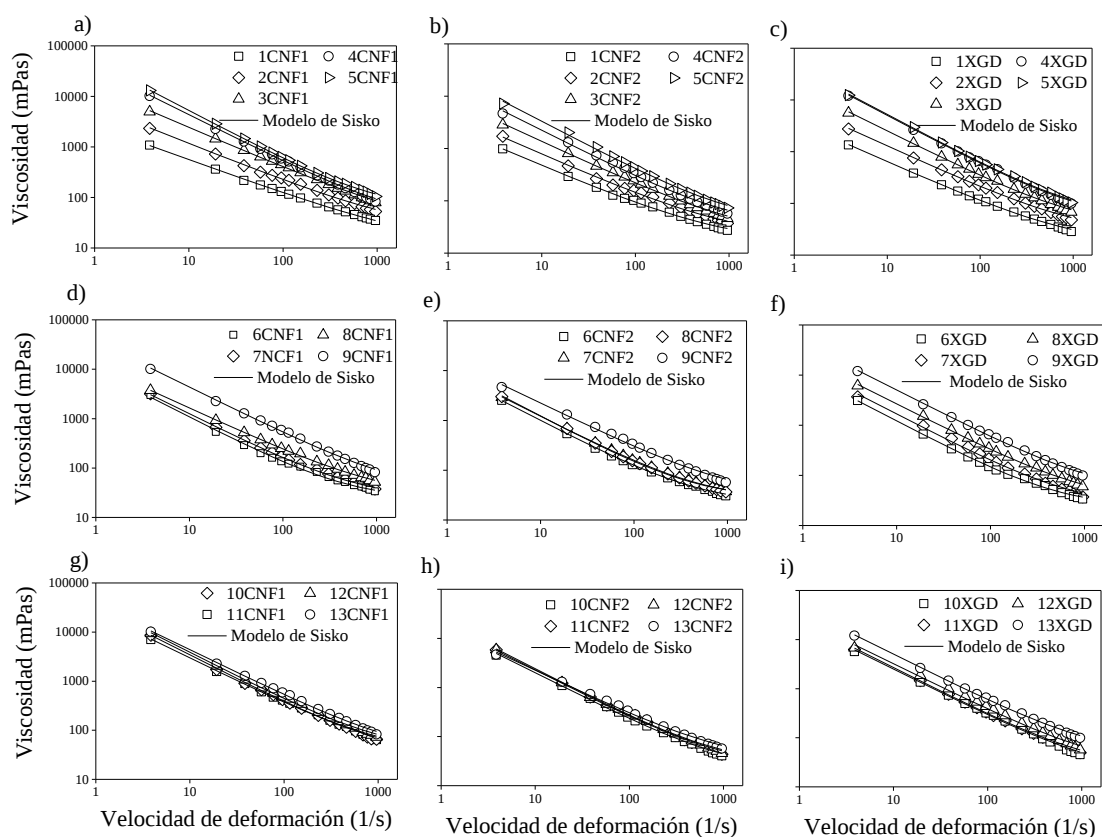
| <b>Sistema SCNF1( BT/CNF1/PAC/H<sub>2</sub>O)</b> |         |           |          | <b>Sistema SCNF2( BT/CNF2/PAC/H<sub>2</sub>O)</b> |         |           |          | <b>Sistema SXGD( BT/XGD/PAC/H<sub>2</sub>O)</b> |         |          |          |
|---------------------------------------------------|---------|-----------|----------|---------------------------------------------------|---------|-----------|----------|-------------------------------------------------|---------|----------|----------|
| <b>Fluido</b>                                     | BT(%wt) | CNF1(%wt) | PAC(%wt) | <b>Fluido</b>                                     | BT(%wt) | CNF2(%wt) | PAC(%wt) | <b>Fluido</b>                                   | BT(%wt) | XGD(%wt) | PAC(%wt) |
| <b>1CNF1</b>                                      | 0.00    | 0.50      | 0.50     | <b>1CNF2</b>                                      | 0.00    | 0.50      | 0.50     | <b>1XGD</b>                                     | 0.00    | 0.50     | 0.50     |
| <b>2CNF1</b>                                      | 1.00    | 0.50      | 0.50     | <b>2CNF2</b>                                      | 1.00    | 0.50      | 0.50     | <b>2XGD</b>                                     | 1.00    | 0.50     | 0.50     |
| <b>3CNF1</b>                                      | 3.00    | 0.50      | 0.50     | <b>3CNF2</b>                                      | 3.00    | 0.50      | 0.50     | <b>3XGD</b>                                     | 3.00    | 0.50     | 0.50     |
| <b>4CNF1</b>                                      | 4.50    | 0.50      | 0.50     | <b>4CNF2</b>                                      | 4.50    | 0.50      | 0.50     | <b>4XGD</b>                                     | 4.50    | 0.50     | 0.50     |
| <b>5CNF1</b>                                      | 6.00    | 0.50      | 0.50     | <b>5CNF2</b>                                      | 6.00    | 0.50      | 0.50     | <b>5XGD</b>                                     | 6.00    | 0.50     | 0.50     |
| <b>6CNF1</b>                                      | 4.50    | 0.00      | 0.50     | <b>6CNF2</b>                                      | 4.50    | 0.00      | 0.50     | <b>6XGD</b>                                     | 4.50    | 0.00     | 0.50     |
| <b>7CNF1</b>                                      | 4.50    | 0.10      | 0.50     | <b>7CNF2</b>                                      | 4.50    | 0.10      | 0.50     | <b>7XGD</b>                                     | 4.50    | 0.10     | 0.50     |
| <b>8CNF1</b>                                      | 4.50    | 0.25      | 0.50     | <b>8CNF2</b>                                      | 4.50    | 0.25      | 0.50     | <b>8XGD</b>                                     | 4.50    | 0.25     | 0.50     |
| <b>9CNF1</b>                                      | 4.50    | 0.50      | 0.00     | <b>9CNF2</b>                                      | 4.50    | 0.50      | 0.00     | <b>9XGD</b>                                     | 4.50    | 0.50     | 0.00     |
| <b>10CNF1</b>                                     | 4.50    | 0.50      | 0.10     | <b>10CNF2</b>                                     | 4.50    | 0.50      | 0.10     | <b>10XGD</b>                                    | 4.50    | 0.50     | 0.10     |
| <b>11CNF1</b>                                     | 4.50    | 0.50      | 0.25     | <b>11CNF2</b>                                     | 4.50    | 0.50      | 0.25     | <b>11XGD</b>                                    | 4.50    | 0.50     | 0.25     |

