



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Departamento de Química Orgánica

Síntesis y caracterización de materiales poliméricos para aplicaciones en la industria petrolera

Tesis presentada para optar al título de
Doctor de la Universidad de Buenos Aires
Área Química Orgánica

Joana Elisa Tasqué

Directora de tesis: Dra. Norma Beatriz D'Accorso

Directora Adjunta: Dra. Isabel Natalia Vega

Consejera de Estudios: Dra. Marta Maier

Lugar de trabajo: CIHIDECAR- Depto. Química Orgánica

Fecha de defensa: 31 de mayo 2021

A Juan, por su amor, compañía y paciencia.

A mis papás, Mirta y Miguel, por creer en mí.

Agradecimientos

Quiero agradecer a las Instituciones y personas que hicieron posible este trabajo de tesis:

A la Universidad de Buenos Aires, a la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, y al Departamento de Química Orgánica por brindarme la posibilidad de realizar mi trabajo de tesis Doctoral. Al Instituto CIHIDECAR y las personas que lo componen, que por medio de los subsidios nos permiten hacer el trabajo de mesada diario.

Al CONICET y a YTEC por la beca otorgada.

A la Dra. Norma D'Accorso por haberme incorporado a su laboratorio cuando aún era alumna. Por la confianza mutua, y su compromiso en todos los proyectos. Por alentarme a seguir creciendo siempre y apoyarme en todo momento tanto en lo laboral como en lo personal. Por ser mi guía en este mundo de los polímeros.

A la Dra. Isabel Vega, por apoyarme y aceptarme en YTEC como parte del equipo durante estos años. Por las oportunidades brindadas y su confianza.

A mis compañeros del laboratorio L5: Nati, Carlos, Custo, Gabi, Mario, Nico, Nancy, Romi y Mirta. Por las risas, los almuerzos, la música (cuando no tenía que pensar), los mates, las charlas, las salidas. Gracias por hacer los días más divertidos, por el apoyo cuando las reacciones no dan, por escucharme hablar sin parar.

A Pablo, por todo el apoyo, dedicación y paciencia. Por el compromiso y la buena onda siempre.

Al grupo de YTEC: Solana, Catalina, Laura, Álvaro, Simón, Irou, Darío, Ariel, Vanesa, Leticia, Diana, Diego; porque con paciencia me ayudaron a entender el mundo petrolero. Por enseñarme a usar los equipos, y hacerme sentir parte del equipo.

A Mirta, Martín y Federico por los espectros, TGA y FTIR realizados. Por la buena predisposición para hacer los ensayos siempre.

Al Laboratorio L6, por permitirme usar el liofilizador, y la buena onda para prestar insumos.

Al grupo del Dr. Martín Negri y del Dr. Oscar Varela, por la buena predisposición para prestar reactivos, etc.

A mis papás, por darme el aliento a seguir adelante y no dejar que baje los brazos. Por escucharme y contenerme siempre.

A Juan, por su apoyo incondicional, por su paciencia. Por acompañarme en este largo camino, por caminar al lado mí, por ser mi guía y sostén.

Síntesis y caracterización de materiales poliméricos para aplicaciones en la industria petrolera

El presente trabajo de tesis tiene como objetivo desarrollar nuevos materiales poliméricos con posible aplicación en diferentes áreas de la industria petrolera. En particular, nos abocamos al desarrollo, síntesis y caracterización de polímeros que respondan a los desafíos de alcanzar aspectos donde los productos convencionales pierden eficiencia. Nos centramos en tres procesos: estimulación hidráulica, con la obtención de nuevos agentes de sostén ultralivianos poliméricos; recuperación mejorada de petróleo en condiciones hostiles de temperatura y/o salinidad; como así también en procesos de control de pérdidas de circulación.

Se sintetizaron una serie de copolímeros de estireno-divinilbenceno por polimerización en suspensión, en presencia de microcarga (negro de humo) y nanocargas (nanotubos de carbono). Se obtuvieron materiales con densidad cercana a 1 g/cm^3 , buena resistencia a solventes orgánicos y ácidos, así como correcta esfericidad y redondez. El copolímero con negro de humo presentó muy buena resistencia mecánica, y una conductividad hidráulica similar a la de productos comerciales, condiciones necesarias para ser utilizado como agente de sostén ultraliviano.

Se modificaron los grupos ácidos de ácido poliacrílico y poliacrilamida parcialmente hidrolizada (HPAM) con amidoxima derivada de benzonitrilo, para obtener copolímeros con sustituyentes 1,2,4-oxadiazólicos. Asimismo, se hicieron reaccionar los grupos ácidos de HPAM con feniltetrazol, para obtener grupos fenil-1,3,4-oxadiazólicos. Por otro lado, se obtuvo una serie de copolímeros a partir de poliacrilamida y 2-bromoacetofenona a diferentes tiempos de reacción que originan grupos 1,3-oxazólicos como sustituyentes. Los estudios de estabilidad anaeróbica de estos últimos mostraron prometedores resultados al ser ensayados en soluciones salinas (TDS: 13.400 ppm) en condiciones anaeróbicas a 95 °C de almacenamiento. Se observó una mayor estabilidad en el tiempo respecto del polímero comercial HPAM, para ser utilizado en inyección de polímero en condiciones hostiles.

Se sintetizaron una familia de hidrogeles de copolímeros de acrilamida (AM) o/y *N*-isopropilacrilamida (NIPA) entrecruzados con diviniltetrametildisiloxano (DVTMDSi) en busca de obtener materiales capaces de bloquear fisuras en las paredes del pozo para evitar o controlar pérdidas de circulación. En particular, el copolímero AM-DVTMDSi, presentó muy buenos resultados de sellado, y se encuentra en proceso de escalado para ser aplicado en campo. Finalmente, se obtuvieron una serie de hidrogeles con materiales de la biomasa renovable, de acrilamida entrecruzada con *N,N*-metilenbisacrilamida (BIS) en presencia de bentonita y hemicelulosa.

Synthesis and characterization of polymeric materials for applications in oil and gas industry

The main objective of this work is to develop new polymeric materials with possible application in different areas of the oil industry. In particular, we are dedicated to the development, synthesis and characterization of polymers that respond to the challenges of reaching places where conventional products lose efficiency. We focus on three processes: hydraulic stimulation, obtaining new ultralight polymeric proppant; enhanced oil recovery under hostile temperature and/or salinity conditions; as well as in processes of control of circulation losses (LCM).

A series of styrene-divinylbenzene copolymers were synthesized by suspension polymerization, in the presence of micro-filters (carbon black) and nano-filters (carbon nanotubes). Materials were obtained with a density close to 1 g/cm^3 , good resistance to organic solvents and acids, as well as correct sphericity and roundness. The copolymer with carbon black presented very good mechanical resistance and hydraulic conductivity like commercial ones, necessary conditions to be used as an ultralight proppant.

The acidic groups of polyacrylic acid and partially hydrolyzed polyacrylamide (HPAM) were modified with amidoxime derived from benzonitrile, to obtain copolymers with 1,2,4-oxadiazole substituents. Likewise, the acidic groups of HPAM were reacted with phenyltetrazole, to obtain phenyl-1,3,4-oxadiazole groups. On the other hand, a series of copolymers were obtained from polyacrylamide and 2-bromoacetophenone at different reaction times that originate 1,3-oxazole groups as substituents. The anaerobic stability studies of the latter showed promising results when tested in saline solutions (TDS: 13,400 ppm) under anaerobic conditions at $95\text{ }^\circ\text{C}$ of storage. A greater stability over time was observed with respect to the commercial HPAM polymer, to be used in polymer injection under hostile conditions

A family of acrylamide (AM) and/or *N*-isopropylacrylamide (NIPA) copolymer crosslinked with divinyltetramethyldisiloxane (DVTMDSi) were developed to obtain hydrogel capable of blocking cracks in the well walls to prevent or control loss of circulation. Particularly AM-DVTMDSi copolymer presented very good sealing results and is in the process of being scaled up to be applied in field. Finally, a series of interpenetrated networks from renewable biomass were obtained. The hydrogels were synthesized from acrylamide crosslinked with *N,N*-methylenebisacrylamide (BIS) in presence of bentonite and hemicellulose.

Abreviaturas, acrónimos y términos en inglés

ABSi	Copolímero AM-BIS-npSiO ₂
AF	2-bromoacetofenona
AGs	Agentes de sostén
AIBN	Azobisisobutironitrilo
AM	Acrilamida
AMPS	Ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico
AMPSi	Red interpenetrada de poliacrilamida y polidimetilsiloxano
AOPh	Fenilamidoxima
AOPy	Piridilamidoxima
APS	Persulfato de amonio
ASUL	Agente de sostén ultraliviano
ATBS	Ácido 2-acriloilamino-2-metil-1-propansulfónico
ATR	Reflectancia total atenuada
B	Bentonita
BA	Acrilato de butilo
BIS	<i>N,N</i> -metilenbisacrilamida
CA	agentes reticulantes
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
CEOR	Recuperación mejorada de petróleo- técnica química
cm	Centímetro
cp	centipoise
d	Días
D ₂ O	Agua deuterada
DMF	Dimetilformamida
DSC	Calorímetro diferencial de barrido
DVB	Divinilbenceno
DVTMDSi	1,3-divinitetrametildisiloxano
E	Estireno
EOR	Recuperación mejorada de petróleo

FP 3631 s	Poliacrilamida parcialmente hidrolizada comercial (25-30 % hidrolisis)
Fracking	Fractura hidráulica
ft	Pie
FTIR	Infrarrojo- Transformada de Fourier
GR	Grado de reticulación
h	Horas
Hc	Hidrocarburo
HC	Hemicelulosa
HMA	Metacrilato de hexadecilo
HPAM	Poliacrilamida parcialmente hidrolizada
HPAMDOPh	HPAM con grupos pendientes 3-fenil-1,2,4-oxadiazolicos
HPAMTOPh	HPAM con grupos pendientes 2-fenil-1,3,4-oxadiazolicos
HPHT	Alta presión y alta temperatura
in	Pulgada
LCM	Material para control de pérdidas
LCST	Temperatura crítica de solución baja
Ludox	Solución nanopartículas de sílica (40 % m/v)
MAPTS	3-(trimetoxisilil)propilmetacrilato
mD	milliDarcy
MDa	Mega Dalton
MeOH	Metanol
m_f	Masa del picnómetro vacío
m_f	Masa luego de hidratación por 7 días
m_{f+l}	Masa del picnómetro
m_{f+l+p}	Masa del picnómetro con octano y polímero
min	Minutos
MMA	Metacrilato de metilo
m_o	Masa antes de hidratación
m_p	Masa del polímero

Mt	Monómero total
MWCNT	Nanotubos de carbono
NH	Negro de humo
NIADSi	Copolímero acrilamida, NIPA y diviniltetrametildisiloxano
NIDSi	Copolímero NIPA y diviniltetrametildisiloxano
NIPA	<i>N</i> -isopropialcrilamida
np	Nanopartículas
NVP	<i>N</i> -vinilpirrolidona
OBDF	Fluidos de perforación a base de aceite
OIP	Petróleo en formación
PAC-Cl	Cloruro del ácido poliacrílico
PACDOPh	Ácido poliacrílico con grupos pendientes 3-fenil-1,2,4-oxadiazólicos
PADSi	Copolímero acrilamida y diviniltetrametildisiloxano
PAM	Poliacrilamida
PAMOPh	PAM con grupos pendientes 5-fenil-1,3-oxazólicos
PAN	Poliacrilonitrilo
PDMSi	Polidimetilsiloxano
PEB	Copolímero estireno-divinilbenceno
PE-g- MWCNT	Nanotubos de carbono modificados con poliestireno
PEI	Polietilenimina
PhTz	Feniltetrazol
PM	Peso molecular
PMMA	Poli(metacrilato de metilo)
Polymer flooding	Inyección de polímero
ppm	Partes por millón
Proppant	Agente de sostén
PS	Poliestireno
PVA	Alcohol polivinílico
py	Piridina
R+	Contenido de cationes divalentes

RMN	Resonancia Magnética Nuclear
rpm	Revoluciones por minuto
s	Segundos
SAV 37	Copolímero comercial de acrilamida y ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico
Shale	Tipo de reservorio no convencional
t	Toneladas
T amb	Temperatura ambiente
TBAF	Fluoruro de tetrabutilamonio
Tc	Temperatura crítica
TDS	Sólido totales disueltos
TEMED	<i>N,N,N',N'</i> -tetrametiletilendiamina
Tg	Temperatura de transición vítrea
TGA	Ánalisis termogravimétrico
THF	Tetrahidrofurano
Tight	Tipo de reservorio no convencional
UCST	Temperatura crítica de solución superior
UV	Ultravioleta
VBS	4-vinilbenzosulfonato de sodio
V_m	Volumen del picnómetro
WAT	Temperatura de aparición de cera
water flooding	Inyección de agua
WBDF	Fluidos de perforación a base de agua
XG	Goma xántica
δ	Desplazamiento
ρ	Densidad
ρ_l	Densidad de octano
ρ_p	Densidad aparente del polímero
η	Viscosidad

ÍNDICE

CAPITULO I: Introducción

1.1. Introducción general	1
1.1.1. Industria Petrolera: Upstream, Midstream y Downstream	3
1.1.2. El petróleo	4
1.1.3. Sistema petrolífero	5
1.1.4. Reservorios Convencionales y no Convencionales	7
1.2. Estimulación Hidráulica	8
1.2.1 Agentes de sostén	10
1.2.2 Haciendo números...	12
1.3. Perforación y pérdidas de circulación	12
1.3.1 Formulaciones poliméricas	14
1.4. Recuperación Mejorada de Petróleo (EOR)	17
1.4.1 Recuperación terciaria: Química (CEOR)	17
1.4.2. Polímeros para CEOR	18
1.4.3. Consideraciones económicas	21
1.4.4. Aplicaciones: Un poco de historia	22
1.5. Objetivos	23
1.5.1. Objetivos Generales	23
1.5.2. Objetivos particulares	24
1.6. Bibliografía	26

CAPITULO II: Agentes de sostén ultralivianos poliméricos

2.1. Introducción	31
2.1.1. ¿Qué son los agentes de sostén?	32
2.1.2. ¿Qué propiedades debe tener AGs?	32
2.1.3. Tipos de agentes de sostén y sus problemáticas	33

2.1.4. Características que deben cumplir los Agentes de sostén ultralivianos	34
2.1.5. Tipos y ejemplos de agentes de sostén ultralivianos	35
2.1.6. Situación actual y objetivo del trabajo	37
2.1.7. Polimerización radicalaria en suspensión	37
2.2. Síntesis de agentes de sostén ultralivianos	40
2.3. Caracterización y análisis de propiedades	43
2.3.1. Análisis por FTIR	43
2.3.2. Análisis térmicos: TGA y DSC	44
2.3.3. Densidad	46
2.3.4. Resistencia a ácidos y disolventes orgánicos	46
2.3.5. Resistencia al aplastamiento	47
2.3.6. Ensayo de conductividad de apuntalantes	49
2.4. Conclusiones	57
2.5. Bibliografía	58

CAPITULO III: Poliacrilamidas modificadas para Recuperación mejorada de petróleo

3.1. Introducción	63
3.1.1. Condiciones hostiles	63
3.1.2. ¿Qué les ocurre a los polímeros en condiciones hostiles?	64
3.1.3. ¿Cómo mejorar la estabilidad de los polímeros en condiciones HTHS?	65
3.2. Modificaciones sintéticas de polímeros comerciales y sus caracterizaciones	67
3.2.1. Síntesis y caracterización de copolímeros con grupos sustituyentes 1,2,4-oxadiazólicos	68
3.2.2. Síntesis y caracterización de copolímeros con grupos sustituyentes 1,3,4-oxadiazólicos	86
3.2.3. Síntesis y caracterización de copolímeros con grupos sustituyentes 1,3-oxazólicos	94

3.2. Conclusiones generales	111
3.3. Bibliografía	113

CAPITULO IV: Hidrogeles como materiales para control de pérdidas de circulación

4.1. Introducción	119
4.1.1. ¿Qué son los hidrogeles?	119
4.1.2. ¿Dónde podemos encontrar a los hidrogeles?	120
4.1.3. Materiales para control de pérdidas de circulación	120
4.1.4. Hidrogeles: monómeros y entrecruzantes	121
4.1.5. Hidrogeles responsivos	123
4.2. Síntesis, caracterización y propiedades de hidrogeles	124
4.2.1. Síntesis y caracterización de ABSi	124
4.2.2. Síntesis y caracterización de AMPSi	126
4.2.3. Síntesis y caracterización de PADSi	129
4.2.4. Ensayo preliminar de hidratación de sistemas	132
4.2.5. Ensayo de obturación	134
4.2.6. Síntesis y caracterización de NiDSi y NiADSi	136
4.3. Ensayo de obturación en celda de filtrado HPHT	145
4.4. De laboratorio a planta industrial	148
4.5. Síntesis y caracterización de hidrogeles combinando materiales de la biomasa	151
4.5.1. Conclusiones de hidrogeles combinando materiales de la biomasa	157
4.6. Conclusiones generales	157
4.7. Bibliografía	159

CAPITULO V: Técnicas Experimentales, Instrumentos y Métodos Generales

5.1. Métodos generales de caracterización	162
5.1.1. Espectroscopía infrarroja (FT-IR)	162
5.1.2. Resonancia magnética nuclear	162
5.1.3. Análisis termogravimétricos (TGA)	162
5.1.4. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	163
5.2. Métodos particulares de caracterización	163
5.2.1. Análisis de materiales poliméricos como agentes de sostén	163
5.2.2. Análisis de materiales poliméricos para inyección de polímero en condiciones hostiles	166
5.2.3. Análisis de hidrogeles como control de pérdidas de circulación	167
5.3. Síntesis de copolímeros o modificaciones sobre la cadena polimérica	169
5.3.1. Síntesis de copolímeros en suspensión	169
5.3.2. Modificación química de poliacrilamidas	172
5.3.3. Síntesis de hidrogeles	177
5.4. Bibliografía	186
<i>Resumen extendido</i>	187

CAPÍTULO I

Introducción

CAPITULO I: Introducción

1.1. Introducción general

La industria petrolera está abocada a mejorar sus distintos procesos para incrementar la eficiencia y aumentar la producción de los yacimientos. En dichas operaciones se requiere gran cantidad de insumos químicos muy variados tales como surfactantes, aditivos, polímeros, etc.

Particularmente los polímeros resultan sumamente importantes en distintas etapas del proceso de producción y las cantidades que se utilizan hacen atractivo el desarrollo de materiales novedosos.

Para comenzar, podríamos decir que los polímeros son macromoléculas que se obtienen por la unión covalente a partir de un gran número moléculas pequeñas, que se denominan monómeros, y que se repiten a lo largo de una cadena. La unidad que se repite en el polímero se conoce como unidad repetitiva, mientras que la reacción por la que se forman se nombra polimerización.¹

Los polímeros se pueden clasificar teniendo en cuenta diferentes aspectos,^{1,2} y que se listan a continuación:

- **Estructura:** polímeros de adición y condensación, como por ejemplo poliestireno y poliésteres respectivamente.
- **Mecanismo:** polimerización por pasos o en cadena, teniendo en cuenta el mecanismo de crecimiento de la cadena polimérica.
- **Topología de la cadena:** lineales, ramificados, o entrecruzados.
- **Tipo de unidades repetitivas:** homopolímeros o copolímeros, dependiendo de los monómeros involucrados en el proceso de polimerización, pueden ser de una única clase de monómero o dos o unidades repetitivas diferentes. Los copolímeros además pueden clasificarse en alternados (A-B-A-B-A-B-), bloque (A-A-A-B-B-B) y random (A-A-B-A-B-B), relacionado con la secuencia de aparición de ellos en la cadena principal. Es válido destacar que ello depende de la reactividad de los monómeros involucrados.
- **Origen:** Naturales o sintéticos, en relación si se extraen de la naturaleza o son de origen sintético. También suelen diferenciarse entre orgánicos, inorgánicos o híbridos, dependiendo de la composición de la cadena polimérica.

Los biopolímeros, son polímeros producidos por organismos vivos como plantas y microbios. Aunque existen de forma natural en nuestro organismo, también se pueden sintetizar químicamente a partir de diversas fuentes biológicas como aminoácidos, grasas, proteínas, azúcar y aceites vegetales. Algunos de ellos tienen ensamblajes muy precisos y complejos que les permiten adoptar formas y estructuras 3D explícitas y bien definidas, las cuales se consideran características esenciales de los biopolímeros.³ Entre ellos encontramos el quitosano, colágeno, gelatina, ácido poliláctico, carboximetilcelulosa y polihidroxialcanoatos, entre otros (Figura 1.1).⁴ Podemos encontrar aplicaciones de los mismos, en distintas áreas de la medicina, como la liberación de drogas,⁵ en ingeniería de tejidos; en el cosmética; e incluso en la industria petrolera. En esta última, el uso de los biopolímeros, como la goma de xantano (XG), se ubica en procesos de conformación, recuperación mejorada de petróleo, fluidos de perforación, control de pérdidas de circulación entre otros.⁶

La estructura tridimensional de los biopolímeros, en muchos casos es beneficioso dado que le aportar resistencia al esfuerzo de corte, pero al mismo tiempo resultan ser menos flexibles que los polímeros sintéticos.⁷ También son susceptibles a ser biodegradados,⁸ que según la aplicación que se pretenda, puede resultar una propiedad beneficiosa o perjudicial, al perder las propiedades propias de su estructura.

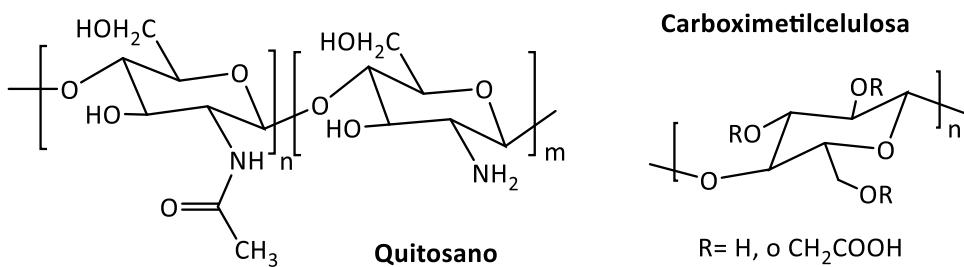


Figura 1.1 Estructura de quitosano y carboximetilcelulosa.

Los polímeros orgánicos sintéticos son el tipo de polímero más utilizado, debido a algunas ventajas tales como la fácil procesabilidad, el alto grado de resistencia y la baja densidad.⁹ Son ampliamente utilizados en muchas aplicaciones, y en la industria del petróleo en particular, como aditivos para fluidos de perforación, aditivos para cementos, agentes espesantes para mejorar la eficiencia de barrido en sistemas de inyección de agua de agua, etc. El polímero más favorable entre los polímeros solubles en agua sintetizados es la poliacrilamida (PAM) o poliacrilamida parcialmente hidrolizada (HPAM), debido a las propiedades reológicas únicas, el amplio rango de peso molecular y el bajo costo (Figura 1.2).¹⁰

También podemos encontrar a los polímeros sintéticos formando geles, al establecerse una red tridimensional con agentes entrecruzantes, o bien por medio de redes interpenetradas. Hay

una amplia variedad de hidrogeles, utilizados en agricultura,¹¹ en sensores,¹² en remoción de metales,¹³ en aplicaciones biomédicas,¹⁴ etc. En particular, en la industria de petróleo, son de gran utilidad como control de pérdidas de circulación o bien en recuperación mejorada de petróleo.¹⁵

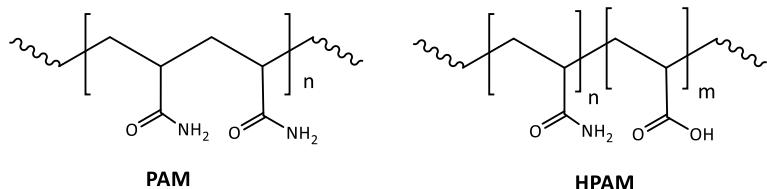


Figura 1.2 Estructura de poliacrilamida (PAM) y poliacrilamida parcialmente hidrolizada (HPAM).

Dentro de la industria del petróleo y gas, los polímeros encuentran muchas aplicaciones debido a su costo relativamente bajo en comparación con otros productos químicos. Además, sus propiedades físicas y químicas los hacen adecuados para propósitos operativos, como también sus modificaciones permiten arribar a propiedades específicas necesarias para aplicaciones en condiciones más extremas, donde los materiales comúnmente empleados pierden eficiencia.

A medida que se va expandiendo la exploración y explotación petrolera, la tecnología ha hecho posible el desarrollo de campos con condiciones hostiles (condiciones de alta salinidad y temperatura), debido al surgimiento de nuevos materiales innovadores que soportan dichas condiciones. En el siguiente trabajo de tesis doctoral se desarrollan tres tipos de materiales diferentes, diseñados para varias aplicaciones, pero que coinciden en un punto, y es el de ser polímeros para ser utilizados en las operaciones con el fin de incrementar la producción, en particular en procesos de “Upstream” que se explicitan a continuación.

1.1.1. Industria Petrolera: Upstream, Midstream y Downstream

Cuando hablamos de la Industria Petrolera nos referimos a un conjunto de actividades económicas relacionadas con: exploración, producción, transporte, refinación o procesamiento y comercialización de los recursos naturales no renovables conocidos como hidrocarburos (Hc). Se incluye también la regulación y administración de estas actividades. Esta cadena de valor de los hidrocarburos consta de tres grandes áreas conocidas por sus nombres en inglés: Upstream, Midstream (transporte y tratamiento del Hc) y Downstream.

El área conocida como **Upstream**, incluye las tareas de búsqueda de áreas con grandes probabilidades de existencia de reservas hidrocarburíferas extraíbles y perforación de pozos

exploratorios en dichas áreas con potencial, tanto subterráneos como submarinos y posteriormente la explotación de esas áreas que llevan el petróleo y/o el gas hasta la superficie.

