

EVALUACIÓN DE LA NANOCELULOSA BACTERIANA COMO NUEVO ADITIVO POLIMÉRICO EN FLUIDOS DE PERFORACIÓN EN BASE AGUA

Dell Elce, Sebastián

Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química INTEC-CONICET-UNL

Director/a: Estenoz, Diana

Codirector/a: Taverna, Maria Eugenia

Área: Ingeniería

Palabras claves: Fluidos de perforación, Nanocelulosa bacteriana, Viscosidad.

INTRODUCCIÓN

Los fluidos de perforación son comúnmente empleados en las operaciones de explotación de petróleo y gas natural. De acuerdo a su fase continua, se clasifican en dos grupos: fluidos de base aceite (OBMs) y fluidos de base acuosa (WBMs). Mientras que los OBMs se utilizan cuando se requiere buena inhibición y estabilidad, existe un creciente interés en el empleo de los WBMs debido a sus beneficios económicos y ambientales.

Para obtener las propiedades necesarias en los WBMs se formulan utilizando diversos aditivos, ente ellos, polímeros a escala nanométrica. Dentro de las nanopartículas poliméricas, ha ganado cierto interés el empleo de nanocelulosas (NCs) debido a su naturaleza renovable, alta relación superficie/volumen, elevada resistencia y rigidez, entre otras (Villada et al., 2021). Existen diversos tipos de NCs de acuerdo a su fuente y tipo de obtención. Las nanocelulosa bacteriana (NCB) que se obtienen por fermentación bacteriana y poseen elevada pureza se presentan como un posible candidato para ser evaluado en la formulación de WBMs. En la presente investigación se evalúa la NCB como aditivo para los WBMs. Adicionalmente, se lleva a cabo una comparación de la performance de los fluidos conteniendo NCB con fluidos que contienen goma xantana (XGD).

OBJETIVOS

Los objetivos de este de trabajo son:

- Sintetizar y caracterizar fisicoquímicamente nanocelulosa bacteriana (NCB),
- Diseñar fluidos de perforación en base agua (WBMs),
- Evaluar la performance de los WBMs en relación con sus propiedades funcionales
- Estudiar teóricamente el comportamiento reológico de los fluidos desarrollados.

Título del proyecto: Monómeros y Polímeros Funcionales Basados en Recursos Naturales Vegetales para Aplicaciones en Materiales, Energía y Agroquímicos de Bajo Impacto Ambiental.

Instrumento: CAID (Código: 50620190100093LI).

Año convocatoria: 2021.

Organismo financiador: UNL.

Directora: Dra. Diana Estenoz.

METODOLOGÍA

Materiales

La NCB fue sintetizada por fermentación de té negro endulzado con glucosa utilizando un consorcio simbiótico de bacterias y levaduras ($28\pm 2^\circ\text{C}$, 14 días). Luego fue purificada en solución alcalina y posteriormente caracterizada.

La bentonita (BT) y la celulosa poli-aniónica (PAC) fueron provistas por Marbar S.R.L. y M-I Swaco, respectivamente. La goma xantana (XGD) fue provista por M-I Swaco.

Caracterización de la NCB

La caracterización de la NCB incluyó la determinación del contenido de sólidos totales por gravimetría, la carga superficial mediante la medición del potencial ζ , el grado de polimerización promedio viscosimétrico (DPv) por viscosimetría en una muestra liofilizada de nanocelulosa, la cristalinidad por difracción de rayos X, los grupos funcionales por espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) y las propiedades térmicas mediante análisis termogravimétrico (TGA).

La morfología de la NCB se estudió por microscopía electrónica de barrido de emisión de campo y microscopía electrónica de transmisión.

Diseño WBM

Se diseñaron 2 sistemas de WBM simples. El primero compuesto por celulosa polianiónica (PAC), bentonita sódica (BT) y nanocelulosa bacteriana (NCB). El segundo también con PAC y BT, pero la NCB fue reemplazada por goma xantana (XGD). La concentración de PAC fue constante: 0,50% m/m, mientras que el contenido de BT fue de 1,00% m/m y 4,50 % m/m para ambos sistemas. Para la concentración de NCB y XGD se trabajó con los siguientes valores: 0,00 % m/m, 0,10 % m/m, 0,25 % m/m y 0,50 % m/m.