**Tabla 6.** Composiciones de CNF2 y PAC de WBM para shale Argentina

| <b>Fluido</b> | <b>C<sub>PAC</sub> (g/L)</b> | <b>C<sub>CNF2</sub> (g/L)</b> |
|---------------|------------------------------|-------------------------------|
| A             | 8.00                         | 1.5                           |
| B             | 8.00                         | 3.0                           |
| C             | 8.00                         | 4.5                           |



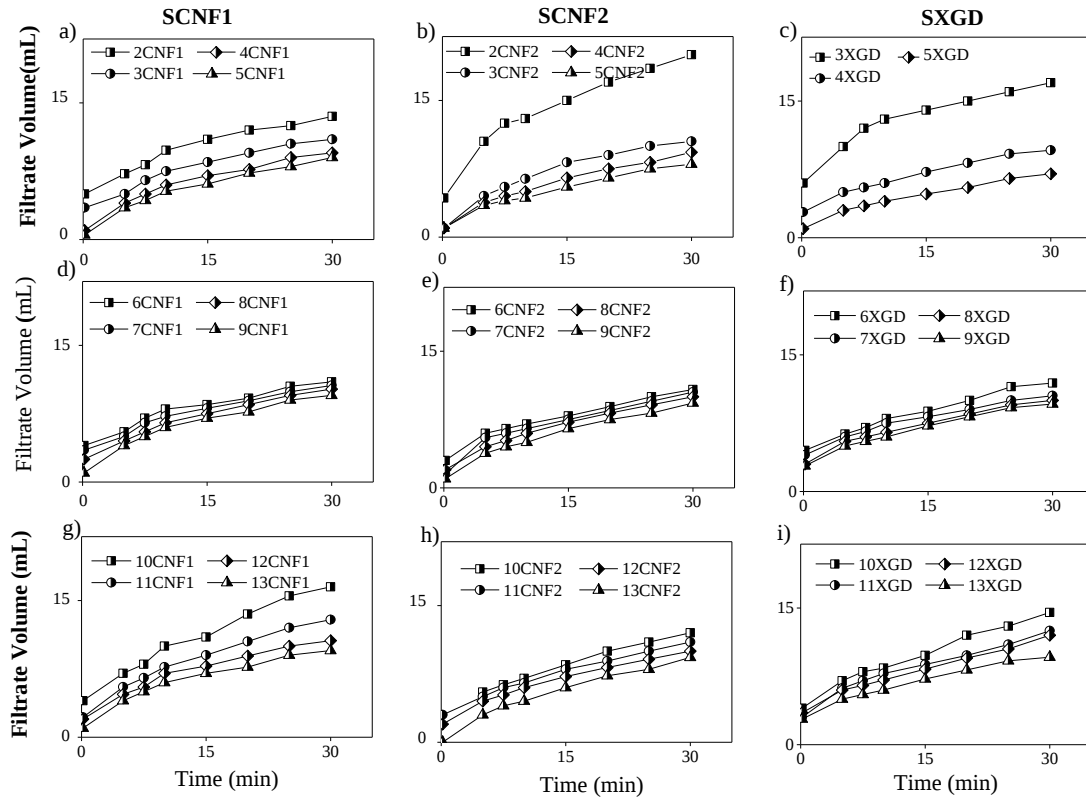
**Figura 9.** Resultados reométricos. Efecto de la concentración: a, b, c) BT; d, e, f) CNF1, CNF2 ó XGD; g, h, i) PAC.