La capacidad de transportar petróleo crudo a través de oleoductos desde las diferentes ubicaciones hasta las refinerías, asegurando su flujo efectivo, es lo que se conoce como **Midstream**. Los depósitos de petróleo crudo se encuentran en yacimientos a alta temperatura y presión que, cuando se extraen y transportan a través de tuberías, producen cambios drásticos en las condiciones de sus procesos, lo que genera varios problemas, como por ejemplo la deposición de parafinas en el interior de la superficie de las tuberías cuando la temperatura está por debajo de la temperatura de aparición de la cera (WAT). Por lo tanto, el Midstream también se encarga del aseguramiento de flujo del hidrocarburo hasta las refinerías.¹⁶

Por otro lado, la fase conocida como **Downstream**, engloba comúnmente los procesos de refino del petróleo crudo, así como también el transporte, la distribución y comercialización de los productos derivados del petróleo y gas.

1.1.2. El petróleo

Hace millones de años, la materia orgánica, proveniente de restos de animales y vegetales, fue alojándose en los fondos de mares o lagos, depositándose en sedimentos. Con el pasar de las eras geológicas la misma fue cubierta por distintos estratos. En profundidad, se generaron aumentos de temperatura y de presión, que actuaron como cocina para dicho material favorecidas por el ambiente altamente anóxido, originando posteriormente la formación de hidrocarburos. Las características de la generación de petróleo y gas dependen del tipo de materia orgánica y el proceso de maduración.

Las características de la generación de petróleo y gas dependen del tipo de materia orgánica y el proceso de maduración. El petróleo está compuesto fundamentalmente por una mezcla de hidrocarburos de distintos números de átomos de carbono. Las moléculas de estos hidrocarburos pueden ser cíclicas, como compuestos aromáticos, o alifáticos, con o sin ramificaciones. Estos compuestos están acompañados por otros elementos en mucha menor proporción, como azufre, nitrógeno y sales inorgánicas. La proporción de éstos varía según los yacimientos donde se encuentra el petróleo, teniendo en cuenta la profundidad, el origen biológico de los sedimentos originales (marino, terrestre), etc. Estos aspectos imparten al petróleo diferencias en color, desde el negro hasta el verde amarillento y el rojizo. También influyen en la densidad, desde petróleos livianos de densidad menor a $0,8 \text{ g/cm}^3$ hasta petróleos pesados y viscosos que pueden ser inclusive más densos que el agua, hasta $1,02 \text{ g/cm}^3$. Dado

que generalmente el petróleo es menos denso que el agua e inmiscible, se encuentra embebiendo el sistema poral de la formación por encima del agua, y por arriba del petróleo generalmente encontramos gas.

Para que todo este proceso tenga lugar, es necesario que transcurra mucho tiempo. El período que tarda en formarse es enorme en relación la duración de la civilización humana y el uso del recurso. Además, es necesario la presencia de un sistema petrolero que proporcione las condiciones adecuadas para la formación y acumulación del hidrocarburo. Por lo tanto, se describe al petróleo como recurso no renovable.

1.1.3. Sistema petrolero

Un sistema petrolero se encuentra asociado a una **cuenca**, y está constituido por: **roca madre, roca reservorio, trampa y sello**.

Un yacimiento petrolífero, o yacimiento de petróleo y gas, consiste en la acumulación de hidrocarburos bajo la superficie, contenidos en formaciones de roca porosa o fracturada. Los hidrocarburos de origen natural, como el petróleo crudo o el gas, están atrapados por una capa de formación rocosa de muy baja permeabilidad.

En Argentina, Cuenca Neuquina, Golfo San Jorge, Cuyana, Noroeste y Austral, son ejemplos de cuencas sedimentarias.

Los sedimentos del fondo marino, generalmente arcillosos, donde se fue depositando la materia orgánica, constituyeron lo que luego sería la “roca generadora” de petróleo o **roca madre**, que se fue cubriendo por otros sedimentos, hasta ir quedando a una profundidad cada vez mayor, sometida a presiones y temperaturas cada vez más altas, que dieron lugar a las condiciones de formación del hidrocarburo.

La presión que se desarrolla por las altas profundidades provoca que poco a poco el petróleo o gas generado sea expulsado fuera de la roca generadora. Ese hidrocarburo se desplaza a través de pequeñas fisuras o por el espacio poral que hay entre los granos de las rocas vecinas. Cuando no pueden alcanzar la superficie, por encontrarse con una barrera que le impide continuar, empieza a acumularse bajo la superficie del suelo, dando origen a un **yacimiento**.

El petróleo se encuentra “embebido” en las rocas porosas formándose así un reservorio. La **saturación de hidrocarburos** expresa el porcentaje del espacio poral que está ocupado por petróleo o gas.

Como ya se mencionó, para que se forme un yacimiento, el petróleo y el gas tienen que contenerse en una región para evitar que escape hacia la superficie. Es allí donde la **trampa** propicia la acumulación del hidrocarburo, al presentar una roca almacén, permeable y porosa que suministra petróleo y gas, y una roca como tapa impermeable, **sello**, que funciona como una barrera que impide el ascenso vertical del hidrocarburo. En general es una roca arcillosa, aunque puede tener otra naturaleza como sal, yeso y hasta rocas volcánicas. Se pueden encontrar distintos tipos de trampas como *estructurales* (deformaciones como el plegamiento y/o fallamiento de los estratos rocosos) o *estatigráficas* (procesos geológicos relacionados con las variaciones de la litología de las rocas), o bien *combinaciones de ambas*.¹⁷

Para comprender el sistema petrolero es necesario destacar que los medios porosos (rocas) presentan tres características importantes a tener en cuenta: porosidad, permeabilidad, y mojabilidad. La **porosidad**, corresponde al porcentaje de espacios libres (poros) respecto del volumen total de roca e indica una medida de su capacidad para almacenar fluido. La **permeabilidad**, es una medida de la movilidad de los fluidos dentro del reservorio. En la Figura 1.3, se representa la diferencia entre baja y alta permeabilidad de dos rocas. Por último, la **mojabilidad**, se trata de una medida de la naturaleza superficial de la roca, es decir si son oleofílicas, hidrofílicas o mixtas.

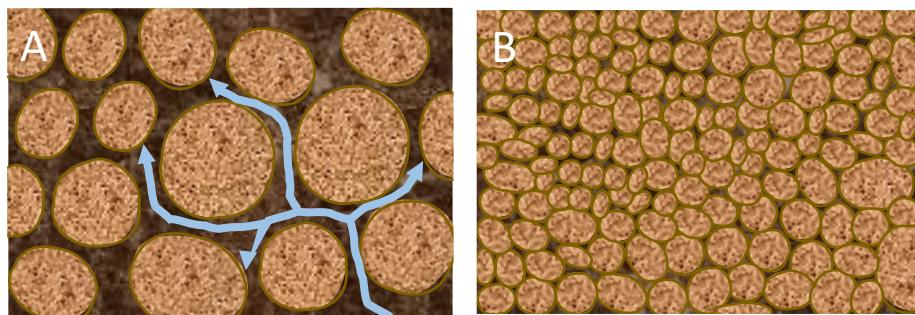


Figura 1.3. Representación de granos rocas de alta permeabilidad (A) y de baja permeabilidad (B).

Debido a que el origen del medio poroso es muchas veces sedimentario, como consecuencia de las variaciones ocurridas durante el largo proceso de formación de la roca, a menudo el mismo es heterogéneo. Estas heterogeneidades dan lugar a zonas de permeabilidad variable a lo largo de la cuenca.

1.1.4. Reservorios Convencionales y No Convencionales

La principal diferencia entre los recursos convencionales de los no convencionales no tiene que ver con el tipo de hidrocarburo, sino con el tipo de roca en la que se encuentran alojados. Lo detallado anteriormente corresponde a un yacimiento de hidrocarburos **convencionales**, donde una roca reservorio permeable, presenta hidrocarburos almacenados atrapados por una roca y con sello impermeable.

Nos referimos a **recursos no convencionales**, cuando estamos hablando de hidrocarburos provenientes de formaciones muy compactas. Entre los reservorios no convencionales podemos mencionar las formaciones **Shale**, que presenta una porosidad a escala de nanoporos, como es el caso de Vaca Muerta; y las formaciones **Tight**, de muy baja permeabilidad, con un tamaño de permeabilidad entre 0,1 a 0,0001 mD.

La formación tipo **Shale**, se trata de una "roca generadora" o "roca madre, es decir aquellas rocas formadas a partir del lecho de lagos y mares en donde la materia orgánica atrapada se convirtió en hidrocarburo. A través de fisuras, una parte de los hidrocarburos migró, en general, en dirección hacia la superficie (algunos llegaron; otros quedaron atrapados en lo que llamamos "trampas" o yacimientos convencionales). Pero una parte de los hidrocarburos quedó atrapada en la roca generadora. Por lo que la extracción de shale gas y shale oil es, producir de las formaciones en las que se generaron.

El gas y el petróleo se encuentran distribuidos en millones de poros microscópicos que, a diferencia de los reservorios convencionales, no están interconectados entre sí debido a la baja permeabilidad de roca madre, y por lo tanto no pueden desplazarse. De esta manera, es necesario generar, artificialmente, vías para aumentar la permeabilidad e inducir caminos por donde pueda fluir el hidrocarburo hacia el pozo productor. A dicho proceso se lo denomina Fractura hidráulica.

Las formaciones **Tight**, son formaciones no generadoras, sino que han recibido hidrocarburo que se generó en las formaciones tipo shale, pero como sus poros están irregularmente distribuidos y muy mal interconectados entre sí (baja permeabilidad), han quedado alojados allí. En estos casos también es necesaria la estimulación hidráulica (Fracking), aunque en menor escala, para mejorar dicha permeabilidad y lograr así la producción del hidrocarburo. Algunos ejemplos de éstas corresponden a las formaciones productivas del Alto Valle del Río Negro (Formación Lajas Inferior), o de la zona de Centenario y Vista Alegre, al norte de la Ciudad de Neuquén (Formación Punta Rosada).¹⁸

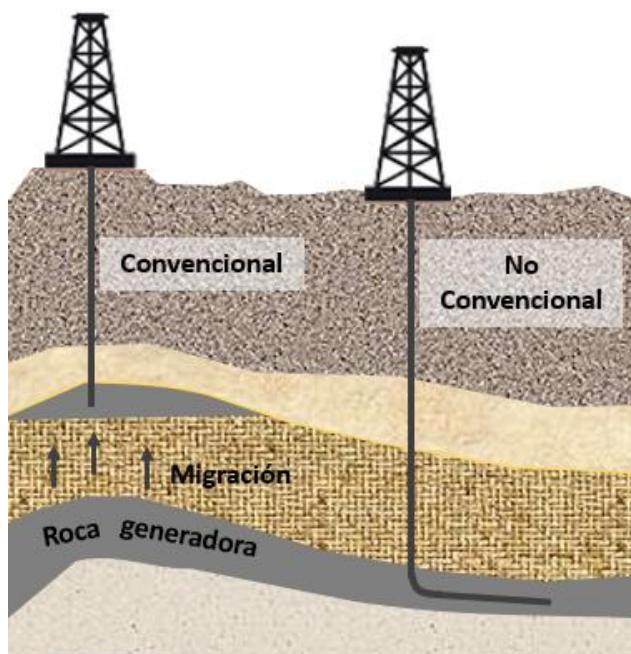


Figura 1.4. Esquema de extracción en yacimiento Convencional y No Convencional.¹⁸

Las demandas ascendentes en los países desarrollados y en desarrollo, de los productos derivados de los hidrocarburos no podrán ser satisfechos totalmente por medio de los combustibles fósiles convencionales, que se están acercando al final de su producción especialmente en regiones productoras más antiguas a nivel mundial. De allí que surge la importancia del trabajo y la producción sobre los yacimientos no convencionales. En la Figura 1.4, podemos observar un esquema de extracción de ambos yacimientos.

1.2. Estimulación hidráulica

La fractura hidráulica es una técnica desarrollada hace casi 80 años, y utilizada regularmente en nuestro país durante el último medio siglo, para mejorar la conductividad de los yacimientos. La misma consiste en la inyección a presión de un fluido de forma tal de reabrir o generar diminutas fisuras en la roca, que proporcionen el camino para el flujo del hidrocarburo desde la roca reservorio/madre, hasta la boca de pozo. En la Figura 1.5 podemos observar un esquema de estimulación hidráulica en un pozo horizontal.

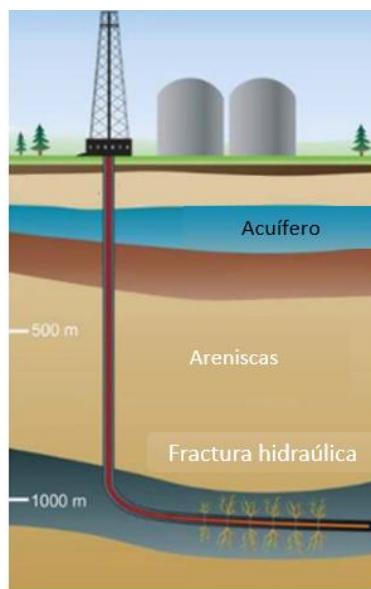


Figura 1.5. Esquema de estimulación hidráulica sobre un pozo horizontal. Adaptación del trabajo de Aadnoy, et al. (2019).¹⁹

El fluido utilizado está formado básicamente por un fluido base, agentes de sostén, y algunos aditivos químicos extremadamente diluidos (0,5 - 2 %). Los fluidos bases pueden ser: agua, aceite, espuma, ácido, alcohol, emulsiones o bien gases. Durante décadas, los fluidos a base de aceite se utilizaron preferentemente, ya que se creía que el uso de fluidos a base de agua en formaciones sensibles al agua obstruiría el flujo del hidrocarburo. Sin embargo, el éxito de los fluidos a base de agua condujo a su uso común y la mayoría de los pozos actualmente se fracturan con dichos fluidos. Las ventajas considerables frente a otros fluidos no acuosos: no son inflamables; mayor gravedad específica, que se traduce en menores requisitos de potencia hidráulica para el tratamiento; baja viscosidad, lo que significa que el fluido es más fácil de bombear, así como su disponibilidad; y el menor costo.²⁰

Algunos de los aditivos químicos utilizados se observan en la Tabla 1.1.¹⁹

Aditivo	Compuesto	Aplicación
Ácido	Ácido clorhídrico	Limpiar cemento y restos de formación después de las operaciones de perforación
Biocida	Glutaraldehído	Agente antimicrobiano. Bacterias rompen entrecruzamiento de agente gelificante.
Breaker	Ruptores enzimáticos o persulfato de amonio	Reduce la viscosidad para una mejor liberación de agentes de sostén
Reductor de fricción	Poliacrilamida	Reduce fricción para mejorar la eficiencia del bombeo del fluido.
Gel	Goma guar	Aumenta la viscosidad del fluido para mejorar el transporte del agente de sostén.

Tabla 1.1 Aditivos de fluidos de fractura y su correspondiente aplicación.²⁰

Por lo tanto, se tienen en cuenta muchos factores en la elección del fluido de fractura, los aditivos, tipos y tamaño de agentes de apuntalamiento. A fin de tener una estimulación hidráulica exitosa, además de los aditivos antes mencionados es muy importante (i) la evaluación de la formación, (ii) los resultados de las pruebas de laboratorio y (iii) la experiencia del proyecto en particular.²⁰

1.2.1. Agentes de sostén

Como se mencionó anteriormente, considerando la roca shale como prácticamente impermeable, cuando la presión decrece después de los procesos de estimulación, la roca tendería a volver a cerrarse. Por ello es necesaria la utilización de un material que permita mantener abiertas las fracturas, aumentando la permeabilidad y conductividad, haciendo posible el flujo del hidrocarburo. Dichos materiales se denominan agentes de sostén o “proppants”.

Estos materiales deben presentar determinadas propiedades dados por el ambiente al que deben resistir y su función a cumplir: resistencia a ácidos, a solventes orgánicos, esfericidad y redondez, resistencia a altas presiones, entre otros. Entre los tipos de agentes de sostén en el mercado se pueden mencionar las arenas, arenas recubiertas por resinas, cerámicos, cerámicos recubiertos, y poliméricos.²¹

Las arenas silíceas a nivel global presentaban su nicho industrial principalmente en la producción de vidrio y para fundición, pero hacia 2017, debido principalmente al auge de Vaca

Muerta pasó a utilizarse principalmente en la industria petrolera para las fracturas hidráulicas; alcanzando el 41 % del consumo, mientras que el vidrio y la fundición pasaron a ocupar el 27 % y 21 % respectivamente. En Argentina, las arenas utilizadas para “fracking” provienen principalmente de Entre ríos y, en menor proporción de Chubut.

El costo relativamente bajo, la abundancia, la esfericidad y el bajo peso específico de las arenas de alta calidad han hecho de la arena un buen proppant. Sin embargo, la tensión de cierre sobre los sustratos aumenta con la profundidad y se ha encontrado que la conductividad de la fractura se deteriora rápidamente cuando las tensiones exceden aproximadamente 6.000 psi.

En respuesta a este problema y para resistir el aumento de la tensión de cierre de los pozos más profundos, se han desarrollado varios apuntalantes de mayor resistencia, incluida la bauxita sinterizada, cerámicos y arenas recubiertas por resinas. Sin embargo, existen algunos aspectos desfavorables: una mayor gravedad específica de los apuntalantes cerámicos, que aumenta el costo de volumen a utilizar; y se observa la decantación del apuntalante en la fractura. Por lo tanto, los apuntalantes de menor gravedad específica son más rentables y tienen el potencial de mejorar el transporte del agente de sostén y, en consecuencia, pueden determinar el éxito de un tratamiento de fractura hidráulica. De esta manera, se iniciaron los trabajos sobre apuntalantes con densidades específicas más bajas.⁹ Es allí donde los proppants de origen poliméricos encuentran su nicho; dado que se podrían obtener materiales con buena resistencia mecánica y baja densidad específica, como así también buena resistencia a solventes.

En la Figura 1.6 se observan las imágenes de algunos agentes de sostén comerciales.

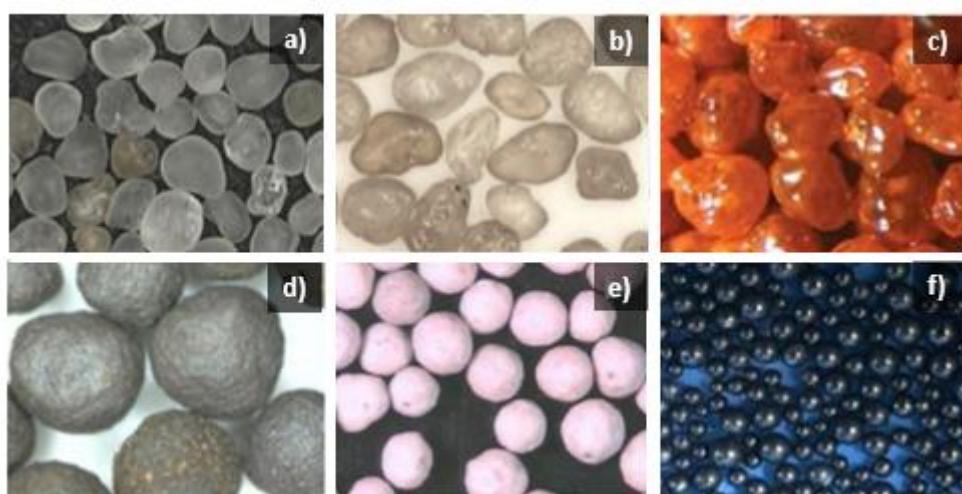


Figura 1.6. Diferentes tipos de agentes de sostén: a) arena, b) arena recubierta con resinada standard, c) arena recubierta con resinada premium, d) Bauxita alta densidad, e) Bauxita baja densidad, f) agente de sostén polimérico.²²

1.2.2. Haciendo números...

En general, los pozos de tipo tight emplean una cantidad promedio de arena por etapa de fractura, que varía entre los 64 t hasta las 88 t; mientras que en las formaciones shale se emplean en promedio 230 t por etapa. Las grandes cantidades necesarias generan dificultades principalmente en el transporte del material, siendo, muchas veces, el mayor costo asociado al agente de sostén.

Acerca de 380 m³ de fluido para estimulación hidráulica es inyectado bajo presión. Luego un segundo paso es la inyección de fluidos conteniendo agentes de sostén. Estos materiales serán los encargados de mantener la fractura abierta después de que la presión del fluido de fractura es reducida. El paso final consiste en inyección de agua para remover los agentes de sostén residuales del pozo. El proceso total requiere alrededor de 5.000 a 60.000 m³ de agua dependiendo del tamaño del pozo. Los fluidos de fractura pueden ser reciclados y reutilizados para reducir la contaminación de agua.^{19,20} Aún, considerando que los aditivos son agregados a muy bajas concentraciones, al tener en cuenta los volúmenes de fluido de estimulación utilizados, las cantidades de estos aditivos químicos alcanzan un total entre 2 y 990 m³. Los fluidos de fractura son cruciales en la fractura hidráulica, no solo considerando las propiedades mecánicas, como la reología, sino también su impacto ambiental.

El costo del agente de sostén (arenas naturales, arenas resinadas y cerámica) de un pozo no convencional oscila entre el 5 % y el 9 % del costo total. Ese porcentaje puede verse modificado dependiendo el tipo de agentes de sostén utilizado, valor del barril de petróleo, entre otras.²³

1.3. Perforación y Pérdidas de circulación

En el proceso de perforación, un trepano o broca va perforando el subsuelo a medida que se lo hace rotar. Al mismo tiempo, se hace circular un fluido o lodo de perforación. Los fluidos de perforación son mezclas de aditivos sólidos presentes como fases discontinuas esparcidas en una fase líquida continua. El líquido podría ser agua en el caso de los fluidos de perforación a base de agua (WBDF) o aceite para los fluidos de perforación a base de aceite (OBDF).

Se cree que los OBDF tienen superioridad sobre los WBDF convencionales especialmente cuando se perforan formaciones de lutitas complicadas y altamente reactivas. Además, los OBDF tienen una reología estable, menos filtración y una mejor capacidad de limpieza de orificios que

los WBDF. Sin embargo, debido a las consideraciones ambientales y económicas, los WBDF se utilizan con mayor frecuencia, sabiendo que el fluido de perforación cuesta aproximadamente entre el 15% y el 18% del costo total de perforación. Además de eso, los datos de campo y experimentales mostraron la capacidad de obtener estabilización de lutitas y operar a alta presión y alta temperatura (HPHT) utilizando WBDF para pozos verticales y direccionales. Los avances recientes en la industria del petróleo permitieron desarrollar WBDF basados en nanopartículas para mejorar las propiedades del fluido de perforación.^{24,25}

El lodo aporta la columna de líquido y densidad necesarias para evitar que los fluidos de formación lleguen a superficie, así como formación de revoque de las paredes del pozo, además de refrigerar el trépano. A medida que avanza la perforación, se va colocando la tubería de revestimiento del pozo (en inglés, “casing”), para evitar el colapso de las paredes además de aislar las napas de agua.

Una de las tantas funciones del fluido de perforación es evitar que el pozo se derrumbe y que los fluidos ingresen al pozo durante las operaciones de perforación. Los lodos también permiten el transporte de los recortes de rocas a superficie. Esto se logra aumentando la densidad del fluido de perforación con aditivos, como la bentonita y la barita. Sin embargo, si el fluido de perforación ejerce un gradiente de presión muy por encima del gradiente de fractura de formación, el fluido de perforación se perderá por las fracturas propagadas o reabiertas. Las fracturas son la razón principal del problema de pérdida de circulación en depósitos de carbonato y arenisca. La pérdida de circulación del fluido de perforación consume mucho tiempo no productivo de equipos, así como gastos para su posterior tratamiento.¹⁵

En zonas de pérdida pequeña o parcial de circulación, el lodo continúa fluyendo hacia la superficie con poca pérdida hacia la formación; sin embargo, en zonas de pérdida severa o total, el lodo fluye hacia la formación sin regresar a la superficie. En el campo, se puede identificar las pérdidas de circulación dado que se caracterizan por una reducción de la velocidad de retorno del fluido de perforación comparada con la velocidad del flujo que ingresa.²⁶

La pérdida de circulación de fluidos suele ser responsable del 10 - 20 % del costo total de un pozo productivo o de exploración. Entre el 3,5 % y el 10 % de los costos totales pueden atribuirse a la pérdida de circulación.²⁷

Ivan et al. estimaron pérdidas económicas en el orden de cientos de millones de dólares, donde se involucran pérdidas del fluido de perforación, tratamientos costosos, pérdidas de tiempo no productivo y costos de las herramientas en el proceso. También incluyen otros aspectos técnicos, como daños en la formación debido al taponamiento de los poros, problemas

de seguridad y medio ambiente, como es el caso de fugas descontrolados, conocido por su denominación en inglés “blowouts”, cuando se pierde el control de las presiones del pozo, y salen a superficie de manera descontrolada los gases de formación que entran en combustión.^{28,29}

Para solventar estos inconvenientes, se desarrollaron materiales para control de perdida de circulación (LCMs). Se trata de materiales que son agregados al fluido de perforación para sellar las fisuras, construir una barrera con el fin de que cesen las pérdidas, o que al menos mitigue lo suficiente para recuperar la capacidad de circulación del fluido en pozo, ya sea para continuar con el proceso de perforación o con el entubado (casing). Para casos severos se diseñan píldoras de geles,³⁰ o tapones (plugs) de cemento,³¹ entre otros.

1.3.1. Formulaciones poliméricas

En base a las teorías y observaciones surgidas al correr de los años en la lucha contra la pérdida de circulación, en bibliografía se encuentran cinco puntos pertinentes a tener en cuenta respecto a los materiales a utilizar:³⁰

1. Un material debe ser igualmente efectivo para sellar formaciones no consolidadas y fracturas o cavernas en formaciones duras
2. Debe formar un sello efectivo en condiciones de presión diferencial alta y baja.
3. La resistencia al cizallamiento del tapón final debe ser lo suficientemente alta como para soportar la columna de fluido, pero lo suficientemente baja como para garantizar la extracción mediante el lavado.
4. El sello de obturación tiene que soportar presiones negativas y positivas (sobretensión) aplicadas durante la perforación, los flujos a través de la tubería de perforación y del casing.
5. Debe tener una ventana de tiempo de uso viable / controlable, y debe ser funcional en sistemas a base de aceite, sintéticos o agua.