Tabla 1. Composiciones de los WBM simples diseñados.

Fluidos	NCB/XGD (%m/m)	BT (%m/m)	PAC (%m/m)
1-NCB/1-XGD	0,00	1,00	0,50
2-NCB/2-XGD	0,10	1,00	0,50
3-NCB/3-XGD	0,25	1,00	0,50
4-NCB/4-XGD	0,50	1,00	0,50
5-NCB/5-XGD	0,00	4,50	0,50
6-NCB/6-XGD	0,10	4,50	0,50
7-NCB/7-XGD	0,25	4,50	0,50
8-NCB/8-XGD	0,50	4,50	0,50

Evaluación WBM

Las propiedades reológicas en estado estacionario se determinaron utilizando un viscosímetro Brookfield DV3TRV. Se usó la configuración como plato CP-51Z en un rango de velocidades de deformación de 3,84-960 1/s. Para cada medición se realizaron 3 réplicas con el fin de garantizar la reproducibilidad de los resultados. Con el fin de estudiar la estabilidad térmica de los fluidos se llevaron a cabo ensayos de envejecimiento. Los fluidos reposaron por 24 horas en una estufa eléctrica a 90°C . Luego se le repitieron los ensayos reométricos. Para la medición de la inhibición se

sumergieron pastillas de BT en agua, XGD al 0,1 %m/m y NCB al 0,1 %m/m. Luego se midió el espesor de las pastillas a diferentes tiempos.

La estructura de los WBM se observó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), utilizando un microscopio electrónico de barrido. Para ello, los fluidos fueron recubiertos con paladio sobre una pieza de cuarzo. Posteriormente, con el objetivo de modelar el comportamiento de los fluidos, se ajustó el modelo de Power Law a los datos obtenidos en los ensayos reométricos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La NCB empleada posee un valor de 1,40% m/m de sólidos totales. Su potencial ζ (a pH 7) es de $-9,79 \pm 1,68$ mV, indicando que la nanocelulosa exhibe carga negativa. Este valor es de importancia para el entendimiento de las propiedades reológicas de los fluidos. El grado de polimerización promedio viscosimétrico es de 8181 ± 1583 , característico para NCB. Teniendo en cuenta que una unidad monomérica de celulosa posee un peso molecular de 162,4 g/mol, la masa molar media del polímero es de aproximadamente un valor de $1,30 \times 10^6$ g/mol.

Por otro lado, se han observado los planos característicos de la celulosa por DRX indicando que la misma es de tipo I. Mediante el conocimiento de la intensidad del plano 200 y la intensidad de la zona amorfa, se ha determinado que la suspensión posee un elevado porcentaje de cristalinidad, siendo de 89,71% (Segal et al., 1959). Por espectroscopía de infrarrojo, se pudieron identificar diferentes grupos funcionales característicos de la celulosa. En particular, se ha podido observar la banda a 1061 cm^{-1} correspondiente a la vibración de estiramiento C-O-C del anillo piranosa. La suspensión posee una gran estabilidad térmica, siendo la temperatura máxima de degradación cercana a los 370°C .

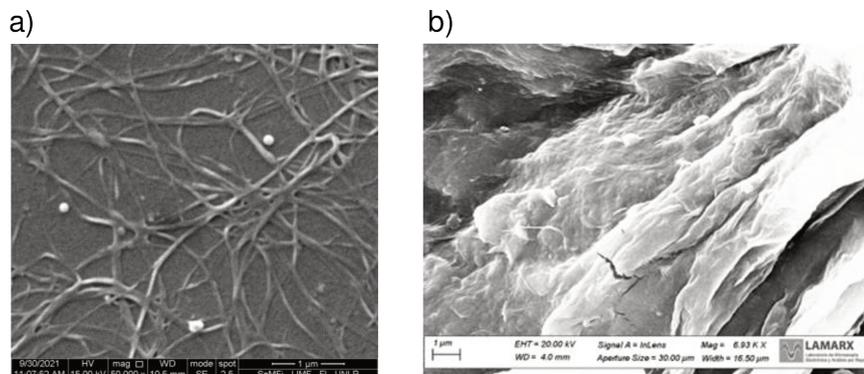


Figura 1: SEM de: a) nanocelulosa bacteriana; b) fluido simple 4-NCB.