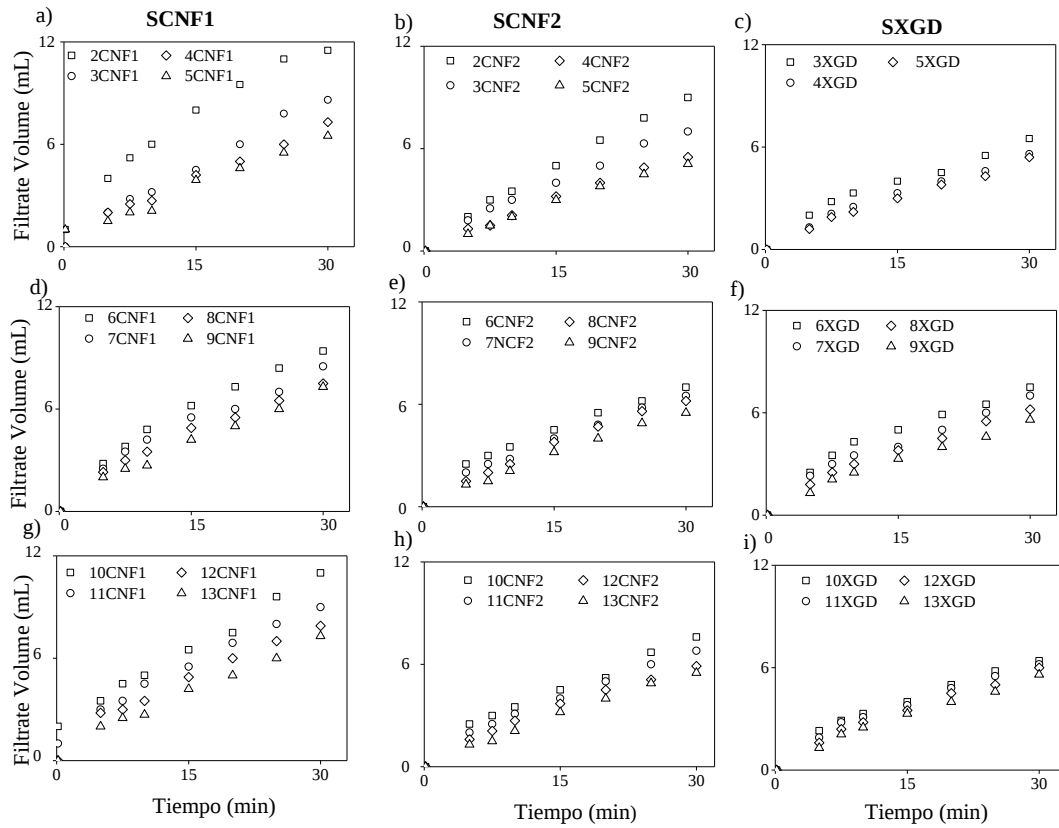
**Figura 10.** Curvas de viscosidad-velocidad de deformación. Efecto de la concentración: a, b, c) BT; d, e, f) CNF1, CNF2 ó XGD; g, h, i) PAC. Las curvas simuladas se presentan en líneas sólidas.