Los LCM convencionales se pueden clasificar en fibras, secciones de cascara de nuez, carbonato de calcio, mica, semillas de algodón, fibras, polímeros solubles en agua y agentes de reticulación.³² La selección del tipo y la concentración del material de control de pérdida de circulación es vital tanto en las formaciones no convencionales como las fracturadas naturalmente.³³

Los sistemas de gel polimérico utilizados como LCM consisten en polímeros reticulados: polímeros reticulados *in situ* (geles inmaduros), geles preformados (geles maduros) y geles espumados. Los agentes que se usan para reticular se pueden clasificar: orgánicos, por ejemplo, polietilenimina (PEI) o fenol/formaldehído, entre otros; e inorgánicos, como circonio y cromo (Figura 1.7).³⁴

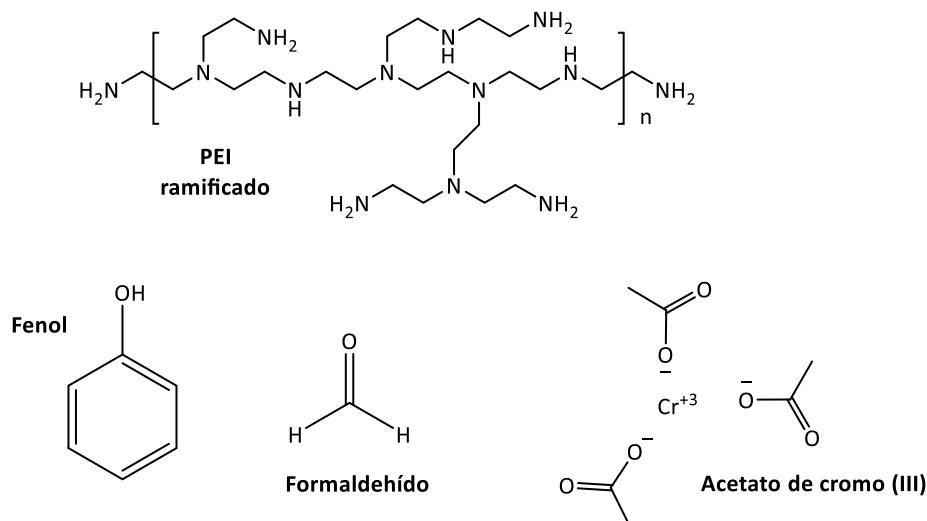


Figura 1.7. Estructura de agentes reticulantes de uso frecuente.

Se debe tener en cuenta que existen muchos factores que influyen en el rendimiento del polímero gelificado, como el tipo y la concentración del reticulante, el polímero utilizado, su grado de hidrólisis, los aditivos agregados, así como características propias del medio a inyectar como el pH, la temperatura y la salinidad. Otros puntos importantes, son las propiedades del barro formado (mud cake), la posibilidad de eliminación del mismo, y la invasión de filtrado, ya que tienen un gran impacto en el área cercana al pozo y pueden provocar daños en la formación.³⁵

La fuerza del gel formulado debería soportar la presión de sobrecarga, pero a su vez se debe poder quitar por medios químicos o mecánicos. La perforación de la siguiente sección del pozo, normalmente, implica una sobretensión y presión debido al movimiento de la sarta de perforación. Por lo tanto, LCM debería poder soportar las condiciones cambiantes del entorno del pozo, como las presiones y la temperatura. Además, el LCM polimérico debe ser funcional y compatible con lodo a base de agua o aceite, y otros aditivos que se vayan a utilizar.²⁸

Por lo tanto, el polímero reticulado debe cumplir con los siguientes requisitos y consideraciones para ser utilizados como LCM de manera eficaz.³⁶

- 1- Sellado de fracturas y formaciones no consolidadas.

- 2- Fuerza del gel lo suficientemente alta para mantenerse en condiciones con presiones diferenciales.
- 3- Fácilmente bombeados desde superficie y que no sean afectados por velocidad de cizallamiento.
- 4- Presentar tiempos de gelificación controlables para alcanzar la profundidad deseada, como así también acordes a las velocidades de pérdidas.
- 5- Compatible con fluido de perforación
- 6- Debe considerarse el tamaño de la fractura, ancho y tamaño de poro
- 7- Debe considerarse los efectos sobre reología del fluido de perforación

Se han ido desarrollando numerosos materiales en base a las necesidades y desafíos. Se podría mencionar a modo de ejemplo algunos de ellos. Boukadi et al., apoyado en la experiencia de otras industrias, menciona la utilización de poliuretanos.³² Zhong et al. desarrollaron un LCM para uso en condiciones de alta temperatura y presión, junto a lodo en base aceite. Dicho polímero está formado por metacrilato de metilo (MMA), metacrilato de hexadecilo (HMA), acrilato de butilo (BA), entrecruzado por *N,N'*-metilenbisarilamida (BIS).³⁷ Se suelen utilizar una mezcla de fibras y polímero de forma tal de aislar la fractura por la formación de una malla, como así también polímeros, como poliacrilamida parcialmente hidrolizada (HPAM), entrecruzado físicamente por complejos de Cr(III), que puede adicionarse a lodos de base agua o base aceite.^{38,39}

También se ha estudiado el uso de polisacáridos como almidón, o goma guar, y sus derivados hidroxialquilicos.⁴⁰ También se los puede encontrar junto a otros aditivos para mejorar sus propiedades, como en mezclas con nanopartículas (np),⁴¹ y con tetraboratos de sodio anhidros como retardadores.⁴² En la Figura 1.8 se observan las estructuras de dos polímeros de uso frecuente como LCM.

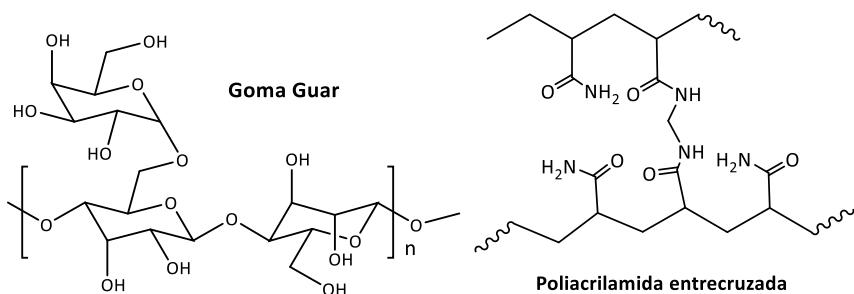


Figura 1.8. Estructura de goma guar y poliacrilamida entrecruzada con BIS.

1.4. Recuperación mejorada de petróleo (EOR)

Desde hace tiempo atrás, un número creciente de yacimientos petroleros han alcanzado su madurez, observando una disminución de su producción. Un estudio en profundidad permitió desarrollar técnicas de recuperación mejorada, que logran un incremento adicional de entre 15 % al 35 % en promedio, respecto al petróleo en formación (OIP), por lo tanto, todavía ofrecen un potencial de producción considerable (respecto del petróleo original in situ se puede obtener entre 1 °, 2 ° y 3 ° una recuperación de hasta el 75 %). De allí el gran interés que surgió en la aplicación y perfeccionamiento de las técnicas que generen valores agregados a los campos ya maduros.

En una primera instancia, se lograría producir hidrocarburo por la energía natural de los fluidos y la descompresión de las rocas, lo que se denomina **Recuperación primaria**. Después de esta fase de agotamiento, la cantidad de petróleo recuperado en la superficie representa en promedio entre 5 y 15 % de la reserva inicial. Por lo tanto, es necesario, en una segunda fase, emplear otras técnicas. El método más utilizado consiste en inyectar agua a través de pozos de inyección. Esto se conoce comúnmente como **Recuperación secundaria**. Esta segunda fase se detiene cuando el contenido de agua en el fluido producido es demasiado alto. En términos de tasa de recuperación adicional, la ganancia aquí es de aproximadamente 10 - 20 %.

La tercera fase de producción se conoce como **Recuperación terciaria** o Enhanced Oil Recovery (EOR, por sus siglas en inglés). Su objetivo es recuperar entre 10 y 35 % de petróleo adicional. El término EOR incluye técnicas térmicas, químicas, inyección de gases (miscibles) y eléctricas, o bien microbianas, para mejorar la recuperación del hidrocarburo remanente.⁴³

Nos centraremos en esta última fase de la recuperación de petróleo, particularmente en recuperación terciaria química, donde se ven involucrados materiales poliméricos de interés.

1.4.1. Recuperación terciaria: Química (CEOR)

Entre las técnicas de recuperación terciaria, la técnica química, se denomina **Chemical Enhanced Oil Recovery (CEOR)**. Esta técnica implica la inyección, al menos, de polímeros solubles en agua. Este tratamiento es una técnica sencilla con una larga historia comercial y resultados probados. La inyección de soluciones diluidas de polímero (polymer flooding) en la formación provee, gracias al aumento de la viscosidad, la eficiencia de barrido se ve mejorada y proporciona un control de movilidad del agua y de los hidrocarburos.

La inyección de polímero puede combinarse con otros compuestos químicos, que facilitan la recuperación del hidrocarburo. Entre estos compuestos adicionales, se puede mencionar el uso de una base inorgánica u orgánica capaz de saponificar los aceites y formar tensoactivos *in situ*. A modo de resumen, de esta manera, las técnicas aplicadas se suelen clasificar según los componentes que son agregados al agua a inyectar. En el caso que sea sólo polímero, se indica como “P”; si además se incorpora tensoactivos “SP”; y si se incluye un aditivo alcalino se conoce como “ASP”.

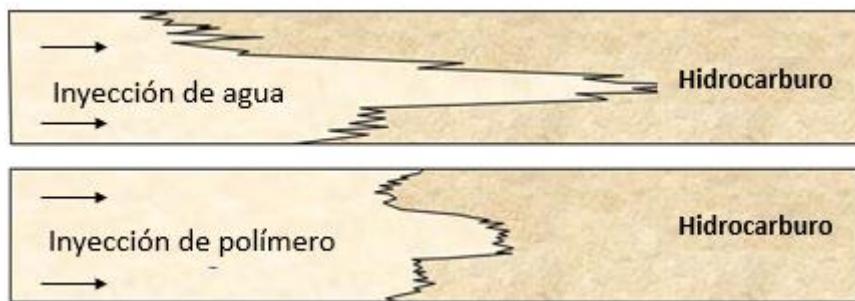


Figura 1.9. Ejemplificación del barrido de petróleo con agua vs barrido con polímero. (Adaptado de trabajo de Sorbie and Phil, 1991).⁶

En la Figura 1.9 se puede observar cómo la inyección de polímero barre como si fuera un pistón, el petróleo alojado, reduciendo el adedamiento o fingering, dado por la preferencia del agua por atravesar los canales de mayor permeabilidad por sobre los menos accesibles. En este caso, con la presencia de polímeros en solución generan que la viscosidad del fluido aumente, logrando un desplazamiento tanto de las zonas permeables como de las menos permeables de manera similar. Esto resulta en una producción más eficiente respecto a la utilización de únicamente agua.^{6,44,45}

Para aplicar las técnicas CEOR, se deben considerar varios aspectos, como las características del yacimiento (litología, estratigrafía, fracturas), distribución del hidrocarburo restante, patrón y espaciado de pozos, reología de la solución de polímero, temperatura y salinidad del reservorio, posibilidad de degradación del polímero, compatibilidad con otros productos químicos, costos y eficacia, entre otras características.⁴⁶

1.4.2. Polímeros para CEOR

Los polímeros que se suelen utilizar para recuperación terciaria (inyección de polímero), son aquellos basados en poliacrilamidas, más comúnmente poliacrilamidas parcialmente hidrolizadas (HPAM), las cuales son solubles en agua y desarrollan viscosidades adecuadas para

tal fin. Su uso se propuso originalmente ya que estaba disponible comercialmente para su aplicación en otras industrias, particularmente en la fabricación de papel y en aplicaciones como floculante.⁶

El uso de HPAM en CEOR, está ampliamente estudiado, por lo que se conoce que presenta limitaciones cuando la temperatura de reservorio y la concentración salina son elevadas, principalmente en presencia de cationes divalentes. Esto se debe a que a temperaturas mayores a 65°C comienzan a ocurrir procesos de hidrolisis, que aumentan su sensibilidad a la presencia de iones. De esta manera, el polímero cargado en un medio salino disminuye su volumen hidrodinámico y genera una reducción de la viscosidad. Se encuentran estudiadas las condiciones de temperatura, salinidad y cantidad de iones divalentes al cual ocurre la precipitación del polímero, y por ende su rango de aplicación.⁴⁷

Se han estudiado también la aplicación en recuperación mejorada de biopolímeros. La goma xántica (Figura 1.10), fue ampliamente analizada teniendo en cuenta inicialmente, su utilización en la industria alimenticia.⁶ Este biopolímero presenta muy buenas propiedades en términos de capacidad viscosificante y estabilidad frente a la cizalla.⁴⁸⁻⁵¹

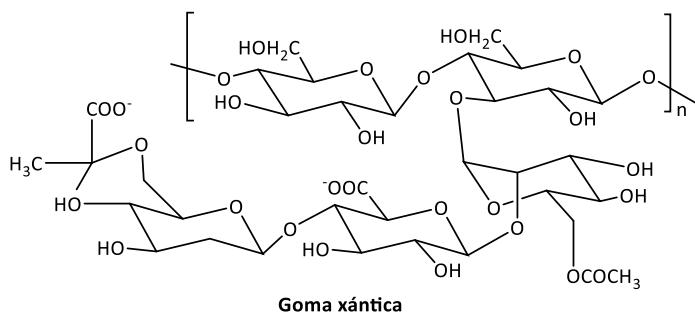


Figura 1.10. Estructura de goma xántica

Actualmente, algunas compañías ofrecen biopolímeros de la familia de los esquizofilano y escleroglucanos (Figura 1.11). Estos biopolímeros presentan estructuras muy similares, cuya diferencia se basa en las bacterias que los generan. El escleroglucano se trata de un polisacárido no iónico con un alto peso molecular que presenta una triple hélice semirrígida.^{51,52} Debido a que estos polímeros no presentan en su estructura, unidades monoméricas cargadas, presentan una alta tolerancia a la concentración salina e iones divalentes, y una baja adsorción en la superficie de la roca. La conformación de triple hélice los hace muy resistentes a altas temperaturas y a la cizalla.⁵³

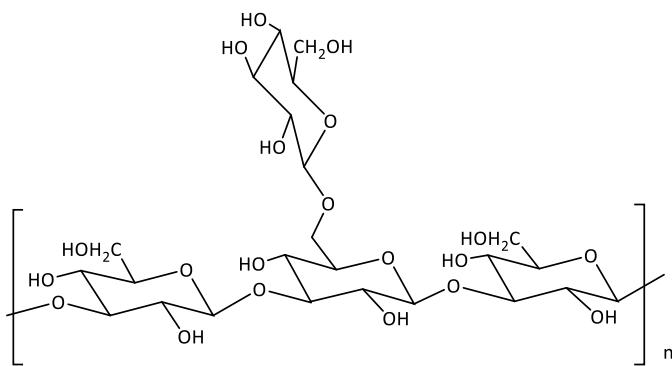


Figura 1.11. Unidad estructural del escleroglucano y esquizofilano.

Si bien los productos naturales cumplen estos requerimientos, resultan muy costosas y presentan problemas asociados a la purificación, generación de taponamientos indeseados en la formación, además de sufrir incontrolables degradaciones por ataque bacteriano a temperaturas bajas a moderadas.^{43,54}

La extensión de las técnicas de recuperación mejorada en reservorios cada vez más variados y hostiles, ha dado lugar a la necesidad de obtener nuevos polímeros que satisfagan las falencias que presentan los polímeros más comercializados como HPAM. De esta manera, sin el reemplazo de la HPAM por otros polímeros más resistentes, quedarían excluidos de la inyección de polímeros en campos cuyas condiciones de salinidad sean superiores a 35.000 ppm (TDS, cantidad de sólidos totales) y temperaturas mayores a 65 °C, así como durezas mayores a 2.000 ppm a esas temperaturas.

Actualmente existe una variedad de sistemas nuevos copolímeros acrílicos obtenidos a partir de acrilamida y monómeros como ácido 2-acriloilamino-2-metil-1-propansulfónico (ATBS) y *N*-vinilpirrolidona (NVP) (Figura 1.12). La presencia de estos monómeros tiene la función de proteger a la acrilamida, evitando su hidrólisis a alta temperatura y por otra parte hacerlos menos sensibles a los iones por lo que soportan altas concentraciones salinas y de iones divalentes. La desventaja que presentan estos nuevos polímeros comerciales es su alto costo. El peso molecular que se alcanzan en la síntesis no es elevado, por lo que es necesario utilizarlos en concentraciones mayores para alcanzar la viscosidad objetivo. Este hecho se ve reflejado en un aumento del costo del proceso de inyección.^{55,56} Si bien los polímeros que contienen ATBS pueden obtenerse con pesos moleculares más altos, y a un costo menor, éstos son solo estables hasta temperatura de 90 °C.⁵⁷

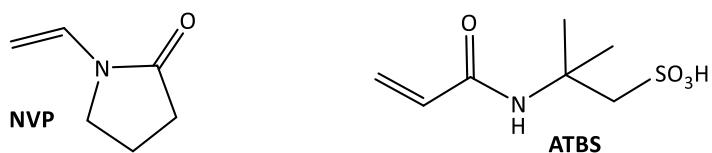


Figura 1.12. Estructura de monómeros ATBS y NVP

A pesar de que existen algunos polímeros comerciales que cubren parcialmente estas condiciones, los mismos tienen costos elevados, y por otra parte muchas veces el rendimiento en viscosidad es bajo, por lo cual el consumo de éstos sería bastante mayor comparado a una HPAM. Por lo tanto, se necesita continuar con la investigación e innovación de nuevos materiales que se vayan ajustando a las necesidades, tanto físico-químicas como económicas, que van surgiendo en el campo de la industria petrolera que nos presenta continuos desafíos. La utilización de polímeros resistentes a las condiciones hostiles generaría un impacto tanto económico como ambiental, al no requerir de fuentes de aguas naturales como ríos y lagos, y de evitar el ablandamiento del agua de producción, para ser utilizada en la preparación de las soluciones poliméricas.

1.4.3. Consideraciones económicas

La inyección de polímeros se trata de una técnica rentable probada por más de 40 años en aplicaciones comerciales. Los mejores proyectos comerciales han incrementado alrededor de 1 barril de petróleo por cada USD\$ 1 a USD\$ 3 de polímero.

Teniendo en cuenta lo costoso que es solo la perforación del pozo, para lo cual se requiere un gran capital de inversión, sumado a que los costos asociados a la exploración y extracción aumentan para encontrar nuevos yacimientos, lograr incrementar el factor de recobro al 1 % se traduciría en 60 billones de barriles extra. Mientras que las técnicas EOR son aplicadas a yacimientos conocidos, la infraestructura ya se encuentra localizada y el mercado disponible.

Por su parte, la inyección de polímeros reduce los costos relacionados al manejo de agua. El proceso requiere menos cantidad de agua para recuperar la misma cantidad de petróleo, por lo que los costos relacionados al tratamiento y manejo de aguas son reducidos. Además, el agua producida, la cual contiene polímero, puede ser reutilizada para futuras inyecciones. Por lo tanto, a largo plazo, la inyección de polímero puede ser menos costosa que los métodos por inyección de únicamente agua (water flooding).⁴⁴

1.4.4. Aplicaciones: Un poco de historia

China es uno de los países que más ha implementado el uso de inyección de polímero, desde 1972. Comenzó con concentraciones de HPAM de 1.000 - 1.300 ppm, que proveen de una viscosidad en superficie de 40 - 50 cp. A partir del 2002, aumentaron las concentraciones de polímeros a 2.000 - 2.500 ppm, (viscosidades en superficie de 150 - 300 cp). La tasa media de inyección era de aproximadamente 200 m³/día de polímero en cada pozo. Daqing es el proyecto de inyección de polímero más grande de China, alcanzando incrementos del 12 % en la recuperación de OIP.⁴⁴

Hacia fines de 1992, el incremento de la producción de petróleo debido a la inyección de polímeros fue 59.767 t (total), y 209 toneladas de petróleo crudo por tonelada de polímero inyectado. Si comparamos la utilización de polímero frente a la del uso únicamente de agua, la recuperación de petróleo aumentó 11,6 %. Por cada tonelada de petróleo crudo producido, la cantidad de agua inyectada fue de 29,5 m³ para inyección de agua, mientras que 7,6 m³, para las inyecciones de polímeros, por lo que se redujo la cantidad de agua utilizada ampliamente. La tasa de producción de petróleo por cada año fue de 2,7 % (OIP) para la inyección de agua y 8,2 % (OIP) para inyección de polímeros. Esto demuestra que la inyección de polímero logró aumentar tanto las reservas de agua como también la tasa de producción de los yacimientos petrolíferos de Daqing.⁵⁸

Sin embargo, a pesar de numerosos éxitos y resultados alentadores reportados en múltiples experiencias de campo, el número de aplicaciones a gran escala o comerciales todavía se considera relativamente bajo, excepto en Canadá y China. También cabe mencionar otros ejemplos de países que informan la utilización de inyección de polímeros a gran escala (mayor a 10 pozos inyectores) como Albania, Argentina y Omán. Manrique et al., describen observaciones históricas y recientes en la inyección de polímeros en diferentes regiones mundiales.⁵⁹⁻⁶¹

En Argentina, encontramos algunos ejemplos, como es el caso de Diadema y El Corcobo. En ellos se utilizaron concentraciones de polímero de 1.500 - 3.000 ppm y 1.000 ppm respectivamente.⁴⁴

1.4.4.1. Ejemplo de EOR en Argentina. *Primer piloto de YPF*

Grimbeek II es un reservorio heterogéneo, produciendo desde la formación El Trébol la cual pertenece a la cuenca del Golfo San Jorge, Comodoro Rivadavia. Las condiciones del reservorio

donde se realizó el piloto de inyección de polímero fueron las siguientes: porosidad entre 22 % a 32 %, la permeabilidad mayor a 1 Darcy; 120 cp la viscosidad del hidrocarburo a los 60 °C de temperatura del reservorio; cuya agua de formación contenía entre 25.000 a 32.000 ppm de TDS (sólidos totales disueltos) y una dureza de 100 ppm (contenido de cationes divalentes). El pozo llevaba 10 años de recuperación primaria, y luego 3 años de recuperación secundaria por inyección con agua (water flooding), con un caudal de 100 m³/día por pozo inyector. El área piloto constaba de 10 pozos productores y 4 pozos inyectores.

El agua utilizada para preparación de solución de polímero a inyectar era de menor salinidad que la de la formación, siendo de 10.500 ppm a 12.100 ppm de TDS. El polímero utilizado fue HPAM de 18 MDa de peso molecular, a una concentración de 2.500 a 3.000 ppm.

Se obtuvo un incremento de la producción de petróleo mayor al 11 % OIP, luego de 12 meses de recuperación terciaria, logrando una reducción de agua a inyectar de 34.588 m³, lo cual es un gran impacto en el aspecto económico y ambiental.⁶²

1.5. Objetivos

1.5.1. Objetivos generales

El objetivo general del trabajo de tesis es el desarrollo de nuevos materiales que puedan satisfacer los requerimientos de la Industria Petrolera. Se centró en la búsqueda, desarrollo y síntesis de nuevos polímeros que respondan a los desafíos de alcanzar sitios donde los productos convencionales pierden validez.

En virtud de los grandes volúmenes de materiales requeridos para los procesos de Upstream mencionados anteriormente, la posibilidad de manejar de manera más eficiente cada uno de ellos es vital tanto para los aspectos técnicos como los económicos. Es allí donde urge la necesidad de disponer de materiales que se ajusten a los desafíos que imparten cada uno de los procesos.

En los procesos de estimulación hidráulica, los requerimientos se basan en la disponibilidad de agentes de sostén de baja densidad que puedan alcanzar fracturas distales y que presenten la resistencia adecuada tanto mecánica como química, logrando así una correcta conductividad. En el trabajo se plantea el desarrollo de agentes de sostén poliméricos ultralivianos a través de polimerizaciones radicalarias en suspensión, así como su caracterización y posible aplicación para tal fin.

Otro objetivo es la obtención de polímeros solubles en agua con gran capacidad viscosificante que puedan ser utilizados en condiciones de alta salinidad y/o alta temperaturas. Su posible aplicación está dirigida a recuperación mejorada de petróleo (EOR) en condiciones hostiles, donde los polímeros comerciales como HPAM pierden su potencial. La estrategia que se llevará a cabo es la modificación de polímeros ya disponibles, de forma tal de mantener los pesos moleculares que no logran alcanzar los comerciales para condiciones hostiles, e incorporar grupos funcionales a la cadena polimérica que aporten resistencia frente a la temperatura o a la salinidad. Luego de la modificación sintética, se caracterizará y se analizará su reología como también su resistencia a condiciones hostiles.