Las micrografías de la NCB (figura 1a) revelan que las nanofibras poseen un largo mayor a $1 \mu\text{m}$ y ancho promedio de 76 nm. Finalmente, de trabajos anteriores se recogieron datos de la goma xantana y la celulosa polianiónica que resultan útiles para la presente investigación. La masa molar media de la XGD es de $1,62 \times 10^6$ g/mol, mientras que para la PAC es de $1,15 \times 10^6$ g/mol (Villada et al., 2017). El potencial Z (a pH 7) de la XGD es de $-36,10 \pm 0,90$ mV y el de la PAC de $-48,70 \pm 0,50$ mV (Villada et al., 2021).

En la figura 2 se muestran las curvas de fluidez de los fluidos 1-4. Se puede observar que a medida que aumenta la concentración de NCB y XGD, se obtienen mayores viscosidades. Comparando ambos sistemas, se obtiene un leve incremento de la viscosidad para las suspensiones que poseen NCB. Asimismo, se observan mejores propiedades reológicas para las suspensiones con mayor contenido de BT correspondientes a los sistemas 5-8 que no son presentados en este trabajo por razones de espacio.

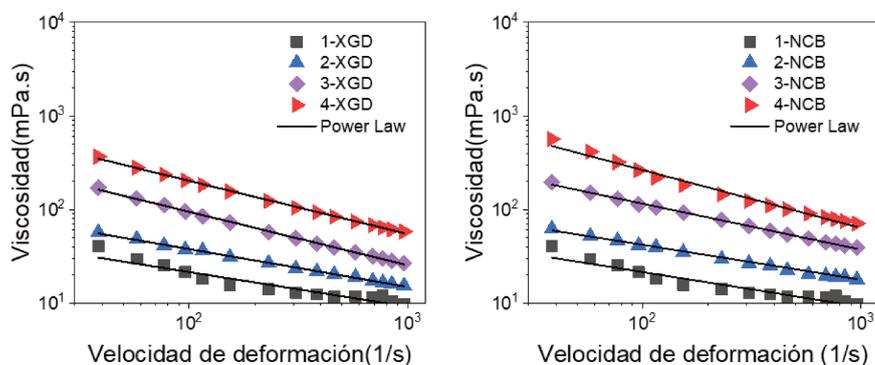


Figura 2: Comportamiento reológico para los fluidos 1, 2, 3 y 4.

Los ensayos de estabilidad térmica muestran para las suspensiones de NCB una buena estabilidad, similar a los que contienen XGD. En las experiencias de inhibición se observó que los fluidos con NCB inhiben la absorción en menor medida que los fluidos con XGD, observándose un aumento porcentual de aproximadamente 73 y 38%, respectivamente. Las micrografías de los WBMs con NCB (figura 1b) muestran la presencia de nanofibras uniendo a los gránulos de BT que explicaría una buena interacción entre BT-NCB.

Para el modelo teórico de Power Law se obtuvo un buen ajuste de los resultados experimentales. Para todos los fluidos se obtuvo un índice de comportamiento (n) menor a 1, indicando que los mismos exhiben comportamiento no newtoniano pseudoplástico. A medida que aumenta la concentración de NCB y XGD disminuye n , acentuándose el mencionado comportamiento. Lo mismo ocurre al aumentar el contenido de BT. A medida que aumenta la concentración de aditivos aumenta también el índice de consistencia (k).

CONCLUSIÓN

La alta cristalinidad y la presencia de nanofibras que unen los núcleos de BT podrían explicar las mejoras en los valores de viscosidad de los fluidos diseñados. La NCB podría entonces ser usada como reemplazo de la XGD en fluidos de perforación.

BIBLIOGRAFÍA

- Segal, L., Creely, J. J., Martin, A. E., Conrad, C. M., 1959. An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. *Textile Research Journal*, vol. 29, pp. 786-794.
- 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. *Applied Clay Science*, 149, 59-66.
- Villada, Y., Iglesias, M. C., Olivares, M. L., Casis, N., Zhu, J., Peresin, M. S., Estenoz, D., 2021. Di-carboxylic acid cellulose nanofibril (DCA-CNF) as an additive in water-based drilling fluids (WBMs) applied to shale formations. *Cellulose*, 28(1), 417-436.