| Sistema | Fluido | $\eta_{\infty}$ (mPas) | $k$ (mPas) | n    | RSMD  | R <sup>2</sup> |
|---------|--------|------------------------|------------|------|-------|----------------|
| SCNF1   | 1CNF1  | 10.06                  | 2623.19    | 0.32 | 0.05  | 0.99           |
|         | 2CNF1  | 19.49                  | 6457.76    | 0.25 | 0.24  | 0.99           |
|         | 3CNF1  | 23.40                  | 15297.56   | 0.20 | 0.32  | 0.96           |
|         | 4CNF1  | 41.07                  | 38239.04   | 0.05 | 0.59  | 0.99           |
|         | 5CNF1  | 57.10                  | 49545.11   | 0.02 | 0.17  | 0.99           |
|         | 6CNF1  | 23.14                  | 9993.86    | 0.13 | 0.42  | 0.99           |
|         | 7CNF1  | 24.05                  | 10773.68   | 0.06 | 13.00 | 0.99           |
|         | 8CNF1  | 26.07                  | 11929.15   | 0.03 | 0.22  | 0.99           |
|         | 9CNF1  | 31.88                  | 31886.00   | 0.06 | 0.48  | 1.00           |
|         | 10CNF1 | 35.52                  | 25241.33   | 0.04 | 0.65  | 0.99           |
|         | 11CNF1 | 39.32                  | 35943.39   | 0.03 | 0.80  | 0.99           |
| SCNF2   | 1CNF2  | 15.60                  | 2707.22    | 0.23 | 0.21  | 0.99           |
|         | 2CNF2  | 20.09                  | 4722.93    | 0.21 | 0.34  | 0.99           |
|         | 3CNF2  | 20.63                  | 9124.88    | 0.17 | 0.46  | 0.99           |
|         | 4CNF2  | 30.48                  | 17606.94   | 0.10 | 0.97  | 0.99           |
|         | 5CNF2  | 35.80                  | 28280.87   | 0.06 | 0.49  | 0.99           |
|         | 6CNF2  | 21.63                  | 9140.99    | 0.03 | 0.19  | 0.99           |
|         | 7CNF2  | 25.19                  | 10596.87   | 0.05 | 0.17  | 0.99           |
|         | 8CNF2  | 27.29                  | 11626.71   | 0.01 | 0.20  | 0.99           |
|         | 9CNF2  | 20.66                  | 17904.41   | 0.04 | 0.50  | 0.99           |
|         | 10CNF2 | 24.96                  | 21021.18   | 0.03 | 0.12  | 0.99           |
|         | 11CNF2 | 27.71                  | 22687.75   | 0.02 | 0.75  | 0.99           |
| SXGD    | 1XGD   | 15.17                  | 3974.62    | 0.20 | 0.24  | 0.99           |
|         | 2XGD   | 23.45                  | 8461.66    | 0.18 | 0.28  | 0.99           |
|         | 3XGD   | 33.67                  | 19636.99   | 0.10 | 0.45  | 0.99           |
|         | 4XGD   | 46.72                  | 44667.65   | 0.05 | 0.54  | 0.99           |
|         | 5XGD   | 51.09                  | 47082.81   | 0.04 | 0.45  | 0.98           |
|         | 6XGD   | 23.18                  | 11390.52   | 0.02 | 0.24  | 0.99           |
|         | 7XGD   | 24.66                  | 15248.65   | 0.03 | 0.96  | 0.99           |
|         | 8XGD   | 30.74                  | 23103.56   | 0.06 | 0.40  | 0.99           |
|         | 9XGD   | 18.65                  | 22033.76   | 0.05 | 0.79  | 0.99           |
|         | 10XGD  | 23.82                  | 24402.48   | 0.04 | 0.45  | 0.99           |
|         | 11XGD  | 25.44                  | 27548.85   | 0.06 | 1.03  | 0.94           |

**Tabla 7.** Parámetros del modelo reológico de Sisko para los sistemas SCNF1, SCNF2, SXGD.



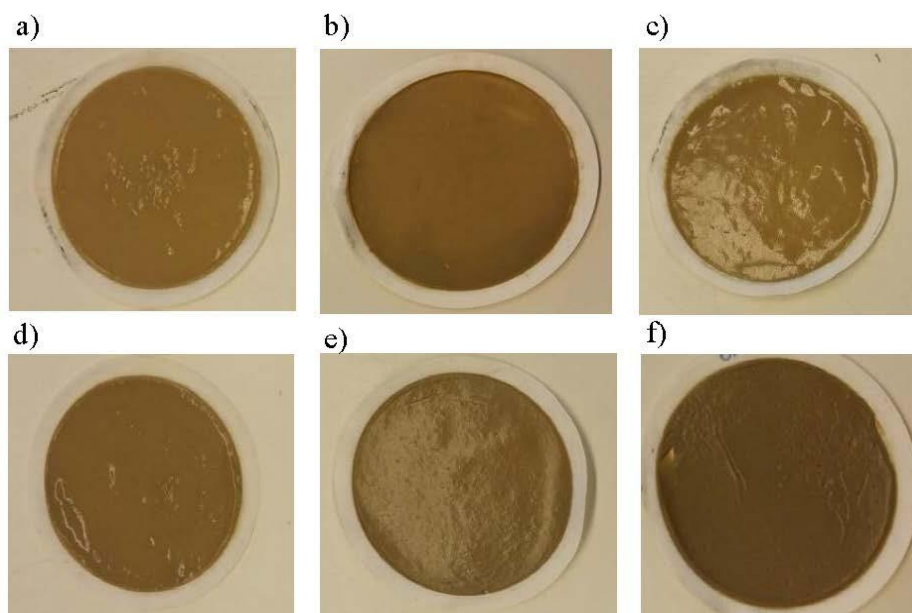
**Figura 11.** Curvas volumen filtrado API-tiempo para los sistemas: a,d,g)SCNF1; b,e,h)SCNF2; y c,f,i) SXGD.