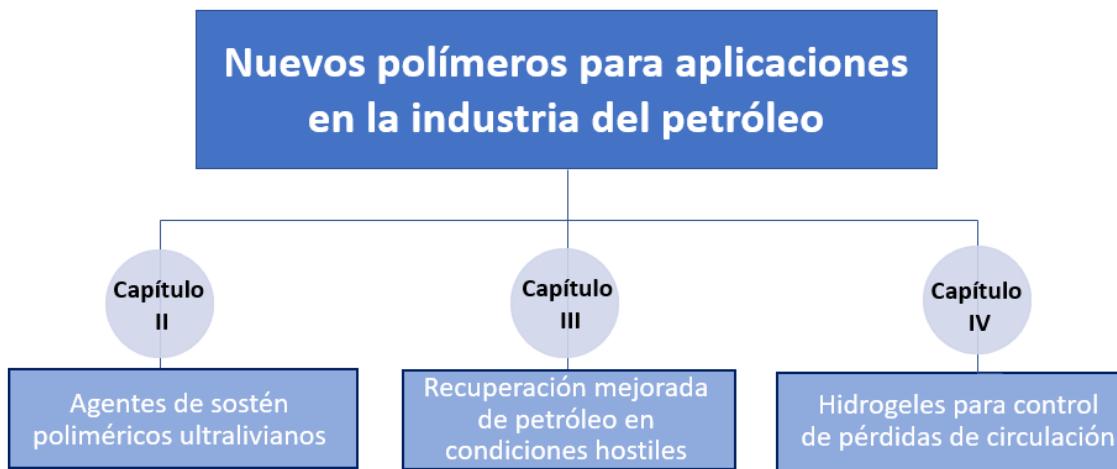
El último objetivo, se basa en la síntesis de hidrogeles con posibilidad de bloquear fisuras o fracturas. Para ello se diseñan polimerizaciones en solución de los monómeros mono y bifuncionales correspondientes. Se ensayarán también, la posibilidad de formación de interacciones físicas con compuestos inorgánicos. Una vez obtenido el material, se evaluará su capacidad obturante, para poder ser utilizado como LCM.

1.5.2. Objetivos particulares

Los objetivos específicos propuestos para este trabajo de tesis doctoral son:

- Obtención de copolímeros resistente en presencia de micro- y nanocargas en el material que puedan ser utilizados como agentes de sostén ultralivianos
- Modificación química de polímeros comerciales por incorporación de anillos oxazólicos y oxadiazólicos como sustituyentes pendientes de la cadena polimérica para ser utilizados como insumos en condiciones hostiles.
- Obtención de hidrogeles por polimerización en solución, para ser utilizados para perdidas de circulación

En el Esquema 1.1 se representan los tres enfoques en los que se basa el presente trabajo de la tesis.



Esquema 1.1. Diagrama de objetivos del trabajo.

Para conocer la motivación de la realización de cada uno de ellos, es necesaria la compresión de la función que se espera del material, así como sus propiedades asociadas. De esta manera, se describió en esta sección el marco de las actividades de la industria petrolera, y en cada capítulo se describirá brevemente algunos aspectos contextuales y conceptos para el desarrollo particular de cada material polimérico.

1.6. Bibliografía

- (1) Saldívar-Guerra, E.; Vivaldo-Lima, E. Introduction to Polymers and Polymer Types. In *Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing*; Saldívar-Guerra, E., Vivaldo-Lima, E., Eds.; John Wiley & Sons, Inc, 2013; pp 1–13.
- (2) Odian, G. *Principles of Polymerization*, 4ta ed.; 2004. <https://doi.org/10.1002/047147875X>.
- (3) Samrot, A. V.; Sean, T. C.; Kudaiyappan, T.; Bisayarah, U.; Mirarmandi, A.; Faradjeva, E.; Abubakar, A.; Ali, H. H.; Angalene, J. L. A.; Suresh Kumar, S. Production, Characterization and Application of Nanocarriers Made of Polysaccharides, Proteins, Bio-Polyesters and Other Biopolymers: A Review. *International Journal of Biological Macromolecules*. Elsevier B.V. December 15, 2020, pp 3088–3105. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.10.104>.
- (4) Alsabagh, A. M.; Abdou, M. I.; Ahmed, H. E.; Khalil, A. A.; Aboulrous, A. A. Evaluation of Some Natural Water-Insoluble Cellulosic Material as Lost Circulation Control Additives in Water-Based Drilling Fluid. *Egypt. J. Pet.* **2015**, 24 (4), 461–468. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.06.004>.
- (5) Jana, P.; Shyam, M.; Singh, S.; Jayaprakash, V.; Dev, A. Biodegradable Polymers in Drug Delivery and Oral Vaccination. *European Polymer Journal*. Elsevier Ltd January 5, 2021, p 110155. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.110155>.
- (6) Sorbie, K. S.; Phil, D. *Polymer-Improved Oil Recovery*, Firts.; Springer Science+ Business Media, LLC: New Delhi, India, 1991. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-3044-8>.
- (7) Jain, R.; Paswan, B. K.; Mahto, T. K.; Mahto, V. Study the Effect of Synthesized Graft Copolymer on the Inhibitive Water Based Drilling Fluid System. *Egypt. J. Pet.* **2017**, 26 (4), 875–883. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.03.016>.
- (8) O’Leary, W. B.; Boivin, J. W.; Dasinger, B. L.; Beck, D.; Goldman, I. M.; Wernau, W. C. Biocide Evaluation Against Sessile Xanthan Polymer-Degrading Bacteria. *SPE Reserv. Eng.* **1987**, 647–652. <https://doi.org/10.2118/13588-PA>.
- (9) Zoveidavianpoor, M.; Gharibi, A. Application of Polymers for Coating of Proppant in Hydraulic Fracturing of Subterranean Formations : A Comprehensive Review. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* **2015**, 24, 197–209. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2015.03.024>.
- (10) Magzoub, M. I.; Salehi, S.; Hussein, I. A.; Nasser, M. S. Loss Circulation in Drilling and Well Construction: The Significance of Applications of Crosslinked Polymers in Wellbore Strengthening: A Review. *J. Pet. Sci. Eng.* **2020**, 185, 106653. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106653>.
- (11) Sojka, R. E.; Bjorneberg, D. L.; Entry, J. A.; Lentz, R. D.; Orts, W. J. *Polyacrylamide in Agriculture and Environmental Land Management*; Elsevier Masson SAS, 2007; Vol. 92. [https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(04\)92002-0](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(04)92002-0).
- (12) Pinelli, F.; Magagnin, L.; Rossi, F. Progress in Hydrogels for Sensing Applications : A Review. *Mater. Today Chem.* **2020**, 17, 100317. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2020.100317>.
- (13) Taimur, S.; Hassan, M. I.; Yasin, T. Removal of Copper Using Novel Amidoxime Based Chelating Nanohybrid Adsorbent. *Eur. Polym. J.* **2017**, 95, 93–104. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.08.004>.

- (14) Aswathy, S. H.; Narendrakumar, U.; Manjubala, I. Commercial Hydrogels for Biomedical Applications. *Heliyon* **2020**, *6* (4), e03719. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03719>.
- (15) Hamza, A.; Shamlooh, M.; Hussein, I. A.; Nasser, M.; Salehi, S. Polymeric Formulations Used for Loss Circulation Materials and Wellbore Strengthening Applications in Oil and Gas Wells: A Review. *J. Pet. Sci. Eng.* **2019**, *180*, 197–214. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.05.022>.
- (16) Sivakumar, P.; Sircar, A.; Deka, B.; Silviya Anumegalai, A.; Suresh Moorthi, P.; Yasvanthrajan, N. Flow Improvers for Assured Flow of Crude Oil in Midstream Pipeline - A Review. *J. Pet. Sci. Eng.* **2018**, *164*, 24–30. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.01.022>.
- (17) Tarbuck, E. J.; Lutgens, F. K. *Ciencias de La Tierra. Una Introducción a La Geología Física*, 8va ed.; Martín-Romo, M., Ed.; Pearson Educación: Madrid, 2005; Vol. 30.
- (18) IAPG. Hidrocarburos no convencionales <http://www.shaleenargentina.com.ar/hidrocarburos-no-convencionales>.
- (19) Aadnoy, B.; Looyeh, R. Shale Oil, Shale Gas, and Hydraulic Fracturing. In *Petroleum Rock Mechanics*; 2019; pp 357–389. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815903-3.00016-9>.
- (20) Speight, J. G. *Handbook of Hydraulic Fracturing*, First.; John Wiley & Sons: WY, USA, 2016.
- (21) Pangilinan, K. D.; Leon, A. C. C. De; Advincula, R. C. Polymers for Proppants Used in Hydraulic Fracturing. **2016**, *145*, 154–160. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2016.03.022>.
- (22) De Campos, V. P. P.; Sansone, E. C.; E Silva, G. F. B. L. Hydraulic Fracturing Proppants. *Ceramica* **2018**, *64*, 219–229. <https://doi.org/10.1590/0366-69132018643702219>.
- (23) Menga, M.; Solsona, M. N. Panorama de Mercado de Rocas y Minerales Industriales- Arenas Para Fracking. *Dirección de Gestión de Servicios y Prestaciones Complementarias*. 2019.
- (24) Katende, A.; Boyou, N. V.; Ismail, I.; Chung, D. Z.; Sagala, F.; Hussein, N.; Ismail, M. S. Improving the Performance of Oil Based Mud and Water Based Mud in a High Temperature Hole Using Nanosilica Nanoparticles. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2019**, *577*, 645–673. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.05.088>.
- (25) Siddig, O.; Mahmoud, A. A.; Elkataatny, S. A Review of Different Approaches for Water-Based Drilling Fluid Filter Cake Removal. *J. Pet. Sci. Eng.* **2020**, *192*, 107346. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107346>.
- (26) Arshad, U.; Jain, B.; Pardawalla, H.; Gupta, N.; Meyer, A. Engineered Fiber-Based Loss Circulation Control Pills to Successfully Combat Severe Loss Circulation Challenges during Drilling and Casing Cementing in Northern Pakistan. *SPE Lat. Am. Caribb. Pet. Eng. Conf. Proc.* **2014**, *2*, 968–976. <https://doi.org/10.2118/169343-ms>.
- (27) Calçada, L. A.; Neto, O. A. D.; Magalhães, S. C.; Scheid, C. M.; Filho, M. N. B.; Waldmann, A. T. A. Evaluation of Suspension Flow and Particulate Materials for Control of Fluid Losses in Drilling Operation. *J. Pet. Sci. Eng.* **2015**, *131*, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2015.04.007>.
- (28) Ivan, C. D.; Bruton, J. R.; Thiercelin, M.; Bedel, J. Making a Case for Rethinking Lost

- Circulation Treatments in Induced Fractures- SPE 77353. *SPE Annu. Tech. Conf. Exhib. held San Antonio, Texas, 29 Sept. Oct. 2002*, 1–8.
- (29) Zhu, Q.; Wang, Y.; Zhang, Y.; Wang, Z.; Wang, Z.; Liu, C. Successful Applications of a Novel Compound Lost Circulation Additive with Variable Structure (SPE-192403-MS). *SPE Kingdom Saudi Arab. Annu. Tech. Symp. Exhib. 2018*, 1–16. <https://doi.org/10.2118/192403-MS>.
- (30) Bruton, J. R.; Ivan, C. D.; Heinz, T. J. Lost Circulation Control : Evolving Techniques and Strategies to Reduce Downhole Mud Losses. *SPE/IADC Drill. Conf. held Amsterdam, Netherlands, 27 February–1 March 2001*, 1–9.
- (31) Fidan, E.; Babadagli, T.; Kuru, E. Use of Cement as Lost-Circulation Material: Best Practices. *Can. Int. Pet. Conf. 55th Annu. Tech. Meet. Calgary, Alberta, Canada, June 8 – 10 2004*, 1–11. <https://doi.org/10.2118/2004-090>.
- (32) Boukadi, F.; Yaghi, B.; Al-hadrami, H.; Bemani, A.; Babadagli, T.; De Mestre, P. A Comparative Study of Lost Circulation Materials. *Energy Sources 2004*, 26, 1043–1051. <https://doi.org/10.1080/00908310490494612>.
- (33) Alsaba, M.; Nygaard, R.; Hareland, G.; State, O. Review of Lost Circulation Materials and Treatments with an Updated Classification. *AADE Fluids Tech. Conf. Exhib. 2014*, 1–9.
- (34) Zhu, D.; Bai, B.; Hou, J. Polymer Gel Systems for Water Management in High-Temperature Petroleum Reservoirs : A Chemical Review. *Energy and Fuels 2017*, 31, 13063–13087. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02897>.
- (35) Magzoub, M. I.; Salehi, S.; Hussein, I. A.; Nasser, M. S. Loss Circulation in Drilling and Well Construction : The Significance of Applications of Crosslinked Polymers in Wellbore Strengthening : A Review. *J. Pet. Sci. Eng. 2020*, 185, 106653. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106653>.
- (36) Savari, S.; Whitfill, D.; Jamison, D.; Kumar, A. A Method To Evaluate Lost-Circulation Materials - Investigation of Effective Wellbore-Strengthening Applications. *SPE Drill. Complet. 2014*, 29. <https://doi.org/10.2118/167977-MS>.
- (37) Zhong, H.; Shen, G.; Yang, P.; Qiu, Z.; Jin, J.; Xing, X. Mitigation of Lost Circulation in Oil-Based Drilling Fluids Using Oil Absorbent Polymers. *Materials (Basel) 2018*, 11, 2020. <https://doi.org/10.3390/ma11102020>.
- (38) Kefi, S.; Lee, J. C.; Shindgikar, N. D.; Brunet-Cambus, C.; Vidick, B.; Diaz, N. I. Optimizing in Four Steps Composite Lost-Circulation Pills Without Knowing Loss Zone Width-SPE 133735. *IADC/SPE Asia Pacific Drill. Technol. Conf. Exhib. held Ho Chi Minh City, Vietnam, 1–3 Novemb. 2010*.
- (39) Ghassemzadeh, J. Lost Circulation Material for Oilfield Use. US 7,923,413 B2, 2011.
- (40) Brannon, H. D.; Hudson, H. G.; Bray, W. S. Use of Composites Having Deformable Core and Viscosifying Agent Coated Thereon in Well Treatment Operations. US 9,637,675 B2, 2017.
- (41) Cox, J. R.; Hooisweng, O.; Eichmann, S. L.; Schmidt, H. K. Polysaccharide Coated Nanoparticle Compositions Comprising Ions. US 10,308,865 B2, 2019.
- (42) Donaldson, A.; Lawson, J.; Power, D.; Norma, L. R. Method and Compositions for Delaying the Crosslinking of Crosslinkable Polysaccharide-Based Lost Circulation Materials. WO 99/52991, 1999.

- (43) Gaillard, N.; Sanders, D.; Favero, C. Improved Oil Recovery Using Thermally and Chemically Protected Compositions Based on Co-and Ter-Polymers Containing Acrylamide. *SPE Improv. Oil Recover. Symp.* **2010**, 1–11. <https://doi.org/10.2118/129756-MS>.
- (44) Seright, R. S. How Much Polymer Should Be Injected during a Polymer Flood? *SPE - DOE Improv. Oil Recover. Symp. Proc.* **2016**, No. April, 11–13. <https://doi.org/10.2118/179543-ms>.
- (45) Morel, D.; Vert, M.; Gauchet, R.; Bouger, Y. First Polymer Injection in Deep Offshore Field Angola : Recent Advances in the Dalia / Camelia Field Case-SPE 135735. *SPE Annu. Tech. Conf. Exhib. Florence, Italy, 19-22 Sept.* **2012**.
- (46) Thomas, A.; Gaillard, N.; Favero, C. Some Key Features to Consider When Studying Acrylamide-Based Polymers for Chemical Enhanced Oil Recovery. *Oil Gas Sci. Technol.* **2012**, 67 (6), 887–902. <https://doi.org/10.2516/ogst2012065>.
- (47) Moradi-Araghi, A.; Doe, P. H. Hydrolysis and Precipitation of Polyacrylamides in Hard Brines at Elevated Temperatures. *SPE Reserv. Eng.* **1987**, 189–198.
- (48) Seright, R. S.; Henrici, B. J. Xanthan Stability at Elevated Temperatures. *SPE Reserv. Eng.* **1990**, 5 (1), 52–60. <https://doi.org/10.2118/14946-PA>.
- (49) Guo, X. H.; Li, W. D.; Tian, J.; Liu, Y. Z.; Dev, R. E. S. I. P. E. Pilot Test of Xanthan Gum Flooding in Shengli Oilfield. *Spe Asia Pacific Impr. Oil Recover. Conf. [Apiorc 99] (Kuala Lumpur, Malaysia, 10/25-26/1999) Proc.* **1999**, No. 200006.
- (50) Huang, Y.; Sorbie, K. S. Scleroglucan Behavior in Flow Through Porous Media: Comparison of Adsorption and In-Situ Rheology With Xanthan. *Proc. SPE Int. Symp. Oilf. Chem.* **1993**, 223–234. <https://doi.org/10.2118/25173-MS>.
- (51) Rivenq, R. C.; Donche, A.; Nolk, C. Improved Scleroglucan for Polymer Flooding under Harsh Reservoir Conditions. *SPE Reserv. Eng.* **1992**.
- (52) Kulawardana, E. U.; Koh, H.; Kim, D. H.; Liyanage, P. J.; Upamali, K.; Huh, C.; Weerasooriya, U.; Pope, G. A. Rheology and Transport of Improved EOR Polymers under Harsh Reservoir Conditions. *SPE Improv. Oil Recover. Symp.* **2013**, 1–14. <https://doi.org/10.2118/154294-MS>.
- (53) Alagic, E.; Dopffel, N.; Bødtker, G.; Hovland, B.; Norwegian, N. Biodegradation Mitigation and Protection Strategies for the Biopolymer Schizophyllan. **2020**.
- (54) Huang, N.; Guan, Y.; Zhu, X. X.; Zhang, Y. Swelling Kinetics of Microgels Embedded in a Polyacrylamide Hydrogel Matrix. *ChemPhysChem* **2014**, 15 (9), 1785–1792. <https://doi.org/10.1002/cphc.201400027>.
- (55) Gaillard, N.; Giovannetti, B.; Favero, C.; Caritey, J.-P.; Dupuis, G.; Zaitoun, A. New Water Soluble Anionic NVP Acrylamide Terpolymers for Use in Harsh EOR Conditions-SPE 169108-MS. *SPE Improv. Oil Recover. Symp. held Tulsa, Oklahoma, USA* **2014**, 1–18. <https://doi.org/10.2118/169108-MS>.
- (56) Gaillard, N.; Giovannetti, B.; Leblanc, T.; Thomas, A.; Braun, O.; Favero, C. Selection of Customized Polymers to Enhance Oil Recovery from High Temperature Reservoirs. *SPE Lat. Am. Caribb. Pet. Eng. Conf. held Quito, Ecuador, 18–20 Novemb.* **2015**, 1–15.
- (57) Pizzinelli, C. S.; Masserano, F.; Dresda, S.; Cimino, R.; Braccaletti, E.; El Rahman, A. A. Polymer Injection: EOR Application in North African Field From Lab Analysis to Project

- Start-Up. In *Offshore Mediterranean Conference and Exhibition, Ravenna, Italy*; 2015.
- (58) Wang, D.; Hao, Y.; Delamaide, E.; Jiang, X. Results of Two Polymer Flooding Pilots in the Central Area of Daqing Oil Field. *Proc. - SPE Annu. Tech. Conf. Exhib.* **1993**, 299–305. <https://doi.org/10.2523/26401-ms>.
- (59) Renouf, G. A Survey of Polymer Flooding in Western Canada- SPE169062MS. *This Pap. was Prep. Present. SPE Improv. Oil Recover. Symp. held Tulsa, Oklahoma, USA, 12–16 April 2014*, 1–16.
- (60) Buciak, J.; Sancet, G. F.; Pozo, L. Del; Capsa, G. Polymer-Flooding-Pilot Learning Curve : Five-Plus Years ' Experience To Reduce Cost per Incremental Barrel of Oil- SPE 166255. *SPE Annu. Tech. Conf. Exhib. New Orleans, 30 Sept. Oct. 2015*, 11–19.
- (61) Manrique, E.; Ahmadi, M.; Samani, S. Historical and Recent Observations in Polymer Floods: An Update Review. *CT&F - Ciencia, Tecnol. y Futur.* **2017**, 6 (5), 17–48.
- (62) Juri, J. E.; Ruiz, A. M.; Pedersen, G.; Pagliero, P.; Blanco, H.; Eguia, V.; Vazquez, P.; Bernhardt, C.; Schein, F.; Villarroel, G.; Tosi, A.; Serrano, V. Grimbeek2: First Successful Application Polymer Flooding in Multilayer Reservoir at YPF. Interpretation of Polymer Flooding Response. *SPE Lat. Am. Caribb. Pet. Eng. Conf. Proc.* **2017**. <https://doi.org/10.2118/185487-ms>.

CAPÍTULO II

Agentes de sostén ultralivianos poliméricos

CAPITULO II: Agentes de sostén ultralivianos poliméricos

2.1. Introducción

En los últimos tiempos, los reservorios no convencionales han sido explorados ampliamente, y por ende se produjo un desarrollo muy importante en los procesos que involucran su producción. Estos reservorios tienen una permeabilidad muy baja (por debajo de 0,0001 mD) y deben fracturarse hidráulicamente para generar canales de alta conductividad. La estimulación hidráulica produce una cantidad importante de fracturas en el reservorio que interactúan con fracturas naturales preexistentes. La interacción genera una compleja red de fracturas que facilita el flujo de hidrocarburos desde la roca hasta el pozo. En la Figura 2.1 se presenta en forma esquemática el proceso de fractura hidráulica.

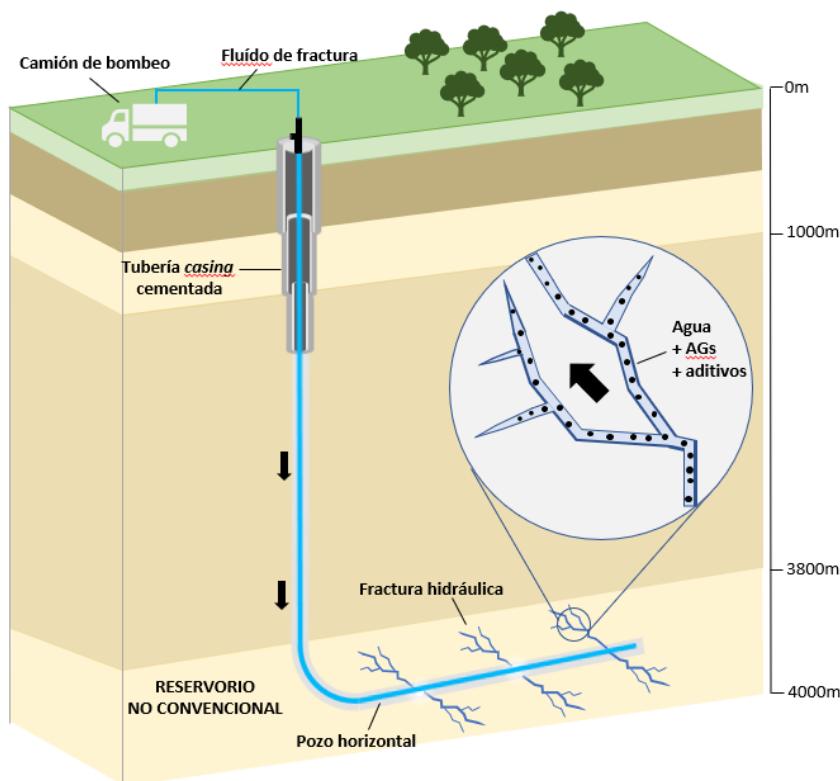


Figura 2.1. Representación de una fractura hidráulica en pozo horizontal.

Un fluido de fractura típico consiste en una mezcla de agua, agentes de sostén (AGs) y materiales viscosificantes, entre varios otros productos químicos. Los AGs son suspendidos en los fluidos de fractura e inyectados para mantener abiertas las fracturas durante la producción.^{1,2}

2.1.1. ¿Qué son los agentes de sostén?

Cuando se hace una fractura en una arenisca (y también en algunos carbonatos) es necesario utilizar un componente que impida que la fractura se cierre completamente una vez terminado el bombeo, y que garantice una conductividad al canal recién creado. Este material es lo que llamamos "agente de sostén", "agente apuntalante" o proppant (AGs). Este material se suspende en el fluido de fractura y se inyecta, para mantener las fracturas abiertas resistiendo la tensión de cierre, y alcanzar la conductividad de fractura crítica para que fluyan los fluidos.³

Los apuntalantes trabajan a varios kilómetros de profundidad, por lo que deben soportar todo tipo de condiciones hostiles, como temperaturas elevadas, altas presiones y, a veces, mezclas ácidas bombeadas en pozos para remediar el daño de la formación. Por lo tanto, la calidad de los AGs es crucial para el éxito de la fracturación hidráulica.⁴

Un aspecto importante de este proceso es el empaque de agentes de sostén (AGs) en las fracturas que permiten mantenerla abierta y conductiva, durante toda la vida productiva del pozo. Sin embargo, lejos del pozo, la distribución de AGs no siempre es eficiente, resultando con muy poco o incluso ningún producto que actúe para apuntalar.

2.1.2. ¿Qué propiedades debe tener AGs?

Este material debe tener ciertas propiedades físicas y mecánicas, principalmente una alta resistencia a los esfuerzos. También debe resistir a la corrosión, porque en ciertos ambientes hay ácido sulfídrico (H_2S) o dióxido de carbono (CO_2) en el fluido de producción, o a futuro se pueden prever tratamientos ácidos. El agente de sostén debe tener una gravedad específica lo más baja posible para evitar su segregación y decantación en el fluido de transporte en el fondo de la fractura. Asimismo, como son materiales que se utilizan en gran volumen es muy importante que el costo sea lo más bajo posible. De esta manera se resumen ciertas características que deberían presentar los AGs para ser aplicados para fractura hidráulica:^{5,6}

- ✓ Gravedad específica entre 1 - 3 g/cm³
- ✓ Resistencia mecánica suficiente para poder soportar tensiones de cierre de 138 MPa (20.000 psi)
- ✓ Resistencia química, inertes en salmuera a temperaturas de hasta 200 °C.
- ✓ Esfericidad y redondez.

- ✓ Precio competitivo con respecto a las arenas naturales
- ✓ Distribución de tamaño estrecha

La esfericidad y redondez de los materiales empleados como AGs se caracteriza a partir de una estimación visual, asignando un valor que corresponda con la cuadrícula de la Figura 2.2.⁷

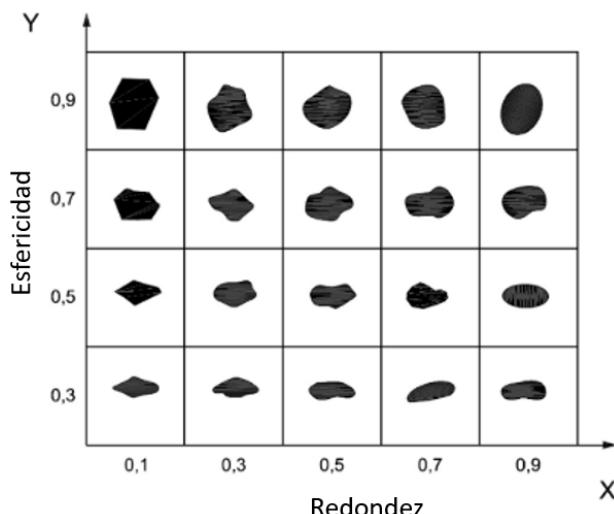


Figura 2.2. Gráfico de estimación visual de redondez (x) y esfericidad (y).⁷

2.1.3. Tipos de agentes de sostén y sus problemáticas

En el mercado hay una amplia variedad de AGs disponibles. Los más utilizados son los de sílice (arenas naturales), cerámicos, arenas recubiertas de resina y bauxita, en función de la presión que deben soportar. En la Figura 2.3 se muestran algunos de los AGs mencionados.⁸



Figura 2.3. Imágenes de cuatro tipos de agentes de sostén, a) arenas naturales, b) arenas resinadas, c) cerámicos, d) cerámicos recubiertos.⁸

En este contexto, los productos que se usan ampliamente debido a su bajo costo y alta disponibilidad son las arenas naturales. Sin embargo, estas suelen presentar la desventaja de perder su esfericidad y redondez por efecto de la presión que soportan, reduciendo la conductividad de la fractura.

Por otra parte, los AGs cerámicos presentan una mejor resistencia y una excelente estabilidad térmica. Sin embargo, son más costosos y presentan densidades muy elevadas que generan sedimentación del material, debido a la gran diferencia de densidad entre los AGs (2 – 3 g/cm³) y agua (1 – 1,05 g/cm³). De esta manera, el rápido asentamiento de AG en fluidos de baja viscosidad, evitan que los mismos fluyan hacia los extremos de las fracturas. Esto resulta ser el inconveniente principal de los AGs típicos. Actualmente, esta situación se soluciona, parcialmente, aumentando el caudal de bombeo y disminuyendo drásticamente el tamaño de partícula del AGs. Sin embargo, el asentamiento no se puede evitar por completo. El hecho de emplear fluidos o geles muy viscosos para transportarlos, introduce altas cargas en las bombas de inyección y aumentan los requisitos de energía de bombeo, así como también los costos.⁹⁻¹¹

Por lo tanto, los apuntalantes ultralivianos (ASUL) son preferidos en algunas aplicaciones, ya que reducen la sedimentación del apuntalante, requieren una viscosidad más baja del fluido de fractura y permiten un incremento de la longitud de la fractura que logran alcanzar.

2.1.4. Características que deben cumplir los Agentes de sostén ultralivianos

Para clasificar a un material como agente de sostén ultraliviano (ASUL), hay una serie de características que debe reunir:

- ✓ Densidad debe ser inferior a 1,5 g/cm³.
- ✓ Granulometría: el 90 % p/p debe presentar granulometría que se encuentre entre tamices ASTM# 12 (1,7 mm) y # 60 (0,25 mm) de acuerdo con norma ISO 13503 parte 2.
- ✓ Geometría: presentar una esfericidad y redondez igual o superior al índice 0,7 (punto 11 norma ISO 13503 parte 2)
- ✓ Resistencia mecánica: presentar un residuo inferior al 14 % p/p, luego de ser sometido a una presión de 5.000 psi en granulometría # 16/30 (punto 11 norma ISO 13503 parte 2).

- ✓ Resistencia química: el porcentaje de pérdida de masa por solubilidad en ácido clorhídrico-fluorhídrico (12:3), debe ser inferior al 2 %.
- ✓ Resistencia a solventes orgánicos: el porcentaje de pérdida de masa por solubilidad en solventes orgánicos no debe exceder a un 2 %.
- ✓ Conductividad de fractura: se evalúa la conductividad y permeabilidad en un ensayo emulando las condiciones de reservorio, de acuerdo con norma ISO 13503 parte 5.
- ✓ Resistencia térmica: debe mantener propiedades específicas hasta temperaturas de 120 °C.

2.1.5. Tipos y ejemplos de agentes de sostén ultralivianos

Los productos naturales como cáscaras de nueces, cáscaras de semillas y carozos de frutas fueron los primeros materiales utilizados como ASUL.¹² Estos pueden penetrar profundamente en la formación, pero su baja resistencia estructural limita su uso.¹³

Existen algunas metodologías para obtener ASUL con menor gravedad específica que la cerámica, como por ejemplo cerámicos porosos o arenas de sílice que están recubiertos con un material particulado.¹³ Alternativamente, Rickards et al., han informado que las cáscaras de nuez recubiertas con resinas han mejorado sus propiedades mecánicas. Por ejemplo, se han utilizado sistemas como furano, alcohol furfurílico, resinas fenólicas, resinas epoxi y polímeros, como agentes de recubrimiento para incrementar la resistencia mecánica.¹⁴ Por otra parte, Pangilinan et al. describieron otros tipos de recubrimientos como resinas fenólicas, termoplásticos, hidrogeles o recubrimientos fluorados, magnéticos o inorgánicos.¹⁵ En el trabajo de Zoveidavianpoor y Gharibi se describe la aplicación de polímeros para recubrimiento de apuntalantes, y las propiedades de estas partículas recubiertas. Algunos puntos débiles en los revestimientos de estos materiales son, por ejemplo, que el uso de furano no proporciona suficiente resistencia a la partícula recubierta; poliuretano, por otro lado, no se recomiendan cuando las temperaturas son superiores a 120 °C y la presión es superior a 7.500 psi.¹⁶

Diferentes polímeros, como estireno (PS) o poli(metacrilato de metilo) (PMMA), se pueden utilizar como ASUL, debido a su baja densidad, excelentes propiedades mecánicas y costo reducido.^{17,18} Por ejemplo, Chen et al. describió un copolímero de poli(metacrilato de metilo) ultraligero resistente al calor (PMMA)/microesferas de humo de sílice.¹⁹ Sin embargo, sus propiedades pueden ser mejorado con la adición de un agente de reticulación y / o un relleno. Igualmente, en ninguno de los casos anteriores se presentan los resultados de ensayos de

caracterización de apuntalantes, como pruebas de conductividad de fractura o pruebas de aplastamiento.

Las nanocargas se utilizan generalmente para reforzar la matriz polimérica en una composición muy baja.²⁰ Diferentes nanocargas se han empleado en la literatura, como sílice, arcilla, nanotubos de carbono, grafeno, nitruro de boro o fullerenos, entre otros.²¹

El negro de humo (NH) es un pigmento de bajo costo y presenta estabilidad química y térmica, por lo que podría mejorar las propiedades de la matriz polimérica. Encontramos en bibliografía trabajos previos con la incorporación de microesferas de grafito a la matriz de poliestireno obteniendo un material con baja densidad y resistente al calor.¹⁸ Estos materiales de bajo costo fueron sintetizados con éxito mediante polimerización en suspensión *in situ*. Asimismo, Bicerano et al., informan la síntesis de polímeros termoestables en presencia de nanorrellenos para uso como agentes de sostén ultralivianos. La matriz polimérica es un interpolímero de estireno-etilvinilbenceno-divinilbenceno y contiene un modificador de impacto que es el polibutadieno y un nanorrelleno.²² También encontramos otros trabajos donde incorporan negro de humo como material compuesto a la síntesis en suspensión de poliestireno para ser utilizado como apuntalante de baja densidad. El negro de carbón (NH) utilizado fue pretratado con dodecil benceno sulfonato de sodio (SDBS, como surfactante) antes de la polimerización. Sin embargo, los autores no han descrito el comportamiento en presencia de disolventes orgánicos, ni la prueba de conductividad a diferentes presiones, para comprobar su posible aplicación.²³

Para poder evaluar comparativamente el desempeño de los diferentes tipos de apuntalantes, las pruebas de caracterización estandarizadas han sido desarrolladas y se describen en la norma ISO 13503-2: “*Medición de propiedades de apuntalantes utilizados en operaciones de fractura hidráulica y operaciones de empaquetamiento de grava*” y en la norma ISO 13503-5: “*Procedimientos para medir la conductividad a largo plazo de apuntalantes*”. La primera norma se refiere a la caracterización básica (distribución de tamaño de partícula, resistencia al aplastamiento, solubilidad en ácido, etc.). Mientras que la segunda contiene el procedimiento y el equipo necesarios para evaluar las variaciones de conductividad y permeabilidad de un paquete de apuntalantes sometidos a diferentes presiones de confinamiento.

2.1.6. Situación actual y objetivo del trabajo

Actualmente, en Argentina para el desarrollo de “shale” (reservorios no convencionales), se disponen de apuntalantes comerciales como por ejemplo arenas naturales de calidad estándar o de primera calidad, arenas recubiertas de resinas, cerámicos de densidad media y, en menor medida de ASUL comerciales. En la Tabla 2.1 se presentan las propiedades de tamaño y la densidad de algunos productos comerciales.

Tipo de AGs	Malla ASTM (#)	Densidad aparente (g/cm ³)
Soporte cerámico de densidad media	[30/50]	1, 561
Arenas recubiertas de resinas	[30/50]	1,561
Arena natural de primera calidad	[40/70]	1,613
Arena natural de calidad estándar	[30/70]	1,567
ASUL comerciales	[40/70]	0,595

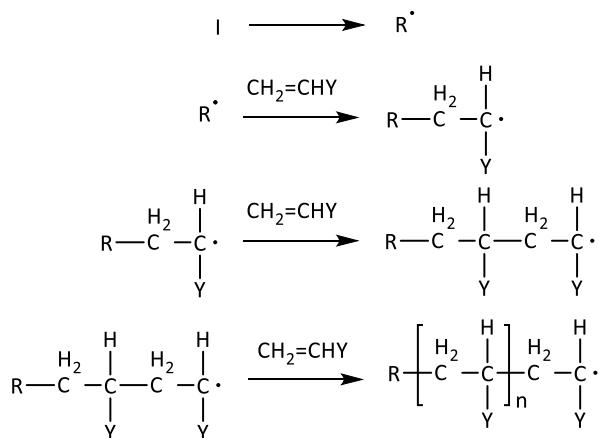
Tabla 2.1. Características de los AGs comerciales.

Teniendo en cuenta, el creciente interés en nuestro país del desarrollo de reservorios no convencionales para el crecimiento energético, el objetivo de este capítulo fue el desarrollo integral de nuevos agentes de sostén ultralivianos (ASUL), basados en materiales poliméricos compuestos, que permita mejorar la productividad de los pozos.

Los ASUL presentan densidades cercanas a la del agua, para reducir la sedimentación mostrada por apuntalantes más densos, como los cerámicos. Además, existen ciertos requisitos que también deben cumplir los apuntalantes poliméricos, como la resistencia a disolventes y ácidos, resistencia mecánica, como así también una redondez y esfericidad adecuada.

2.1.7. Polimerización radicalaria en suspensión

La polimerización radicalaria en cadena es iniciada por una especie reactiva, denominada radical, R, producida a partir de un reactivo “I” denominado iniciador. Las especies reactivas se agregan a una molécula de monómero abriendo el enlace π para formar un nuevo radical. El proceso se repite a medida que se añaden sucesivamente muchas más moléculas de monómero para propagar continuamente el centro reactivo.



Esquema 2.1. Reacción de iniciación y propagación de polimerizaciones radicalarias.

El crecimiento del polímero finaliza con la destrucción del centro reactivo mediante una reacción apropiada según el tipo de centro reactivo y las condiciones particulares de reacción.

Las polimerizaciones vía radicales ocurren tanto en fase homogénea como heterogénea. Esta clasificación se basa generalmente en si la mezcla de reacción inicial es homogénea o heterogénea. Algunos sistemas homogéneos pueden volverse heterogéneos a medida que avanza la polimerización como resultado de la insolubilidad del polímero en el medio de reacción. Las polimerizaciones en masa (*bulk*) y en solución son procesos homogéneos; mientras que las polimerizaciones en suspensión y emulsión son procesos heterogéneos.²⁴

En la *polimerización en masa*, los reactivos son adicionados al reactor sin la presencia de un solvente, formando una fase homogénea. Las reacciones son fuertemente exotérmicas, y resulta complejo el control de la temperatura. Las dificultades que se deben afrontar son los problemas de disipación de calor y viscosidad.

La *polimerización en solución* incorpora un solvente en el medio de reacción. El solvente actúa como diluyente, ayuda en la transferencia del calor de polimerización, permitiendo una agitación más fácil. Entre las desventajas encontramos la posible transferencia de cadena al disolvente o las dificultades para eliminar el disolvente del seno del material.

La *polimerización en emulsión* implica la polimerización de monómeros en forma de emulsiones, es decir, dispersiones coloidales. Por lo tanto, el sistema se encuentra compuesto principalmente por una fase continua, tensioactivos que den lugar a las micelas de tamaño adecuado y el/los monómeros. Este último se encuentra dentro de las micelas, ya que es insoluble en el medio de reacción, mientras que el iniciador si se encuentra soluble en la fase continua (agua, por ejemplo).²⁵

La *polimerización en suspensión* (también conocida como polimerización de perlas o gotas) se lleva a cabo suspendiendo el monómero (fase discontinua) como gotas en agua (fase continua). Los polímeros obtenidos a partir de estireno y sus derivados, acrílicos y metacrílicos, cloruro de vinilo, acetato de vinilo y tetrafluoroetileno se polimerizan mediante el método de suspensión. Se evita que las gotitas de monómero (posteriormente convertidas en partículas de polímero) coalezcan mediante la agitación y la presencia de estabilizadores de suspensión (también denominados dispersantes). Se utilizan dos tipos de estabilizadores: polímeros solubles en agua (a menudo en presencia de electrolito) y compuestos inorgánicos insolubles en agua. Entre los solubles en fase continua encontramos alcohol polivinílico (PVA), hidroxipropilcelulosa, poliestrenosulfonato de sodio y cloruro de sodio, entre otros. Algunos estabilizantes insolubles en fase continua son: talco, hidroxiapatita, sulfato de bario, carbonato e hidróxido de magnesio, fosfato de calcio e hidróxido de aluminio. La cantidad de estabilizadores de suspensión típicamente empleada es de menos del 0,1 % p/p de la fase acuosa (aunque los polímeros solubles en agua a veces se usan en concentraciones más altas). Dado que se utiliza menos proporción de estabilizante que en polimerizaciones por emulsión, se suelen obtener tamaño de “gotas” de monómeros más grandes.

Además del tipo de estabilizante y su proporción, es de suma importancia la continua agitación y la velocidad controlada para mantener un tamaño determinado de gota. El iniciador utilizado es soluble en la fase monomérica. Cada gota de monómero se considera un sistema de polimerización en masa en miniatura. En la Figura 2.4 se puede observar la representación de la polimerización en suspensión.²⁴

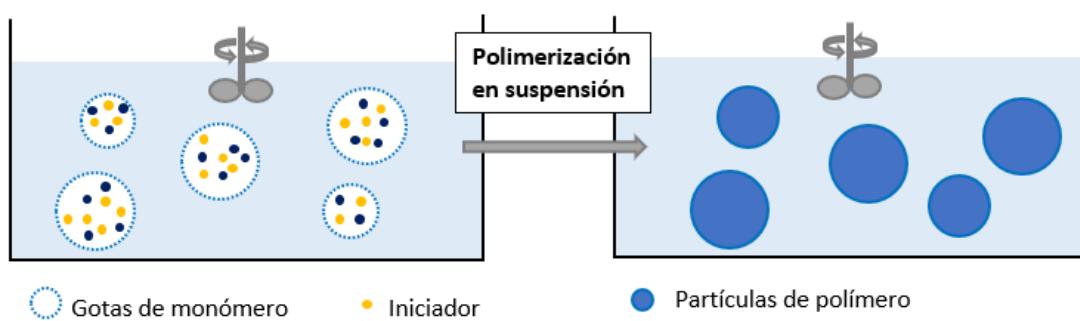


Figura 2.4. Representación de la reacción de polimerización en suspensión.

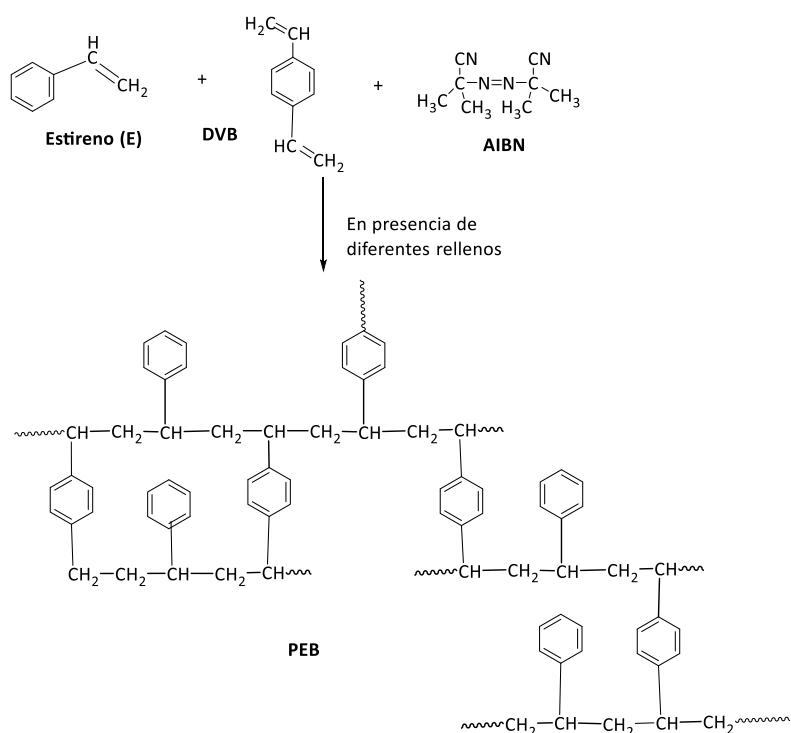
La técnica de polimerización en suspensión suele ser adecuada para la síntesis de partículas de polímero grandes (5 a 1000 μm), mientras que los procesos en emulsión producen partículas mucho más pequeñas.

El método de polimerización en suspensión es simple de operar y fácil de realizar. Sin embargo, su aplicación es limitada debido al gran tamaño de partícula, su distribución de

tamaño y alto valor de coeficiente de variación (relación de desviación estándar a la media del tamaño de partícula).²⁶

2.2. Síntesis de agentes de sostén ultralivianos

Para la producción de materiales poliméricos de baja densidad, se busca obtener pequeñas esferas de un material resistente. Por lo tanto, se procedió a la realización de una copolimerización en suspensión de estireno (E) y divinilbenceno (DVB) en un reactor cilíndrico como se observa en la Figura 2.5. Se utilizó azobisisobutironitrilo (AIBN) como iniciador de la polimerización radicalaria, y como agente estabilizante de suspensión se empleó alcohol polivinílico (PVA) y cloruro de sodio. La reacción se llevó a cabo en presencia de micro- y nanocargas. En el Esquema 2.2 se presenta la reacción de copolimerización llevada a cabo. Los detalles experimentales se presentan en el Capítulo 5.3.1.



Esquema 2.2. Esquema de síntesis de los copolímeros entrecruzados de estireno/divinilbenceno (PEB).

En la Figura 2.5 se muestra el reactor utilizado, que como pueden visualizar presenta forma cilíndrica con una tapa desmontable de cuatro bocas que se cierra con una brida. Fue preparado específicamente para que luego en el proceso de escalado se mantuviese la geometría, y resulte más sencillo su acondicionamiento a reactor de mayor volumen. Asimismo, se muestra la varilla

agitadora de doble paleta utilizados en la reacción en suspensión para asegurar la agitación homogénea.



Figura 2.5. Fotografía del reactor y varilla agitadora de doble paleta utilizados en la reacción en suspensión.

Las propiedades geométricas del material obtenido resultaron ser el principal obstáculo para sortear debido a la usual formación de aglomeraciones durante el proceso de polimerización en suspensión. Para evitar dichas aglomeraciones es de vital importancia la estabilización de las gotas de monómero. Para ello, se planteó diferentes síntesis tales como modificar la relación entre los componentes y condiciones de reacción, de forma tal que se ajustasen al tamaño de partícula requerido, reducción de las aglomeraciones, propiedades del material. Se listan las diferentes condiciones de polimerización utilizadas:

- ✓ Cantidades relativas de monómeros
- ✓ Diferentes agentes de suspensión
- ✓ Cantidades relativas de agentes de suspensión
- ✓ Presencia de micro o nanocargas
- ✓ Temperatura de reacción
- ✓ Velocidad de agitación

Luego de sucesivas pruebas, se logró obtener materiales con adecuada geometría (esfericidad y redondez mayor a 0,9). En la Tabla 2.2 se encuentran resumidos los copolímeros

obtenidos (PEB-A1-A4) con sus respectivas cargas. Las cargas utilizadas fueron: negro de humo (NH), nanotubos (MWCNT), y nanotubos funcionalizados con poliestireno (PS-g-MWCNT). El PS-g-MWCNT (MWCNT injertado con PS) se utiliza para evitar aglomeraciones no deseadas y fueron sintetizadas previamente por Garate et al. en nuestro laboratorio.²⁷ Como las nanopartículas tienen una mayor área de superficie se agregaron en una menor proporción que las correspondientes microcargas.²⁸ Los rendimientos indicados hacen referencia a la masa de partículas retenidas en tamiz # 60/12, respecto a la cantidad de agua empleada (g/l), como así también respecto a la masa total de monómero (% m/m).

Copolímero	Estireno / Divinilbenceno (%)	Cargas			Rendimiento	
		NH (%)	MWCNT (%)	PS -g- MWCNT (%)	% m/m	(g/l)
PEB-A1	64 / 36	0,140	-	-	86,3	76,5
PEB-A2	64 / 36	-	0,014	-	80,3	71,1
PEB-A3	64 / 36	-	0,028	-	80,6	72,0
PEB-A4	64 / 36	-	-	0,028	80,4	71,5

Tabla 2.2. Cargas empleadas en cada ensayo de copolimerización expresado como porcentaje (%) de la masa total de monómeros, y rendimiento (g/l).

Cabe mencionar que se ensayó el agregado de las cargas tanto en la fase acuosa como en la fase monomérica. Cuando se adicionó sobre la fase acuosa, las partículas del copolímero resultaron de coloración grisáceo translúcido, debido a una pobre incorporación de éstas. También se observó carga libre suspendida sobre la fase acuosa una vez finalizada la polimerización. En cambio, cuando el agregado de la carga se realizó sobre la fase monomérica, el resultado obtenido fue partículas completamente negras, y una fase acuosa sin carga libre. En la Figura 2.6-A se puede observar la coloración mencionada. En la Figura 2.6-B se observan las aglomeraciones de las partículas cuando la cantidad de agentes dispersantes fueron el doble que el correspondiente a PEB-A1-4, pero la carga de negro de humo se adicionó en fase monomérica.

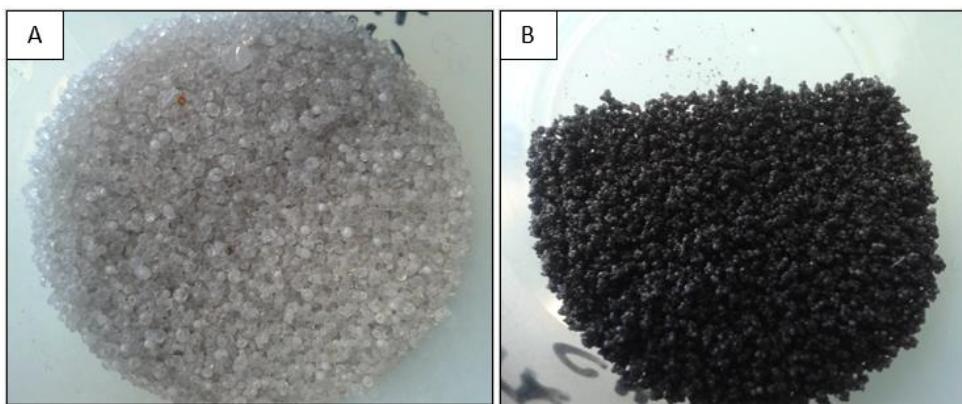


Figura 2.6.-A: Copolimerización E-DVB con carga (NH) adicionada en fase acuosa; -B: Copolimerización E-DVB, con doble cantidad relativa de agentes dispersantes.

En la Figura 2.7 se observan como ejemplo el copolímero PEB-A1 con distinto tamaño de partícula separados por tamices: # 12, # 30/12 y # 60/30, de izquierda a derecha respectivamente.

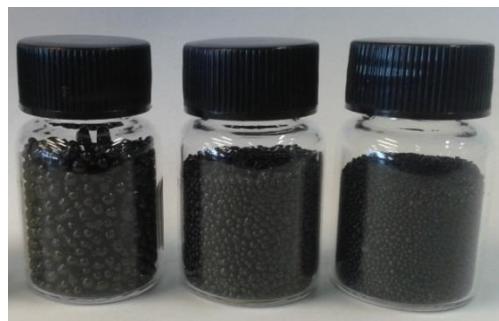


Figura 2. 7. Imagen de agentes de sostén poliméricos sintéticos PEB-A1, tamaño #: 12, 30/12 y 60/30.