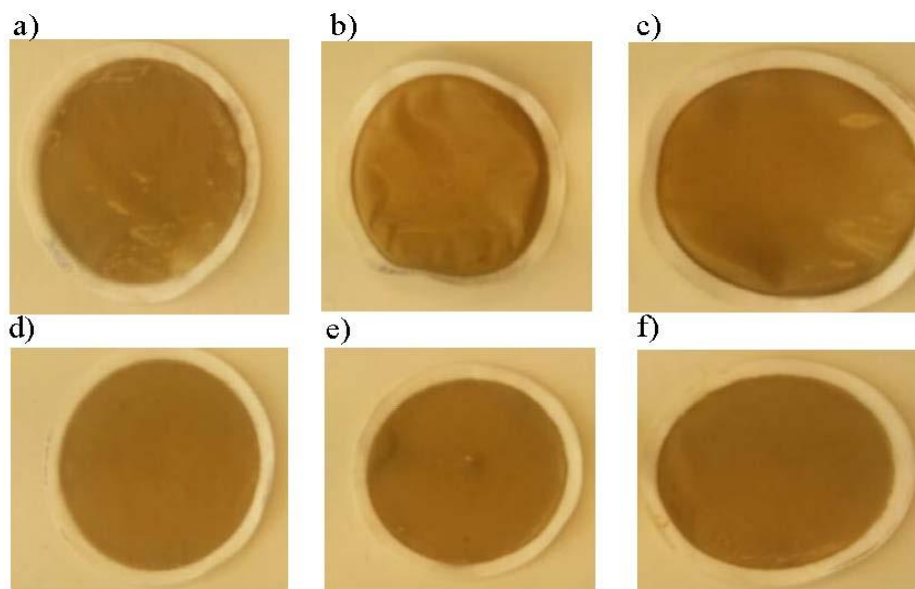
**Figura 12.** Curvas volumen filtrado-time para los sistemas: a,d,g)SCNF1; b,e,h)SCNF2; y c,f,i) SXGD

De acuerdo con las determinaciones experimentales, el mejor sistema desde el punto de vista de sus propiedades de filtrado (volumen de filtrado, espesor, velocidad de filtrado y permeabilidad) es el SCNF2 seguido del sistema SXGD.

Estos resultados se deben al efecto cementante de las nanopartículas de lignina que reduce la porosidad en la torta de filtrado y por ende la permeabilidad, junto con las interacciones con la BT y la PAC. La superficie lisa y compacta de la torta en presencia de lignina, puede atribuirse a su carácter más hidrofóbico (Figura 13).



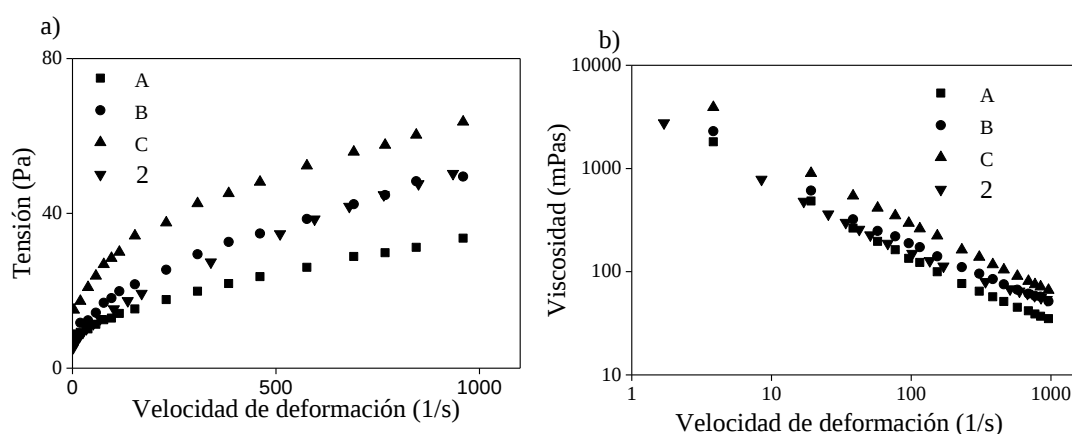
**Figura 13.** Imágenes digitales de las tortas de filtrado frescas para el sistema BT/CNF2/PAC/H<sub>2</sub>O: a) 2CNF2, b) 3CNF2, c) 5CNF2, d) 6CNF2, e) 9CNF2, f) 10CNF2.



**Figura 14.** Imágenes digitales de las tortas de filtrado frescas para el sistema BT/XGD/PAC/H<sub>2</sub>O a) 2XGD, b) 3XGD, c) 5XGD, d) 6XGD, e) 9XGD, f) 10XGD.

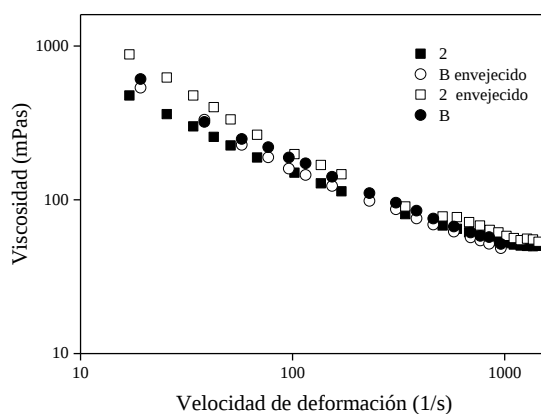
## C.2) WBMs para shale Argentina.

En base a los resultados obtenidos sobre las propiedades reológicas y de filtrado, se seleccionó la CNF2 para estudiar su empleo en reemplazo de XGD en un WBM específico para shale Argentina. A tales efectos se prepararon 3 fluidos siguiendo el procedimiento descrito en A), mostrados en la Tabla 6, en los cuales se modificó la composición de CNF2. Nótese que el Fluido A corresponde al lodo base (Fluido 2, Tabla 2) conteniendo NCF2 en lugar de XGD. Los resultados reológicos se presentan en la Figura 15, observándose que duplicando la concentración del fluido que contiene CNF2 (Fluido A) se obtienen viscosidades similares al lodo base que contiene XGD.



**Figura 15.** Resultados reológicos. Efecto de la composición de CNF2.

El ensayo dinámico envejecimiento fue aplicado al Fluido B siguiendo el mismo procedimiento en A). En la Figura 16 se presentan los resultados. El fluido con CNF2 (Fluido B) exhibió menor variación en la viscosidad después de su envejecimiento comparado con el fluido con XGD (Fluido 2), revelando una mayor estabilidad térmica.



**Figura 16.** Resultados reométricos. Comparación de los fluidos 2 y B sin envejecer y envejecidos, la curva con símbolos vacíos representan los fluidos envejecidos respectivamente.

Finalmente, se observaron los cambios estructurales y la morfología de los WBM por SEM. En la Figura 17 se presenta el efecto de la composición de CNF2 sobre la estructura del WBM para shale Argentina. A medida que aumenta la concentración de CNF2 se puede observar una mejor formación del film y aglomeración de partículas.

## Conclusiones

Se preparó un WBM con características reológicas similares al OBM utilizado en formaciones Shale de Argentina.

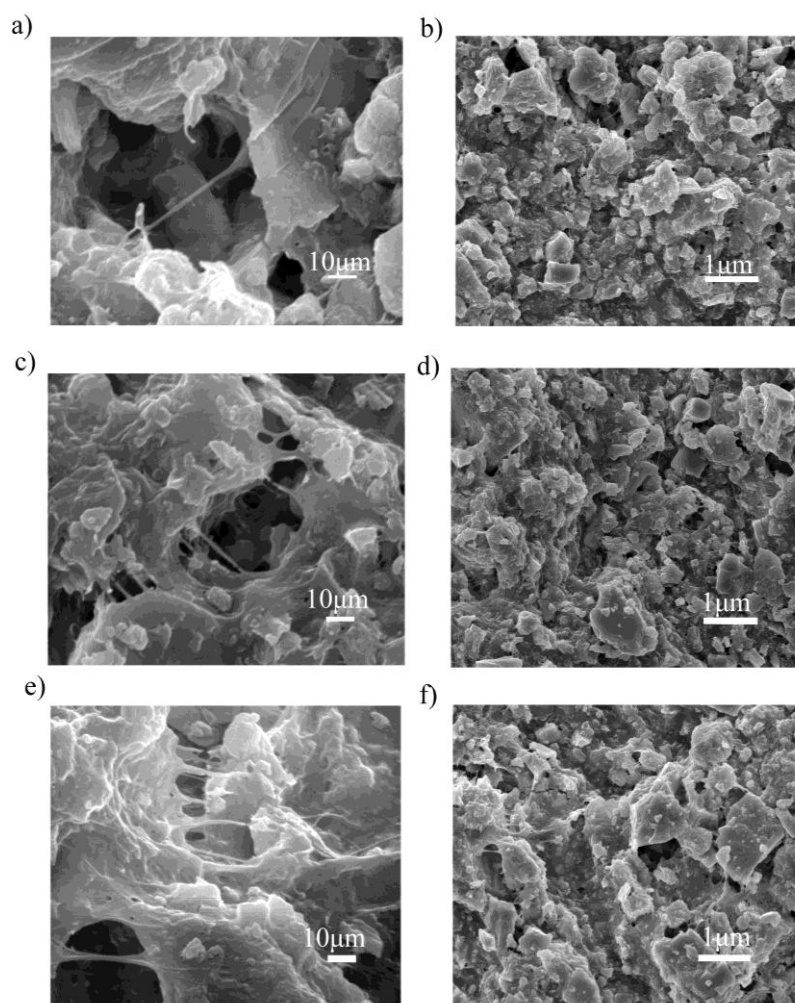
Los fluidos basados en XGD y PAC exhibieron un comportamiento pseudoplástico con un notable efecto en la concentración de los polímeros. Se encontraron concentraciones de XGD y PAC apropiadas para el rango de velocidad de deformación de interés tecnológico. Los resultados experimentales obtenidos permitieron encontrar una composición óptima en un WBM que asegura propiedades reológicas similares a los OBMs empleados en shale argentino (CXGD= 3.0 g/L y CPAC= 8.0 g/L). Se observó un mayor efecto viscosificante de los polímeros asociado a la aglomeración de partículas, más notable para la XGD. Además, la PAC resultó ser un buen agente de control de filtrado. Los modelos reológicos de Carreau y de Sisko permitieron un muy buen ajuste de los datos experimentales.