2.3. Caracterización y análisis de propiedades

2.3.1. Análisis por FT-IR

Los espectros de FTIR de las muestras sintetizadas resultaron similares. En la región entre 2800 cm^{-1} y 3300 cm^{-1} encontramos dos señales anchas, las superiores a 3000 cm^{-1} se atribuyen a estiramientos $\text{C}_{\text{sp}2}-\text{H}$, mientras que las que se producen por debajo de ese valor corresponden a estiramientos $\text{C}_{\text{sp}3}-\text{H}$. En la región de las impresiones digitales, las señales a 1600 cm^{-1} se asocian con los estiramientos $\text{C}=\text{C}$, mientras que las señales a 700 cm^{-1} se atribuyen a la deformación $\text{C}-\text{H}$ de los anillos aromáticos. En consecuencia, todas las señales corresponden al propio copolímero y no se observan diferencias entre los distintos rellenos agregados. En la Figura 2.8 se muestran los espectros de FTIR de los mismos.

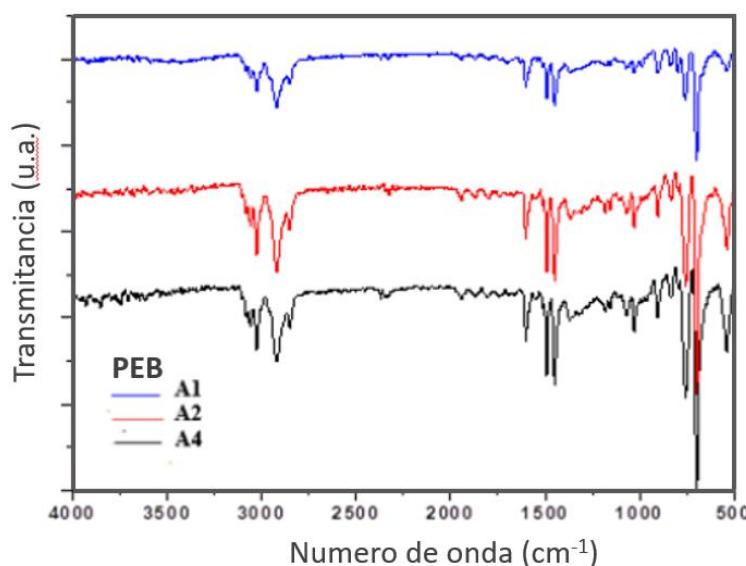


Figura 2.8. Espectros de FTIR de los productos de copolimerización

2.3.2. Análisis térmicos: TGA y DSC

Se realizó el análisis termogravimétrico de los diferentes materiales, obteniendo termogramas como se muestra en la Figura 2.9, donde las pérdidas de masa se normalizaron para su comparación.

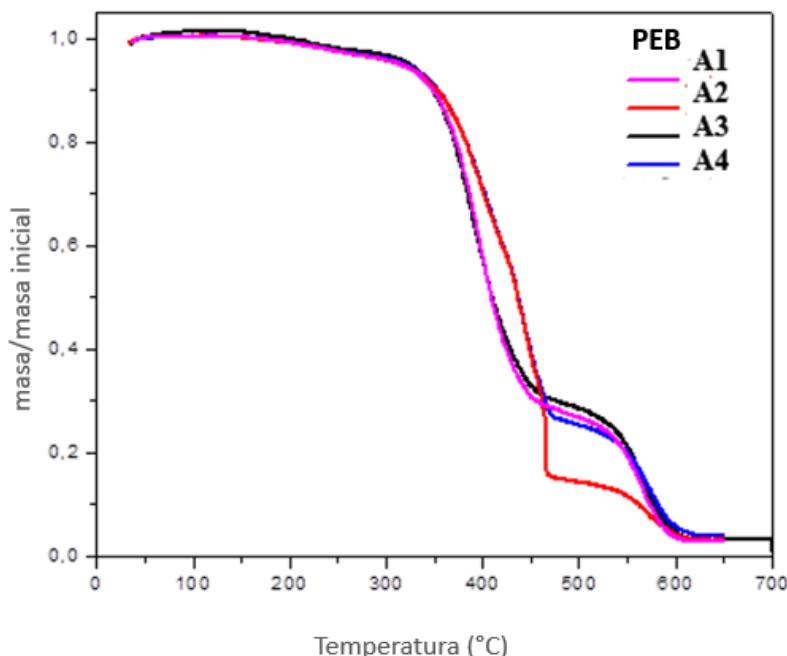


Figura 2.9. Termogramas de los copolímeros. (Las pérdidas de masa están normalizadas).

Todas las muestras estudiadas mostraron un comportamiento similar, resultando estable hasta aproximadamente 350 °C. Es importante tener en cuenta que estos resultados son consistentes con una estructura reticulada debido a la reacción entre monómeros bidentados (DVB) y monodentados (estireno), pero no se observaron diferencias significativas con respecto a los productos obtenidos con las cargas.^{29,30}

Se pueden visualizar dos pérdidas importantes, la primera se encuentra entre 380 - 400 °C, originando una pérdida de masa del 75 % al 90 %; y la segunda es aproximadamente a 500 – 520 °C, con una pérdida de masa en un rango del 25 % al 10 %, relacionada a procesos de carbonización.

Para un polímero comercial utilizado como ASUL la transición vitrea (Tg) medida por DSC fue de 140 °C. Los resultados de DSC sobre los copolímeros sintetizados PEB-A1-4 no mostraron temperaturas de transición vítreas marcadas, pero se observa una leve pendiente decreciente a temperaturas mayores a 140 °C, entre 180 °C y 200 °C, para todos los copolímeros después del borrado del historial térmico. No se observaron otros eventos térmicos entre las temperaturas ensayadas (hasta 250 °C). En la Figura 2.10 se ejemplifica con el termograma de DSC del copolímero PEB- A1.

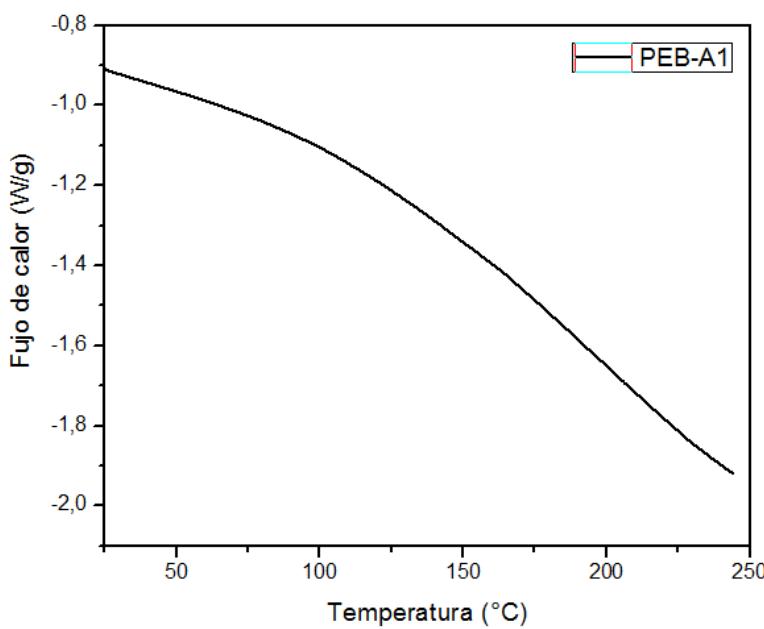


Figura 2.10. Calorimetría de barrido diferencial (DSC) de PEB-A1 (Exo hacia arriba).

El comportamiento térmico es consistente con la estructura rígida originada por la copolimerización entre estireno y un monómero bidentado como el DVB, que conduce a un copolímero entrecruzado.³¹

2.3.3. Densidad

La medición de densidad se realizó para cada material sintetizado como se detalló en la Sección 5.2.1.2. En la Tabla 2.3 resume los resultados obtenidos para los diferentes sistemas. El tamaño de partícula corresponde a las comprendidas entre los conjuntos de tamices # 60/30, 30/12 y 60/12. La densidad aparente del octano utilizado fue de 0,695 a 0,699 g/cm³ para todas las mediciones. Se puede observar que la densidad aparente no se vio afectada sustancialmente por el tamaño de partícula en los diferentes copolímeros, y que todos presentan densidades cercanas a la del agua (1 g/cm³).

Copolímero PEB	Tamiz (#)	Densidad aparente (g/cm ³)
A1	30/12	0,94-0,97
	60/30	0,97-1,01
A2	30/12	0,94-1,00
	60/30	0,99-1,00
A3	60/30	0,98-1,10
A4	60/30	1,00-1,05

Tabla 2.3. Densidad aparente de los copolímeros PEB, de acuerdo con el tamaño de partícula correspondiente a tamices # 60/30 30/12, y 60/12.

2.3.4. Resistencia a ácidos y disolventes orgánicos

Dado que la aplicación de estos materiales es para la producción de petróleo, es sumamente importante determinar la solubilidad del material en disolventes orgánicos. Asimismo, en la operación pueden utilizarse ácidos para remoción de daños, por lo tanto, resulta determinante su resistencia a los mismos. El procedimiento llevado a cabo fue descripto en la sección experimental 5.2.1.1. Los resultados obtenidos se detallan en la Tabla 2.4.

Puede verse que la adición de MWCNT (A2, A3) o PS-g-MWCNT (A4) produce una mayor pérdida de masa en presencia de disolventes. Por tanto, el material que contiene el negro de carbón (A1) tiene una mejor resistencia a los disolventes.

Copolímero PEB	Tamiz (#)	Tolueno (%)	Octano (%)	THF (%)	HCl (%)
A1	30/60	0,6	1,5	0,9	1,2
	16/30	0,9	1,6	0,7	1,1
A2	30/60	0,2	2,1	1,7	2,3
	16/30	0,8	1,9	2,4	1,9
A3	30/60	0,6	1,7	2,0	2,3
	16/30	1,0	1,8	1,9	2,2
A4	30/60	0,8	1,8	1,9	1,9
	16/30	1,5	1,9	1,5	1,4

Table 2.4. Porcentaje de pérdida de masa debido a tratamientos con diferentes solventes y medio ácido dependiendo del tamaño de partícula.

En todos los casos el porcentaje de pérdida fue menor del 2 %, tal como se requería para poder ser empleado como AGs.

2.3.5. Ensayos de resistencia al aplastamiento

Es importante destacar que los AGs deben cumplir la propiedad de resistencia al aplastamiento por las fuerzas que deben soportar. Asimismo, no deberían generarse rupturas importantes, es decir baja cantidad de finos y poca deformación plástica. En la Figura 2.11 se presentan imágenes de los agentes de sostén antes y después del tratamiento con una tensión de 20.000 psi, observándose en la Figura 2.11-B un corte neto en una sección de la esfera.

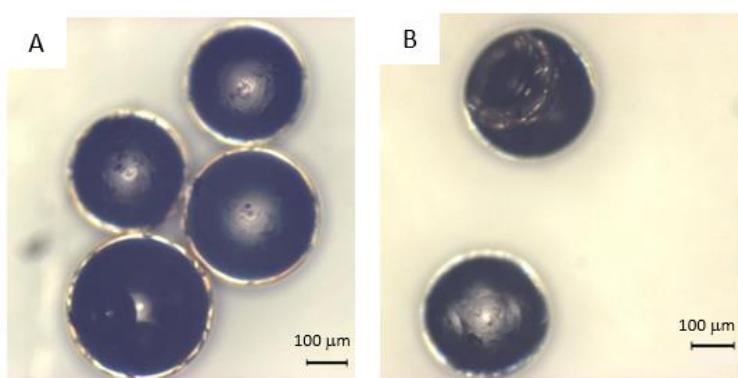


Figura 2.11. Imagen de PEB-A1, A) antes del ensayo mecánico, B) después del ensayo.

En la Tabla 2.5 se muestra el comportamiento de los productos sometidos a resistencia mecánica a una tensión de 20.000 psi, aplicado por una prensa hidráulica. Luego, el material se tamizó y las partículas finas que pasaron a través del tamiz se pesaron y se calculó el porcentaje de pérdida.

Es importante tener en cuenta que la cantidad de relleno utilizado (**A2** y **A3**) afectó la rotura del material, ya que con el exceso podrían aglomerarse, dando lugar a puntos de ruptura. Además, el que presentó menor proporción de partículas finas fue el material relleno con negro de humo (**A1**). Además, la adición de nanopartículas en un pequeño porcentaje (**A2**) produjo una menor resistencia que las microcargas (**A1**). Es importante señalar que ellos no se probaron en una mayor cantidad porque no se logró una buena dispersión en estas condiciones, y el incremento de masa generaría aún más inconvenientes. Dong et al. observaron que un mayor tamaño de partícula del relleno resultó en una mejor resistencia mecánica al producir menor residuo de finos.³²

Copolímero PEB	Tamiz (#)	Porcentaje de finos (%)
A1	60	1,7
A2	60	6,2
A3	60	18,0
A4	60	6,2

Tabla 2.5. Porcentaje de finos generados en el ensayo de resistencia al aplastamiento.

Aunque el proceso de funcionalización de los nanotubos debería generar una mejor dispersión de las nanopartículas modificando su superficie, no se observaron mejoras en la resistencia mecánica del material (**A4**), posiblemente debido al apilamiento π - π entre los anillos aromáticos de la funcionalización con las unidades monoméricas del copolímero.

Así, según los resultados obtenidos, se entiende que el uso de nanocarga, además de incrementar el costo del producto, modifica el comportamiento mecánico, confiriendo mayor fragilidad al material. El aumento de la cantidad de nanopartículas acentúa este comportamiento, asociado a la posible aglomeración. Por el contrario, el material PEB-**A1**, que contiene microcarga, mostró un comportamiento menos frágil. McDaniel et al. analizaron la resistencia mecánica de apuntalantes con revestimientos, y con mezclas de éstos y sin recubrimiento e informó que los porcentajes de finos resultaron superiores al 4 % al ejercer una fuerza mecánica de 10.000 psi, incluso la mitad de lo que se aplicó para las muestras analizadas en nuestro caso.³³

2.3.6. Ensayo de conductividad de apuntalantes

Comúnmente, la mayoría de los apuntalantes se prueban en una concentración predefinida de 1 lb/ft² (0,4882 g/cm²) o 2 lb/ft² por ejemplo, pero para agentes de sostén ultralivianos se recomienda utilizar un volumen de apuntalante predeterminado para alcanzar un ancho de empaquetado de 0,25 in (63,5 cm) (ISO 13503-5). En la Figura 2.12 se puede observar el empaquetamiento logrado entre las obleas del equipamiento para el ensayo. El resultado obtenido se comparó con los valores medios de los apuntalantes comerciales utilizados actualmente en el desarrollo de reservorios en Argentina. Todos fueron probados en las mismas condiciones en el mismo equipo, para minimizar las diferencias de la preparación de las muestras, manipulación del operador y cuestiones propias del ensayo. La Tabla 2.6 muestra las características y concentraciones de apuntalantes empleadas.

Considerando los comportamientos espectroscópicos y térmicos, la resistencia a solventes orgánicos y la resistencia al aplastamiento, el material con negro de carbón (PEB-A1) se seleccionó para realizar la prueba de conductividad, ya que es el que mejor se ajusta a las propiedades que debe reunir un agente de sostén ultraliviano.

En la Figura 2.12 se presenta el dispositivo utilizado para empaquetar los agentes de sostén ultralivianos antes del ensayo de conductividad.

Tipo de apuntalantes	Tamaño de tamiz ASTM [#]	Ancho del paquete de AGs (in)	Concentración Areal (lb/ft ²)
Cerámico de densidad media	[30/50]	0,2375	2,0349
Arenas resinadas	[30/50]	0,2525	2,0507
Arenas naturales calidad Premium	[40/70]	0,2420	2,0316
Arenas naturales calidad estándar	[30/70]	0,2495	2,0335
ASUL comerciales	[40/70]	0,2460	0,7616
PEB-A1	[30/60]	0,2580	0,8396

Tabla 2.6. Características y concentraciones de apuntalantes usados en las pruebas de conductividad.



Figura 2.12. Empaquetado (pack) de AGs antes del ensayo de conductividad

En la Figura 2.13, se presentan las mediciones de conductividad en función de la presión aplicada, donde la respuesta del material sintético PEB-A1 es comparada con diferentes tipos de apuntalantes comerciales que fueron probados bajo las mismas condiciones y equipamiento. Las curvas representan los valores medios de muchas pruebas que se realizaron para cada tipo de apuntalante.

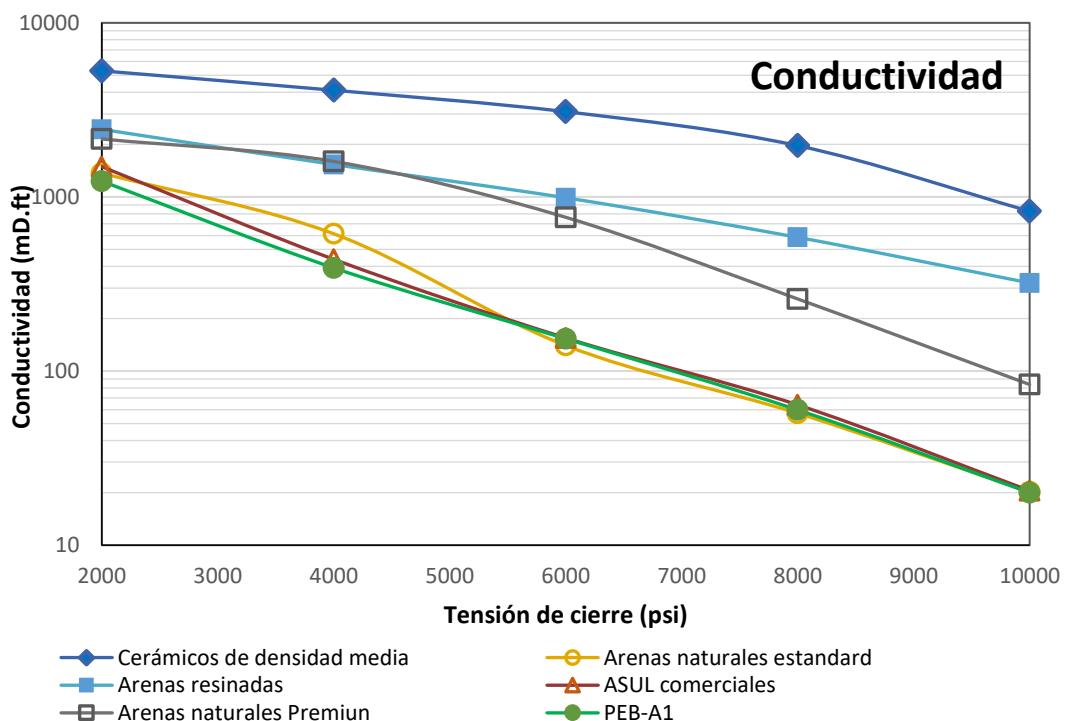


Figura 2.13. Valores medios de conductividad con el esfuerzo de cierre creciente para diferentes materiales comerciales y PEB-A1.

En la Tabla 2.7, se muestran los valores medios de conductividad con el esfuerzo de cierre creciente para diferentes materiales que se utilizan comercialmente como agentes de sostén.

Tipo de apuntalante	Tamiz [#]	Conductividad (mD.ft)				
		@ 2 kpsi	@ 4 kpsi	@ 6 kpsi	@ 8 kpsi	@ 10 kpsi
Cerámicos de densidad media	[30/50]	5300	4100	3089	1971	828
Arenas resinadas	[30/50]	2444	1536	989	586	321
Arenas naturales Premium	[40/70]	2153	1601	764	260	84
Arenas naturales estándar	[30/70]	1370	614	140	57	20
ASUL comercial	[40/70]	1493	438	155	64	21
PEB-A1	[30/60]	1233	391	153	60	20

Tabla 2.7. Valores de conductividad para las muestras analizadas

Asimismo, los valores medios de permeabilidad presentados en la Figura 2.14 fueron obtenidos de la misma forma que los valores medios de conductividad.

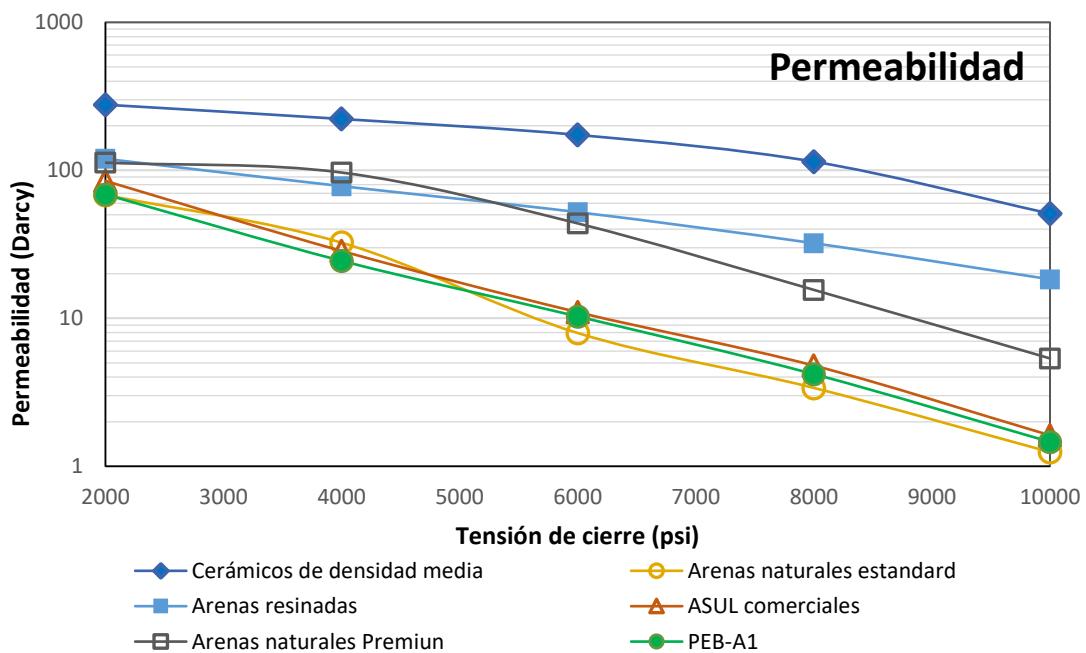


Figura 2.14. Resultados de permeabilidad media con tensión de cierre de diferentes materiales.

Aunque, la Figura 2.13 demostró que la conductividad es considerablemente más baja para el copolímero PEB-A1 que para los apuntalantes cerámicos, es comparable con los resultados obtenidos para el apuntalante polimérico comercial y arena natural de calidad estándar.

Gaurav et al. analizaron tres tipos de apuntalantes ultraligeros: un apuntalante polimérico (# 18/40), una cáscara de nuez molida impregnada y recubierta de resina (# 16/35). Estos mostraron una conductividad menor a 10 mD.ft ($0,3008 \mu\text{m}^2\cdot\text{cm}$) a 4.000 psi, muy por debajo de los resultados de PEB-A1.³⁴

Aunque las arenas de calidad premium y cerámicos presentaron mejor conductividad, es válido destacar que presentan una mayor densidad aparente (bulk) (Tabla 2.1) que la presentada para **PEB-A1** ($0,625 \text{ g/cm}^3$). Asimismo, Bestaoui-Spurr y Hudson, describieron que los apuntalantes deben tener una conductividad de un orden de magnitud mayor que el de la propia formación. Así, en reservorios no convencionales, donde la permeabilidad es extremadamente baja, el uso de apuntalantes como **PEB-A1** podría ser apropiado.³⁵

En la Tabla 2.8 se presentan los valores de permeabilidad media con el incremento al estrés de ruptura para diferentes muestras analizadas.

Tipo de apuntalante	Tamiz [#]	Permeabilidad (Darcy)				
		@ 2 kpsi	@ 4 kpsi	@ 6 kpsi	@ 8 kpsi	@ 10 kpsi
Cerámicos de densidad media	[30/50]	278	222	173	114	51
Arenas resinadas	[30/50]	120	78	52	32	18
Arenas naturales de calidad Premium	[40/70]	113	97	44	16	5
Arenas naturales de calidad estándar	[30/70]	68	32	8	3	1
ASUL comercial	[40/70]	85	29	11	5	2
PEB-A1	[30/60]	69	24	10	4	1

Tabla 2.8. Valores de permeabilidad media con incremento al estrés de ruptura.

En la Figura 2.15-a muestra la foto obtenida con lupa antes del experimento, y, la Figura 2.15-b corresponde a la muestra después de ser sometida a la prueba de conductividad. Es interesante señalar que las muestras no originaron finos por la acción de confinamiento, pero el material se observa deformado (ver la flecha).

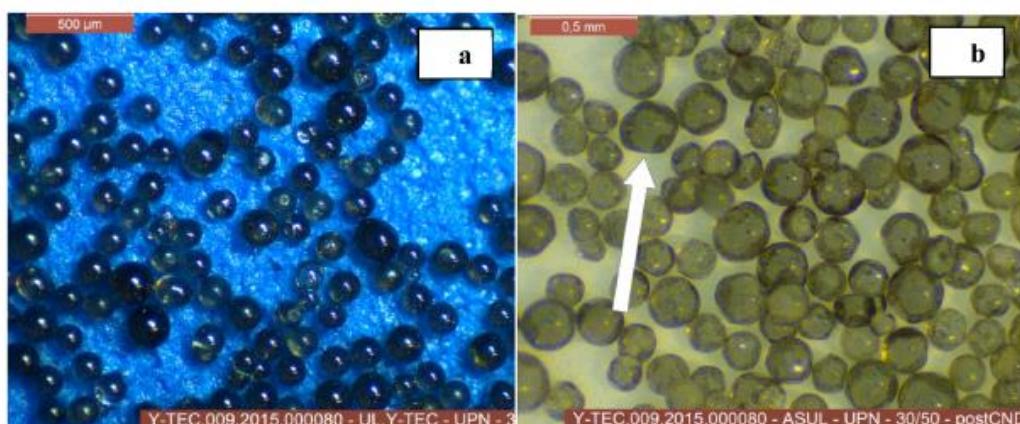


Figura 2.15. Fotografías con lupa del copolímero **PEB-A1**, obtenidas: a) Antes de la prueba; b) Despues de la prueba de conductividad.