Para el estudio del reemplazo de XGD por CNF, los fluidos exhibieron parámetros reológicos y propiedades de filtrado similares a los fluidos conteniendo XGD. Se encontró que duplicando la concentración de CNF2=3.0 g/L, en el fluido para shale Argentina, se presentan similares propiedades reológicas al lodo base. La NCF1 exhibió características más viscosificantes en un WBMs, y la CNF2 mejoró las propiedades del filtrado.

El proceso de obtención de NCF2 presenta un gasto energético menor que el de NCF1, ya que obtener nanofibrillas totalmente blanqueadas, requiere de etapas adicionales. Por tal motivo la CNF2 sería un aditivo económicamente más viable en un WBM.

| Sistema | Fluido | T <sub>c</sub> (cm) | q x 10 <sup>-3</sup> (cm <sup>3</sup> /s) | Kc x10 <sup>-3</sup> (mD) |
|---------|--------|---------------------|-------------------------------------------|---------------------------|
| SCNF1   | 2CNF1  | 0.08                | 5.77                                      | 1.54                      |
|         | 3CNF1  | 0.11                | 4.75                                      | 1.74                      |
|         | 4CNF1  | 0.12                | 3.79                                      | 1.51                      |
|         | 5CNF1  | 0.13                | 3.25                                      | 1.40                      |
|         | 6CNF1  | 0.08                | 4.93                                      | 1.31                      |
|         | 7CNF1  | 0.09                | 4.24                                      | 1.27                      |
|         | 8CNF1  | 0.10                | 3.86                                      | 1.28                      |
|         | 9CNF1  | 0.08                | 4.94                                      | 1.31                      |
|         | 10CNF1 | 0.09                | 4.34                                      | 1.30                      |
|         | 11CNF1 | 0.11                | 4.09                                      | 1.50                      |
| SCNF2   | 2CNF2  | 0.09                | 4.91                                      | 1.47                      |
|         | 3CNF2  | 0.11                | 3.77                                      | 1.40                      |
|         | 4CNF2  | 0.13                | 3.08                                      | 1.33                      |
|         | 5CNF2  | 0.14                | 2.87                                      | 1.29                      |
|         | 6CNF2  | 0.09                | 3.56                                      | 1.07                      |
|         | 7CNF2  | 0.10                | 3.42                                      | 1.14                      |
|         | 8CNF2  | 0.11                | 3.33                                      | 1.22                      |
|         | 9CNF2  | 0.09                | 3.86                                      | 1.15                      |
|         | 10CNF2 | 0.10                | 3.58                                      | 1.19                      |
|         | 11CNF2 | 0.11                | 3.14                                      | 1.15                      |
| SXGD    | 3XGD   | 0.09                | 3.22                                      | 0.96                      |
|         | 4XGD   | 0.11                | 2.92                                      | 1.07                      |
|         | 5XGD   | 0.12                | 2.83                                      | 1.13                      |
|         | 6XGD   | 0.09                | 3.73                                      | 1.05                      |
|         | 7XGD   | 0.11                | 3.48                                      | 1.21                      |
|         | 8XGD   | 0.12                | 3.22                                      | 1.23                      |
|         | 9XGD   | 0.09                | 3.25                                      | 0.91                      |
|         | 10XGD  | 0.09                | 3.18                                      | 0.95                      |
|         | 11XGD  | 0.11                | 3.09                                      | 1.08                      |

**Tabla 8.** Propiedades de la torta de filtrado.



**Figura 17.** Micrografías obtenidas por SEM. Efecto de la composición de CNF2. a,b) Fluido A; c,d) Fluido B; e,f) Fluido C.

### Bibliografía

1. Baker Hughes INTEQ, marzo1998. Fluid Facts, Engineering Handbook, Houston, USA.
2. Caenn, R., Chillingar, G. V, 1996. PETROLEUM Drilling fluids: State of the art.
3. Carvalho, R. De, Layne, E., Vidal, F., Rodrigues, M., 2015.Design of experiments to evaluate clay swelling inhibition by different combinations of organic compounds and inorganic salts for application in water base drilling fluids. Appl. Clay Sci. 106, 124-130.
4. Darley, H.; Gray, G. (1988). Composition and properties of drilling and completion fluids. Fifth edition, Betterworth-Heinemann publications.
5. Doonechaly, N, Tahmasbi K., Davani E. 2009. Development of high-Performance water-based mud formulation based on amine derivatives. SPE 121228. Texas A&M University.
6. Ezell, R. G., Ezzat A. M.; Horton D., Partain E. 2010. State of art Polymers fulfill the need for high temperature clay free drill in and completion fluids. Halliburton and E. Partain, The DOW Chemical Company., AADE-10DF-HO-01.