El análisis de las muestras después de ser retirada del ensayo demuestra que no presenta finos que habrían indicado fractura del AGs. Por otro lado, se observó un aplastamiento en algunas de sus caras, concluyendo que se produce una deformación plástica en el material.

Las variaciones en el ancho del paquete del agente de sostén durante la conductividad se presentan en la Figura 2.16. Se pueden observar diferentes comportamientos entre los AGs poliméricos y el resto de los agentes de sostén. Una caída en el ancho del paquete se observa para ambos apuntalantes poliméricos y que podría estar asociado a una tendencia a la ductilidad. El producto PEB-A1 mostró una menor reducción en el ancho del paquete, en comparación con el agente de sostén polimérico comercial. Los otros AGs presentaron otra tendencia asociada a la fragilidad, con un ancho de paquete mayor a lo largo de la prueba. Las variaciones en el ancho de paquete de AGs luego del ensayo de conductividad denotan una deformación del material con la presión, ya sea por ruptura o por deformación plástica.

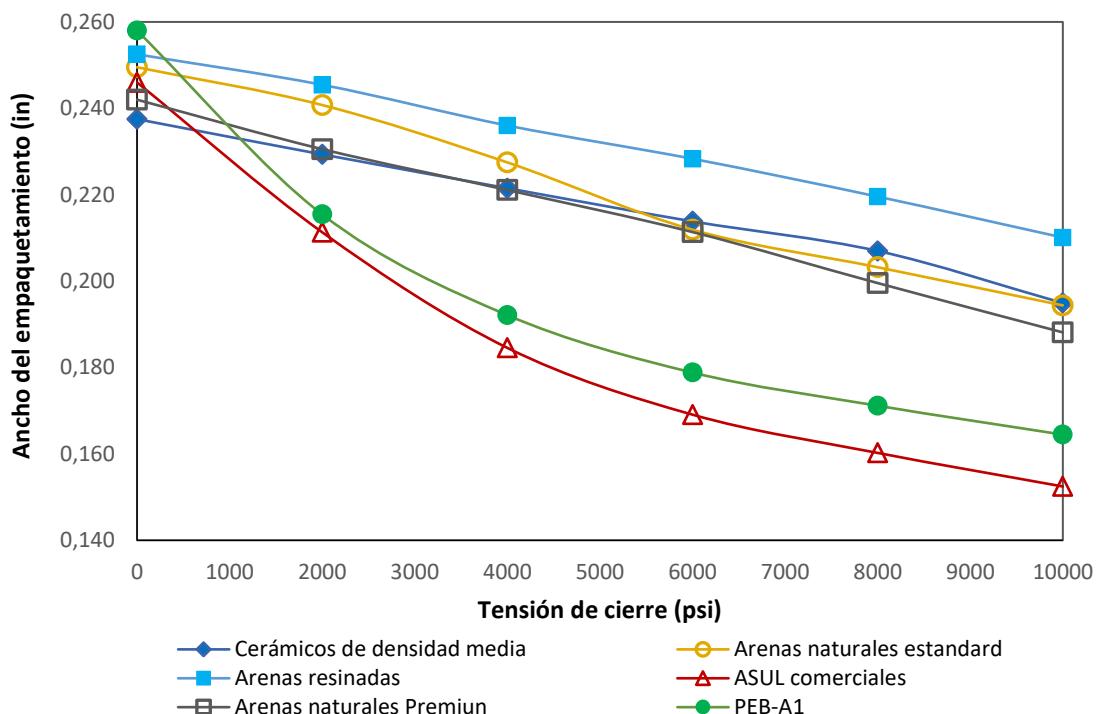


Figura 2.16. Valores de ancho de empaquetamiento de AG en función de la tensión de cierre de diferentes materiales.

Cabe señalar que las Figura 2.15-a y -b muestran el producto con la misma escala, y se observa que después de la prueba de conductividad, las partículas parecen ser más grandes en tamaño. Esto se debe a que es una vista cenital, por lo que un aumento en el diámetro es observado debido a la pérdida de esfericidad por deformación.

En la Tabla 2.9 se presentan los anchos de los empaquetamientos de apuntalantes en pulgadas (in) durante la prueba de conductividad para diferentes materiales.

Tipo de AGs	Tamiz [#]	Densidad (bulk) (g/cm ³)	Ancho del paquete (in)					
			Inicial	@2 kpsi	@4 kpsi	@6 kpsi	@8 kpsi	@10 kpsi
Cerámicos de densidad media	[30/50]	1,647	0,238	0,229	0,222	0,214	0,207	0,195
Arenas resinadas	[30/50]	1,561	0,253	0,245	0,236	0,228	0,220	0,210
Arenas naturales Premium	[40/70]	1,613	0,242	0,231	0,221	0,211	0,200	0,188
Arenas naturales estándar	[30/70]	1,567	0,250	0,241	0,227	0,212	0,203	0,194
ASUL comerciales	[40/70]	0,595	0,246	0,211	0,185	0,169	0,160	0,152
PEB-A1	[30/60]	0,625	0,258	0,215	0,192	0,179	0,171	0,164

Tabla 2.9. Ancho del empaquetamiento de apuntalante (pulgadas) en pruebas de conductividad.

El cambio en la morfología durante el ensayo de conductividad generó una alteración en la distribución del tamaño de partícula, como se puede ver en las Figuras 2.17 y 2.18.

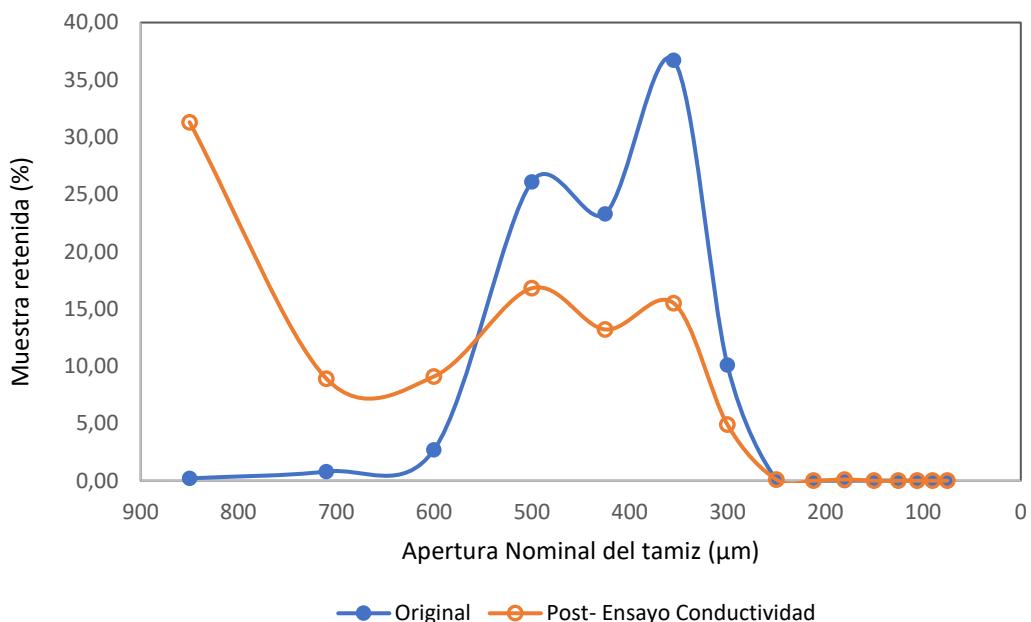


Figura 2.17. Distribución de tamaño de partícula porcentual retenido de muestra PEB-A1 (puntos completos) y después de la prueba de conductividad (puntos vacíos) retenida en cada tamiz.

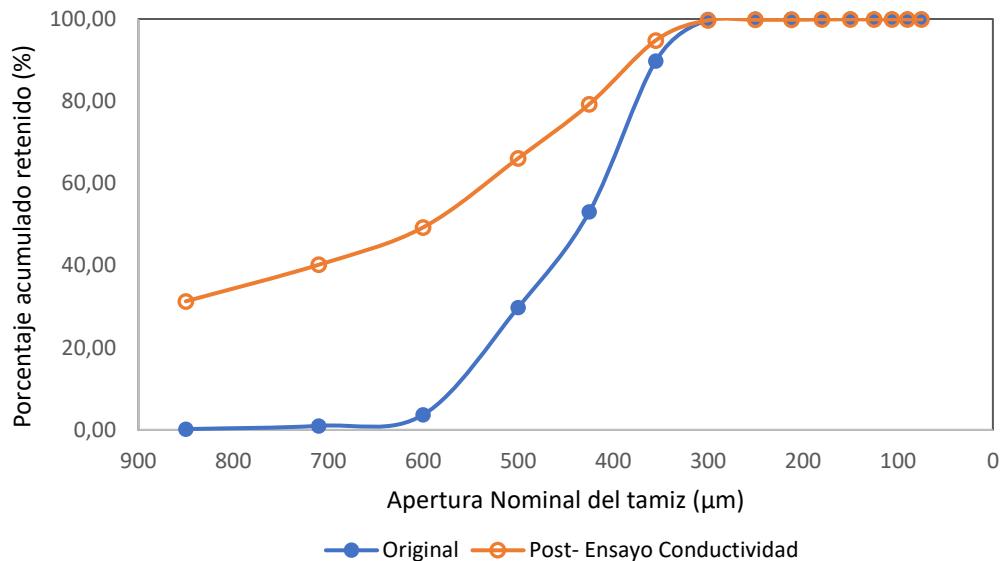


Figura 2.18. Distribución de porcentaje de partícula acumulado retenido de PEB-A1 (puntos completos) y después de la prueba de conductividad (puntos vacíos).

Los diámetros de estas partículas se evaluaron con un Camsizer de Retsch®, que determina el tamaño de partícula y lo asocia con el tamaño del tamiz correspondiente, según una calibración adecuada. La Figura 2.17 muestra el número de partículas que habrían pasado a través de un tamiz y se habría retenido en el siguiente. Las fracciones de partículas retenidas entre el tamiz se expresan en porcentaje de muestra retenida (%). En cambio, la Figura 2.18 muestra el porcentaje de partículas retenidas que se acumulan hasta un determinado tamiz. En la Tabla 2.10 se detalla la cantidad de muestra retenida, el porcentaje acumulado (%) y el diámetro medio correspondiente antes y después del ensayo de conductividad.

Tamiz [Nº]	Apertura nominal [μm]	Original			Post - Ensayo de Conductividad		
		Muestra Retenida [%]	Porcentaje acumulado retenido [%]	Diámetro medio [μm]	Muestra Retenida [%]	Porcentaje acumulado retenido [%]	Diámetro medio [μm]
20	850	0,2	0,2	914	31,3	31,3	1560
25	710	0,8	1,0	767	8,9	40,2	777
30	600	2,7	3,7	635	9,1	49,3	653
35	500	26,1	29,8	544	16,8	66,1	545
40	425	23,3	53,1	464	13,2	79,3	464
45	355	36,7	89,8	379	15,5	94,8	384
50	300	10,1	99,9	349	4,9	99,7	343
60	250	0,1	100,0	286	0,1	99,8	288
70	212	0,0	100,0	237	0,0	99,8	232
80	180	0,0	100,0	198	0,1	99,9	196
100	150	0,0	100,0	158	0,0	99,9	159
120	125	0,0	100,0	136	0,0	99,9	140
140	106	0,0	100,0	116	0,0	99,9	114
170	90	0,0	100,0	96	0,0	99,9	98
200	75	0,0	100,0	81	0,0	99,9	77
PAN		0,0	100,0	57	0,1	100,0	57

Table 2.10. Distribución del tamaño de partícula de PEB-A1 antes y después de la prueba de conductividad.

Como se observa en la Figura 2.17, la muestra original PEB-A1, presentó dos poblaciones de tamaño, uno centrado a 500 μm y otro a 350 μm aproximadamente. Despues de la prueba de conductividad, la esfericidad de algunas partículas se vio afectada por la deformación plástica. Esta deformación es producto del aplastamiento entre las partículas y resulta en un cambio en la relación de los diámetros de cada uno. En esta prueba, la dirección de la fuerza en el eje vertical produjo un aumento en el eje horizontal, y una disminución en el eje vertical, por lo tanto, la forma cambió, pero el volumen se conservó. El cambio de forma resultó en retención en tamices con aberturas más grandes. De esta manera, la disminución del número de partículas correspondientes a poblaciones entre 500 μm ahora se observa a 355 μm, así como la aparición de una nueva población alrededor de 850 μm. Cabe señalar que las partículas más pequeñas fueron aquellas que han sido las más afectadas por este fenómeno.

Los resultados obtenidos de este análisis granulométrico confirman el comportamiento mecánico de las partículas cuando soportan altas presiones de confinamiento, ya que no se observó generación significativa de finos, solo 0,2 % de finos se produjeron a 10.000 psi. De la curva de distribución de tamaño y Figura 2.15 a-b, no se detectan apariciones de aglomerados o hidratación de las partículas. En cambio, se puede observar la deformación plástica sin recuperación, típica de los materiales poliméricos.

En base a la respuesta en las pruebas de conductividad, el apuntalante desarrollado (PEB-A1) ha presentado valores de conductividad y permeabilidad similares a los comerciales ASUL y a las arenas naturales de calidad estándar, incluso a altas presiones donde la pérdida de ancho del empaquetamiento es mayor en las comerciales, pero conservando una capacidad de flujo similar.

2.4. Conclusiones

El material polimérico reticulado sintetizado a partir de estireno y divinilbenceno en presencia de negro de humo o nanotubos de carbono mostró buena resistencia a disolventes, así como una baja densidad, cercana a 1 g/cm³. La utilización de nanocargas resultó en una pobre resistencia mecánica, que fue acentuada con la adición de mayor concentración de nanotubos de carbono. Es posible que dichos resultados sean reflejo de una pobre dispersión de éstas en la matriz polimérica.

Por su parte, el ensayo mecánico realizado sobre el copolímero PEB-A1 resultó en una baja producción de finos, es decir, que presentó una buena resistencia mecánica. Dicho comportamiento, como así también su buena resistencia a solventes orgánicos y ácido, y la baja densidad desarrollada, dieron lugar a la continuación de los ensayos para analizar su aplicación como agente de sostén ultraliviano. Los resultados del ensayo de conductividad demostraron que presenta un rendimiento comparable con arenas naturales de calidad estándar y con otro apuntalante polimérico comercial, por lo que cumple con los requisitos de aplicación de campo. Cabe señalar que esta densidad cercana a la del agua permite que el apuntalante alcance el ancho de la fractura, se desplace más profundo dentro de la fractura y permitan mejoras en las rutas conductoras que no se logran por apuntalante convencional, lo que se verá traducido en una mayor producción de hidrocarburo.

Dicho material dio lugar a la presentación de la patente titulada: “Partículas de material polimérico y su proceso de síntesis” (autores: Joana Tasqué, Silvia Goyanes y Norma D’Accorso).

2.5. Bibliografía

- (1) Yegin, C.; Zhang, M.; Varsha, J.; Akbulut, M. Novel Hydraulic Fracturing Fluids with Improved Proppant Carrying Capacity and pH-Adjustable Proppant Deposition Behavior. *J. Pet. Sci. Eng.* **2016**, *145*, 600–608. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2016.06.033>.
- (2) Montgomery, C. Fracturing Fluid Components. In *Effective and Sustainable Hydraulic Fracturing*; InTech: Brisbane, Australia. <https://doi.org/10.5772/56422>.
- (3) Hou, T.; Zhang, S.; Ma, X.; Shao, J.; He, Y.; Lv, X.; Han, J. Journal of Natural Gas Science and Engineering Experimental and Theoretical Study of Fracture Conductivity with Heterogeneous Proppant Placement. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* **2017**, *37*, 449–461. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2016.11.059>.
- (4) Wu, T.; Wu, B.; Zhao, S. Acid Resistance of Silicon-Free Ceramic Proppant. *Mater. Lett.* **2013**, *92*, 210–212. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.10.124>.
- (5) Chen, Z. The Application of Light and Ultra-Light Weight Proppant in Horizontal Well Sand Control: Unified Model and Case Histories. *Soc. Pet. Eng. - SPE Deep. Drill. Complet. Conf. 2012* **2012**, 149–160. <https://doi.org/10.2118/147451-ms>.
- (6) Cochran, J. K.; Pavliscak, T. J.; Wedding, C. A. Manufacture of Strong, Lightweight, Hollow Proppants. US 8,006,759 B1, 2011.
- (7) Krumbein, W. . C.; Sloss, L. L. *Stratigraphy and Sedimentation*, Second.; Freeman, W. H., Ed.; San Francisco, 1963.
- (8) Zheng, W.; Silva, S. C.; Tannant, D. D. Crushing Characteristics of Four Different Proppants and Implications for Fracture Conductivity. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* **2018**, *53*, 125–138. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2018.02.028>.
- (9) Reinicke, A.; Rybacki, E.; Stanchits, S.; Huenges, E.; Dresen, G. Chemie Der Erde Hydraulic Fracturing Stimulation Techniques and Formation Damage Mechanisms – Implications from Laboratory Testing of Tight Sandstone – Proppant Systems. *Chemie der Erde - Geochemistry* **2010**, *70*, 107–117. <https://doi.org/10.1016/j.chemer.2010.05.016>.
- (10) Barati, R.; Liang, J. A Review of Fracturing Fluid Systems Used For Hydraulic Fracturing of Oil and Gas Wells. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *40735*. <https://doi.org/10.1002/app.40735>.
- (11) Shao, H.; Kabilan, S.; Stephens, S.; Suresh, N.; Beck, A. N.; Varga, T.; Martin, P. F.; Kuprat, A.; Bok, H.; Um, W.; Bonneville, A.; Heldebrant, D. J.; Carroll, K. C.; Moore, J.; Fernandez, C. A. Geothermics Environmentally Friendly, Rheoreversible, Hydraulic-Fracturing Fluids for Enhanced Geothermal Systems. *Geothermics* **2015**, *58*, 22–31. <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2015.07.010>.
- (12) Zoveidavianpoor, M.; Gharibi, A. Characterization of Agro-Waste Resources for Potential Use as Proppant in Hydraulic Fracturing. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* **2016**, *36*, 679–691. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2016.10.045>.

- (13) Liang, F.; Sayed, M.; Al-Muntasher, G. A.; Chang, F. F.; Li, L. A Comprehensive Review on Proppant Technologies. *Petroleum* **2016**, *2* (1), 26–39. <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2015.11.001>.
- (14) Rickards, A. R.; Brannon, H. D.; Wood, W. D.; Stephenson, C. J. High Strength, Ultra-Lightweight Proppant Lends New Dimensions to Hydraulic Fracturing Applications. *Proc. - SPE Annu. Tech. Conf. Exhib.* **2003**, 2243–2256. <https://doi.org/10.2523/84308-ms>.
- (15) Pangilinan, K. D.; Leon, A. C. C. De; Advincula, R. C. Polymers for Proppants Used in Hydraulic Fracturing. *J. Pet. Sci. Eng.* **2016**, *145*, 154–160. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2016.03.022>.
- (16) Zoveidavianpoor, M.; Gharibi, A. Application of Polymers for Coating of Proppant in Hydraulic Fracturing of Subterranean Formations : A Comprehensive Review. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* **2015**, *24*, 197–209. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2015.03.024>.
- (17) Xu, Y.; Chen, T.; Hu, J.; Tang, C.; Ma, R.; Gao, J.; Bao, F. Study on Preparation and Properties of PMMA Composite Microspheres as the Matrix of Low Density Proppant. *Appl. Mech. Mater.* **2013**, *457–458*, 116–119.
- (18) Han, X.; Cheng, Q.; Bao, F.; Gao, J.; Yang, Y.; Chen, T. Synthesis of Low-Density Heat-Resisting Polystyrene / Graphite Composite Microspheres Used as Water Carrying Fracturing Proppants Synthesis of Low-Density Heat-Resisting Polystyrene / Graphite Composite Microspheres Used as Water Carrying Fracturing Propp. *Polym. Plast. Technol. Eng.* **2014**, *53*, 1647–1653. <https://doi.org/10.1080/03602559.2014.919648>.
- (19) Chen, T.; Wang, Y.; Yan, C. Preparation of Heat Resisting Poly (Methyl Methacrylate)/ Silica Fume Composite Microspheres Used as Ultra-Lightweight Proppants. *Micro nano Lett.* **2014**, *9* (11), 775–777. <https://doi.org/10.1049/mnl.2014.0486>.
- (20) Michael, F. M.; Krishnan, M. R.; Li, W.; Alsharaeh, E. H. A Review on Polymer-Nanofiller Composites in Developing Coated Sand Proppants for Hydraulic Fracturing. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* **2020**, 103553. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2020.103553>.
- (21) Domun, N.; Hadavinia, H.; Zhang, T.; Sainsbury, T.; Liaghat, G. H.; Vahid, S. Nanoscale of Epoxy Using Nanomaterials – a Review of The. **2015**, 10294–10329. <https://doi.org/10.1039/c5nr01354b>.
- (22) Bicerano, J.; Albright, R. Thermoset Nanocomposite Particles, Processing for Their Production, and Their Use in Oil and Natural Gas Drilling Applications. *US 2012/0202921 A1*, 2012.
- (23) Ma, R.; Tang, W.; Hu, P.; Chen, T. Fabrication of Low-Density Heat-Resistance Polystyrene/Carbon Black Composite Microspheres Used as Hydraulic Fracturing Proppant. *Mater. Express* **2019**, *9* (2), 150–158. <https://doi.org/10.1166/mex.2019.1478>.

- (24) Odian, G. Radical Chain Polymerization. In *Principles of Polymerization*; John Wiley & Sons, 2004; pp 198–349.
- (25) Odian, G. Emulsion Polymerization. In *Principles of Polymerization*; John Wiley & Sons, Inc, 2004; pp 350–371.
- (26) Chaudhary, V.; Sharma, S. Suspension Polymerization Technique : Parameters Affecting Polymer Properties and Application in Oxidation Reactions Suspension. *J. Polym. Res.* **2019**, 1–12. <https://doi.org/10.1007/s10965-019-1767-8>.
- (27) Garate, H.; Fascio, M. L.; Mondragon, I.; Accorso, N. B. D.; Goyanes, S. Surfactant-Aided Dispersion of Polystyrene-Functionalized Carbon Nanotubes in a Nanostructured Poly (Styrene-b-Isoprene-b-Styrene) Block Copolymer. *Polymer (Guildf)*. **2011**, 52 (10), 2214–2220. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.03.032>.
- (28) Islam, M. S.; Masoodi, R.; Rostami, H. The Effect of Nanoparticles Percentage on Mechanical Behavior of Silica-Epoxy Nanocomposites. *J. Nanosci.* **2013**, 275037. <https://doi.org/10.1155/2013/275037>.
- (29) Sobiesiak, M.; Podkościelna, B.; Sevastyanova, O. Thermal Degradation Behavior of Lignin-Modified Porous Styrene- Divinylbenzene and Styrene-Bisphenol A Glycerolate Diacrylate Copolymer Microspheres. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2016**. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.11.007>.
- (30) Li, Y.; Fan, Y.; Ma, J. The Thermal Properties of Porous Polydivinylbenzene Beads. *React. Funct. Polym.* **2002**, 50 (1), 57–65. [https://doi.org/10.1016/s1381-5148\(01\)00090-6](https://doi.org/10.1016/s1381-5148(01)00090-6).
- (31) Ma, J.; Nie, Y.; Wang, B. Simulation Study on the Relationship between the Crosslinking Degree and Structure, Hydrophobic Behavior for Poly (Styrene-Co-Divinylbenzene) Copolymer. *J. Mol. Struct.* **2018**, 1173, 120–127. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.06.053>.
- (32) Dong, S.; Wang, Y.; Ashour, A.; Han, B.; Ou, J. Nano / Micro-Structures and Mechanical Properties of Ultra-High Performance Concrete Incorporating Graphene with Different. **2020**. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2020.106011>.
- (33) McDaniel, R. R. Proppant Mixtures. US 9,790,422 B2, 2017.
- (34) Gaurav, A.; Dao, E. K.; Mohanty, K. K. Evaluation of Ultra-Light-Weight Proppants for Shale Fracturing. *J. Pet. Sci. Eng.* **2012**, 92–93, 82–88. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2012.06.010>.
- (35) Bestaoui-spurr, N.; Li, C.; Hughes, B.; Company, G. E. Ultra-Light Weight Proppants for Better Placement-SPE-191585-MS. *SPE Annu. Tech. Conf. Exhib. Texas.* **2018**, 24–26.

CAPÍTULO III

*Poliacrilamidas modificadas para Recuperación
mejorada de petróleo*

CAPITULO III: Poliacrilamidas modificadas para Recuperación mejorada de petróleo

3.1. Introducción

El continuo incremento de la demanda de petróleo requiere la aplicación de técnicas para aumentar el factor de recobro en campos maduros (campos que están cercanos a su límite económico). Las estrategias más utilizadas para dicho fin son la aplicación de tecnologías de recuperación mejorada de petróleo (EOR). La optimización de la producción de petróleo a partir de los recursos actuales se está convirtiendo en la principal estrategia de muchas empresas productoras de petróleo en todo el mundo.¹ Entre los métodos de recuperación mejorada de petróleo (EOR), la inyección de soluciones poliméricas (polymer flooding, PF) se considera una alternativa atractiva a la inyección de agua convencional debido a su alto potencial para recuperar más petróleo de los yacimientos. En el proceso de PF, los polímeros solubles en agua que se agregan al agua de inyección aumentan la viscosidad de la fase acuosa, mejoran simultáneamente la relación de movilidad y el volumen de petróleo barrido, lo que conduce a una mayor eficiencia de recuperación del hidrocarburo.²

3.1.1. Condiciones hostiles

Se denominan reservorios con condiciones hostiles a aquellos con alta salinidad y/o dureza, es decir yacimientos con altas concentraciones de iones divalentes tales como Ca^{2+} y Mg^{2+} , como así también a altas temperaturas (HTHS). Para conocer la salinidad de una salmuera, se determina la cantidad de sólidos totales disuelto, TDS, se calcula como la sumatoria de la concentración de iones presentes (Ec. 3.1). También se informa la presencia de cationes divalentes, como la fracción de cationes divalentes respecto a los cationes totales, R^+ (Ec. 3.2).^{3,4}

$$TDS = \sum [\text{cationes monovalentes}] + \sum [\text{cationes divalentes}] + \sum [\text{aniones}] \quad \text{Ec. 3.1}$$

$$R^+ = \frac{\sum [\text{cationes divalentes}]}{\sum [\text{cationes divalentes}] + \sum [\text{cationes monovalentes}]} \quad \text{Ec. 3.2}$$

3.1.2. ¿Qué les ocurre a los polímeros en condiciones hostiles?