7. Fakoya, M., Shah S.N, Rheological properties of surfactant-based and polymeric nano-fluids. SPE 163921. The university of Oklahoma, 2013.
8. Hamed S. B., Belhadri M., 2009. Rheological properties of biopolymers drilling fluids. J. Pet. Sci. Eng. 67, 84-90.
9. Hanyi Z.; Zhengsong Q.; Weian H.; et al.; 2013. Successful application of unique polyamine high performance WBM in Bohai Bay shale Formations. IPTC 16721. University of Petroleum, East China.
10. Instituto Americano del petróleo, 2001. Manual de fluidos de perforación, procedimiento estándar para las pruebas de fluidos de perforación, Dallas texas.
11. Iscan, A.G., Kok, M.V., 2007. Effects of polymers and CMC concentration on rheological and fluid loss parameters of water-based drilling fluids. J. Energy Source, Part A: Recover. Util. Environ. Eff. 29, 939-949
12. Jang, H., Zhang K., Chon B.H., Choi H.J., 2015. Enhanced oil recovery performance and viscosity characteristics of polysaccharide xanthan gum solution. J. Ind. Eng. Chem. 21, 741-745.
13. 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.
14. Khodja, M., Canselier, J.P., Cohaut, N., Bergaya, F., 2010. Drilling fluid technology : Performances and environmental considerations.
15. Mahto, V., Sharma V.P, 2004. Rheological study of a water based oil well drilling fluid. J. Pet. Sci. Eng. 45, 123-128.
16. Olatunde A. O., et al., 2011. Improvement of rheological properties of drilling fluids using locally based materials. Pet. Coal. 54, 65-72.
17. Patel, A., Stamatakis, E., Young, S., Friedheim J., 2007. Advances in inhibitive water-based drilling fluids can they replace oil-based muds?. SPE paper 106476, International symposium on oilfield chemistry held in Houston, Texas, U.S.A., 28 February-2 March.
18. 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, 1853-1866. doi:10.1039/C4GC02398F
19. Shah, S.N., Ph, D., Shanker, N.H., Ogugbue, C.C., 2010. Future challenges of drilling fluids and their rheological measurements. Am. Assoc. Drill. Eng. 10, 1-16.
20. Vipulanandan, C., Mohammed, A.S., 2014. Hyperbolic rheological model with shear stress limit for acrylamide polymer modified bentonite drilling muds. J. Pet. Sci. Eng. 122, 38-47
21. Wan, T., Yao, J., Zishun, S., Li, W., Juan, W., 2011. Solution and drilling fluid properties of water soluble AM-AA-SSS copolymers by inverse microemulsion. J. Pet. Sci. Eng. 78, 334-337.
22. Young S., Friedheim J. 2013. Environmentally friendly drilling fluids for unconventional shale. M-I Swaco Company. OMC-2013-102.

23. Ziaee, H., Arabloo, M., Ghazanfari, M.H., Rashtchian, D., 2015. Herschel-Bulkley rheological parameters of lightweight colloidal gas aphron (CGA) based fluids. Chem. Eng. Res. Des. 93, 21-29.
24. Zhong, H., Qiu, Z., Huang, W., Cao, J., 2011. Shale inhibitive properties of polyether diamine in water-based drilling fluid. J. Pet. Sci. Eng. 78, 510-515.
25. Zhong, H., Qiu, Z., Huang, W., Cao, J., 2012. Poly(oxypropylene)-amidoamine modified bentonite as potential shale inhibitor in water-based drilling fluids. Appl. Clay Sci. 67-68, 36-

## **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).  
Grupo de Polímeros y Reactores de Polimerización, INTEC-CONICET, Santa Fe-Argentina.

### **MARIA 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 .School of Forestry and Wildlife Sciences, Forest Products Development Center. Auburn University, 602 Duncan Drive, Auburn. Alabama, 36849-5418, USA

### **ELEONORA ERDMAN**

Doctora en Ciencia de Materiales. Universidad Nacional de Mar Del Plata.  
Directora departamento de Petróleos del Instituto tecnológico de Buenos Aires (ITBA)- Buenos Aires-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.

### **MARIA 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**

Ingeniera Química, Universidad Nacional de Colombia, Medellín-Colombia.  
Estudiante de doctorado en ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral. Santa Fe-Argentina. Becario CONICET.  
Grupo de Polímeros y Reactores de Polimerización, INTEC-CONICET, Santa Fe-Argentina.