La poliacrilamida parcialmente hidrolizada (HPAM) es uno de los polímeros más utilizados, presentando en su estructura grupos amidas y grupos ácidos pendientes de la cadena principal. La repulsión electrostática entre los grupos carboxilato ($-COO^-$) permite que las cadenas de polímero se alarguen. Esto aumenta efectivamente el volumen hidrodinámico del polímero y por lo tanto su viscosidad. La viscosidad es otra propiedad que también se incrementa a medida que aumenta el peso molecular de HPAM, siempre que no haya cambios en las condiciones de temperatura, salinidad, etc.

El volumen hidrodinámico de la poliacrilamida parcialmente hidrolizada puede verse afectado debido a la interacción con las sales presentes en el agua y los grupos carboxilatos, que conduce a un apantallamiento de las cargas presentes. Como resultado, las cadenas del polímero se enrollan generando una disminución del volumen hidrodinámico del fluido, y, por ende, una reducción de la viscosidad del fluido. Cuando hay presentes cationes divalentes dicho efecto se potencia, conduciendo incluso a la precipitación del polímero.

La degradación térmica de HPAM se produce con el aumento de la temperatura del yacimiento por encima de 60 °C. El proceso que predomina es la hidrólisis de los grupos amida, transformándose a grupos ácidos sensibles a la presencia de sales, resultando en una pérdida completa de la viscosidad del fluido.

Las altas temperaturas pueden estar combinadas con altas concentraciones salinas y/o cationes divalentes. Moradi-Araghi and Doe analizaron los rangos en los que se ve afectado el polímero HPAM, y a modo de ejemplo, en la Tabla 3.1 se resumen las condiciones en las que ocurre la precipitación del polímero HPAM, dependiendo de la temperatura y el contenido de Ca^{2+} y Mg^{2+} .⁵

Temperatura (°C)	75	88	96	204
$[Ca^{2+}] + [Mg^{2+}]$ (mg/l)	2.000	500	270	20

Tabla 3.1 Condiciones de temperatura y dureza en la que ocurre la precipitación de HPAM.

Dado que la estructura del HPAM es una cadena simple sin grupos voluminosos que la rigidicen, por lo tanto, posee gran poder de estiramiento, por lo que es sensible a altas tasas de cizallamiento, provocando la ruptura de la cadena. Esto puede ocurrir en los punzados, cuando el polímero entra a gran velocidad al reservorio, durante la inyección. El proceso de degradación por cizallamiento es irreversible, y este acortamiento de la cadena da lugar a la disminución de la viscosidad del fluido.⁶

3.1.3. ¿Cómo mejorar la estabilidad de los polímeros en condiciones HTHS?

Para la obtención de polímeros aptos para condiciones hostiles, existen varios posibles caminos sintéticos de copolímeros o modificaciones de cadenas poliméricas.⁷ Algunos ejemplos se presentan a continuación:

a) *Introducción de estructura tipo anillo*

Desde la perspectiva del diseño molecular, aumentar la rigidez molecular mediante la introducción de anillos rígidos en la estructura puede mejorar eficazmente la estabilidad térmica de los polímeros.⁸

b) *Introducción de un grupo lateral grande o rígido*

Los polímeros con grupos laterales grandes demuestran una alta estabilidad térmica y pueden mantener una alta viscosidad a mayores temperaturas. El efecto estérico de los grupos rígidos en las moléculas evita que éstas se enrollen o plieguen. Algunos monómeros con dichas características pueden ser: 4-vinilbenzosulfonato de sodio (VBS), acrilamidas con cadenas laterales alquílicas largas, ácido 3-acrilamida-3-metil butírico, etc.⁹

c) *Introducción de grupos tolerantes a sales*

La posibilidad de introducir grupos sulfónicos (-SO₃H) en el copolímero permite exhibir tanto una buena estabilidad térmica como una mayor tolerancia a los iones divalentes y multivalentes, respecto a los ácidos carboxílicos. Hay muchos monómeros que contienen un grupo ácido sulfónico, como el ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS), entre otros. El AMPS se ha utilizado más ampliamente dado que el grupo voluminoso de cadena lateral puede aumentar el impedimento estérico y reducir la hidrólisis de la amida de manera significativa. Además, el grupo -SO₃H es un grupo polar fuerte, y su gran interacción hidrófila y repulsión electrostática aumentan la solubilidad en agua de los copolímeros y el volumen hidrodinámico de la cadena molecular.¹⁰

d) *Introducción de grupos que disminuyan la hidrólisis del grupo amida*

La estabilidad térmica de los polímeros de HPAM se puede mejorar mediante la introducción de grupos que pueden inhibir la hidrólisis de la amida. Se puede encontrar en bibliografía que la *N*-vinil-2-pirrolidona (NVP) puede inhibir la hidrólisis de amida en soluciones acuosas y así mejorar la estabilidad térmica del copolímero.¹¹

e) Introducción de grupos hidrofóbicos

Otra forma eficaz de mejorar la tolerancia a la sal del polímero y la estabilidad térmica es aumentando la interacción hidrófoba del mismo mediante la introducción de grupos hidrofóbicos en las cadenas laterales. Los polímeros de este tipo exhiben viscosidades similares en aguas dulces y salinas. Los monómeros hidrofóbicos disponibles son dodecil éster de ácido acrílico, *N*-alquilacrilamida, estireno, etc. Estos pueden formar estructuras tipo peine o asociativas alcanzando viscosidades elevadas.^{12,13}

En la Figura 3.1 se presentan las estructuras de algunos de los monómeros utilizados para la producción de polímeros resistentes a condiciones hostiles.

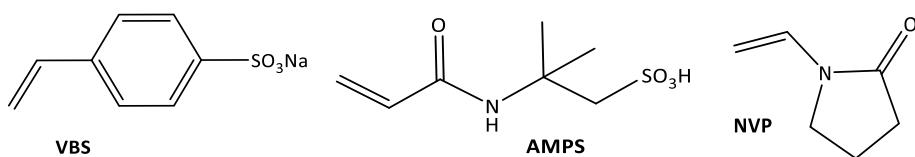


Figura 3.1. Estructura química de: 4-vinilbenzosulfonato de sodio (VBS), ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS) y *N*-vinil-2-pirrolidona (NVP).

De esta forma, encontramos polímeros comerciales con incorporación de AMPS, NVP, formando parte de copolímeros con HPAM. A pesar de las características beneficiosas ya mencionadas, la síntesis de dichos copolímeros conlleva a productos de bajo peso molecular. Este hecho hace que se necesite utilizar mayor concentración polimérica para alcanzar las viscosidades deseadas para la aplicación en pozo, resultando en mayores costos y manejo de mayor volumen de polímero a transportar.

Teniendo en cuenta el peso molecular alcanzado en la síntesis de varios copolímeros resulta un inconveniente, se plantea en el presente trabajo la modificación sintética sobre polímeros comerciales como poliacrilamidas y poliacrilamidas parcialmente hidrolizadas. Esta metodología permitiría contar con polímeros de alto peso molecular ya sintetizados, y la incorporación de grupos voluminosos evitaría el enrollamiento de las cadenas, características que en conjunto llevarían a contar con polímeros que resistan condiciones hostiles.

Se planteó distintas rutas sintéticas con el fin de introducir grupos laterales de la cadena polimérica ya formada, para aportarle rigidez y resistencia a condiciones hostiles de salinidad y a altas temperaturas. También se propuso la incorporación de grupos con mayor tolerancia a la presencia de iones divalentes.

3.2. Modificaciones sintéticas de polímeros comerciales y sus caracterizaciones

Los anillos heterocíclicos son estructuras cíclicas constituidas por átomos de carbono y la presencia de otros elementos tales como oxígeno, nitrógeno o azufre. Se presentan en una gran variedad de estructuras ya sea con diferentes tamaños del anillo, en general entre 5 y 6 miembros, así como con uno o más heteroátomos. En este último caso, la ubicación relativa de los heteroátomos podría ser en diferentes posiciones, dando lugar a una gran variedad de isómeros con distintas propiedades. A modo de ejemplo, los oxadiazoles presentan un anillo de cinco miembros con dos átomos de nitrógeno y uno de oxígeno, dando origen a cuatro formas isoméricas (Figura 3.2).

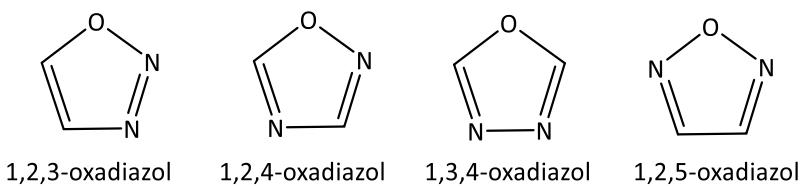


Figura 3.2. Isómeros de oxadiazoles.

La capacidad de los heterociclos para participar en una amplia variedad de interacciones intermoleculares como los enlaces de hidrógeno, interacciones π - π stacking y enlaces de coordinación de metales, le otorgan una gran versatilidad en su uso. Entre las aplicaciones medicinales de compuestos que presentan estos heterociclos en su estructura, podemos mencionar antifúngicos, antibacteriales,¹⁴ antivirales,¹⁵ antitumorales,¹⁶ antinflamatorios,¹⁷ antioxidantes,¹⁸ entre otros.

También encontramos heterociclos que forman parte de materiales electroluminiscentes, que actúan como puentes de transporte de electrones entre grupos aceptores y donores de electrones.¹⁹ Asimismo, podemos hallarlos formando parte de cadenas poliméricas, obteniendo materiales que resultan con una buena estabilidad mecánica y térmica.²⁰

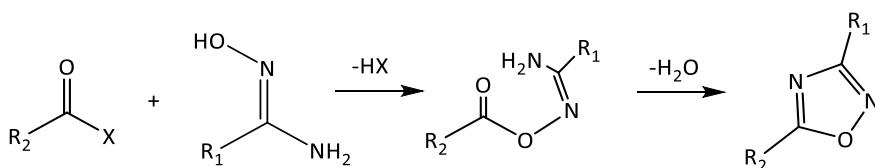
En trabajos previos de nuestro laboratorio, se estudió la incorporación de anillos heterocíclicos sobre los grupos pendientes de la cadena polimérica, resultando en polímeros de mayor viscosidad.²¹ Asimismo dependiendo de los sustituyentes unidos al heterociclo, se obtenían polímeros con mayor estabilidad térmica.²²

Teniendo en cuenta los antecedentes bibliográficos, en el capítulo se desarrollan tres caminos sintéticos para la obtención de diferentes tipos de polímeros modificados con anillos heterocíclicos como sustituyentes de la cadena principal, sus correspondientes

caracterizaciones físicas, térmicas y espectroscópicas, así como su comportamiento reológico y análisis de propiedades para su posible aplicación.

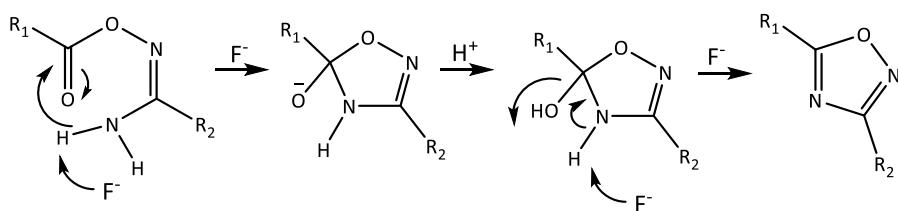
3.2.1. Síntesis y caracterización de copolímeros con grupos sustituyentes 1,2,4-oxadiazólico

Las moléculas que presentan anillos heterocíclicos del tipo 1,2,4-oxadiazólicos, son isostéricos de ésteres o amidas y por lo tanto resultan más resistentes a las condiciones de hidrólisis.²³ Pueden sintetizarse bajo diferentes condiciones, en solución o bajo un soporte sólido.²⁴⁻²⁶ Se pueden obtener a partir de precursores de cadena abierta convencional, vía formación de amidoximas, a través de reacciones de heterociclación, como la ciclodeshidratación de *O*-acilamidoximas,^{27,28} o *N*-acilamidoximas.²⁹ La ciclación de las *O*-acilamidoximas origina las estructuras cíclicas de cinco miembros conocidas como 1,2,4-oxadiazoles, que ocurre a través de la formación de enlaces C-N como se muestra en el Esquema 3.1.³⁰



Esquema 3.1. Camino sintético para la obtención de anillos 1,2,4-oxadiazólicos a partir amidoxima y un halogenuro de ácido carboxílico.

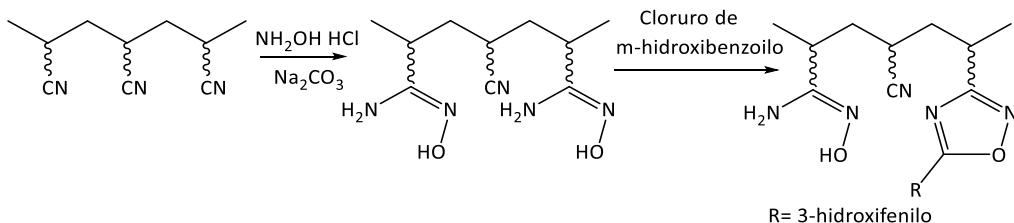
El primer paso del Esquema 3.1 comprende el ataque de la oxima por un derivado de ácido carboxílico activado. El heterociclo se forma posteriormente mediante ciclodeshidratación intramolecular. Esto se puede realizar después del aislamiento del precursor de amidoxima *O*-acilada o inmediatamente después de su formación en una reacción en un solo paso. Dicho proceso requiere temperaturas superiores a 100 °C, y suelen utilizarse solventes como piridina, DMF, entre otros. También la ciclación puede realizarse a temperatura ambiente cuando se utilizan reactivos fuertemente básicos como etóxido de sodio o hidruro de sodio.³¹ En el Esquema 3.2, se puede observar el mecanismo para el cierre de amidoximas aciladas, donde se utiliza fluoruro de tetratrbutilamonio (TBAF). Gangloff et al., utilizaron TBAF como base fuerte resultando un eficiente catalizador para la síntesis de 1,2,4-oxadiazoles. Para bases más débiles como la piridina, se requiere calor, ya sea generado *in situ* o aplicado externamente, y se favorece un mecanismo de reacción no aniónica.³¹



Esquema 3.2. Mecanismo de cierre de amidoximas aciladas en presencia de base fuerte.

Otra ruta de síntesis se basa en la cicloadición 1,3-dipolar de óxidos de nitrilo a nitrilos.³² Estos métodos de síntesis son solamente algunos de los más representativos y usados para la obtención de anillos 1,2,4-oxadiazólicos.

Uno de los caminos sintéticos mencionados para obtener anillos 1,2,4-oxadiazólicos como sustituyentes en las cadenas poliméricas, fue abordado anteriormente en nuestro laboratorio por la Dra. Isabel Vega en su tesis doctoral. En dicho trabajo, modificó los grupos nitrilos pendientes de la cadena polimérica de poliacrilonitrilo (PAN), transformándolos en grupos amidoximas, y haciéndolos reaccionar con cloruro de acilo.²¹ Se obtuvieron terpolímeros como se muestra en el Esquema 3.3, con buenas propiedades viscosificantes y comportamiento reopéctico, siendo posible su aplicación como fluido de fractura para formaciones subterráneas.



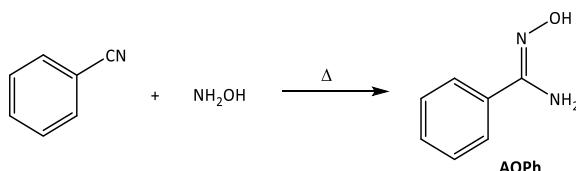
Esquema 3.3. Síntesis de terpolímero ANHOT.²¹

Tomando como base dichos resultados, y la disponibilidad de polímeros ampliamente utilizados en las industrias, tales como ácido poliacrílico (PAC) y poliacrilamida parcialmente hidrolizada (HPAM) se aplicó el camino inverso al descripto por Vega et al.²² Se propuso la formación de cloruro de ácido de los grupos pendientes de la cadena polimérica, que luego se hicieron reaccionar con amidoximas derivadas de cianocompuestos. La elección de los polímeros PAC y HPAM, se basa en que se tratan de polímeros ya utilizados en la industria petrolera como viscosificantes.

3.2.1.1. Síntesis y caracterización de fenilamidoxima (AOPh)

En los últimos años, las amidoximas han ganado un gran interés dado que suelen ser sencillas de sintetizar y se han estudiado en variados campos diferentes,³³ como su uso como bioisóstero de ácidos carboxílicos, su capacidad en la coordinación con metales,³⁴⁻³⁶ o por sus numerosas actividades biológicas.³⁷ Aunque las amidoximas pueden obtenerse a partir de una amplia variedad de compuestos, tales como amidas, tioamidas, cloruros de ácido hidroxímico, iminoéteres o amidinas, desde un punto de vista práctico se puede considerar que el método más común para su síntesis es la acción de la hidroxilamina sobre los nitrilos.³⁸

Considerando al camino sintético para la obtención de anillos heterocílicos 1,2,4-oxadiazólicos,³⁸ el primer paso de reacción consistió en la síntesis de la amidoxima a partir de un derivado de nitrilo. En el Esquema 3.4, se describe la reacción de hidroxilamina y benzonitrilo, para la obtención de fenilamidoxima (AOPh).



Esquema 3.4. Síntesis de fenilamidoxima, AOPh, a partir de hidroxilamina y benzonitrilo.

La reacción se siguió por cromatografía en capa delgada (CCD) hasta desaparición del reactivo de partida. El producto obtenido fue analizado por métodos espectroscópicos, RMN-¹H y FTIR-ATR.

En la Figura 3.3 podemos observar el espectro de RMN-¹H realizado en cloroformo deuterado, donde los protones aromáticos resuenan a δ entre 7,64 y 7,36 ppm. Las señales en la zona de 7,6 ppm corresponden a los protones H-2 y H-6 del anillo aromático de AOPh, mientras que las señales alrededor de 7,4 ppm corresponden a los protones restantes (H-3, H-4, H-5). También se observan dos señales anchas a 8,6 y 5,0 ppm correspondientes a los protones del grupo hidroxilo y amina de la amidoxima respectivamente. Las señales a 2,2 y 1,6 ppm corresponden a acetona y agua, restos de solventes de lavado.

En el espectro RMN-¹³C de AOPh de la Figura 3.4 se pueden observar las señales del carbono C-1 de la amidoxima a 152,7 ppm, el carbono aromático C-1' a 133,4 ppm, y el resto de los carbonos aromáticos, C2'-C6', entre 130-126 ppm. Las señales a 206 y 29 ppm corresponden a los carbonos del solvente acetona-d₆.

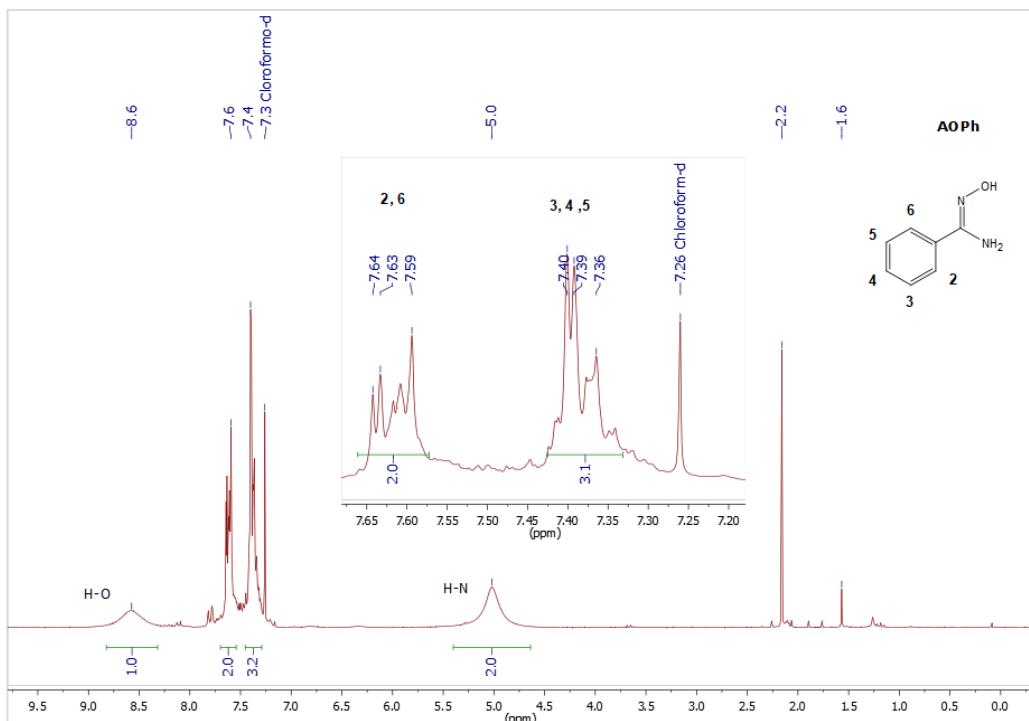


Figura 3.3. Espectro RMN-¹H de fenilamidoxima (AOPh) en $CDCl_3$.

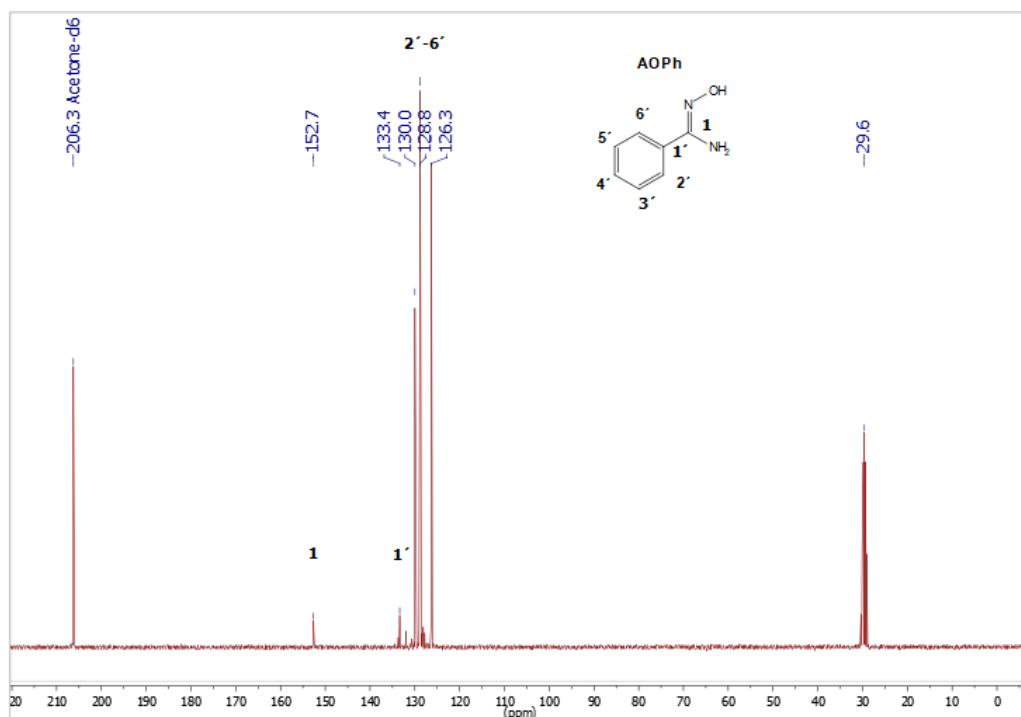


Figura 3.4. Espectro RMN-¹³C de fenilamidoxima (AOPh) en acetona- d_6 .

También, se realizó el análisis de AOPh por FTIR-ATR, como se observa en la Figura 3.5. En la misma podemos distinguir unas bandas anchas por encima de 3000 cm^{-1} correspondientes a estiramiento N-H y O-H, y las señales a 1637 cm^{-1} y 917 cm^{-1} , correspondiente al estiramiento C=N y N-O de la amidoxima, respectivamente. También se observa la presencia de señales

propias del anillo aromático entre las bandas anchas alrededor de 3000 cm^{-1} , debido a las vibraciones C-H del anillo. Asimismo, dos bandas fuertes a 692 cm^{-1} y 769 cm^{-1} que corresponden a estiramientos C-H fuera del plano del anillo aromático monosustituido. No se observa la señal del grupo nitrilo alrededor de 2200 cm^{-1} , confirmando la ausencia de benzonitrilo de partida.

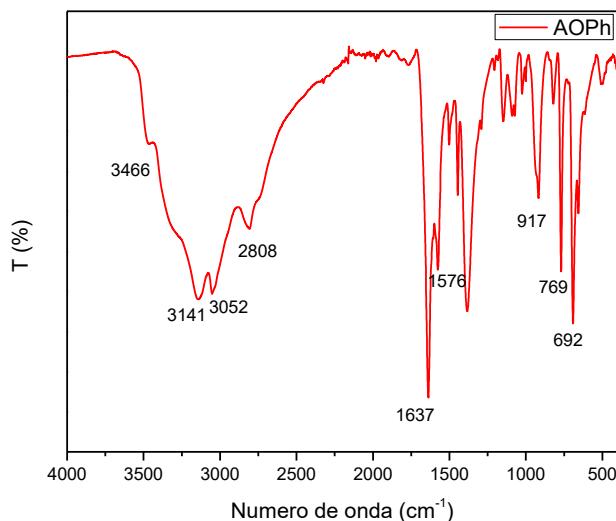
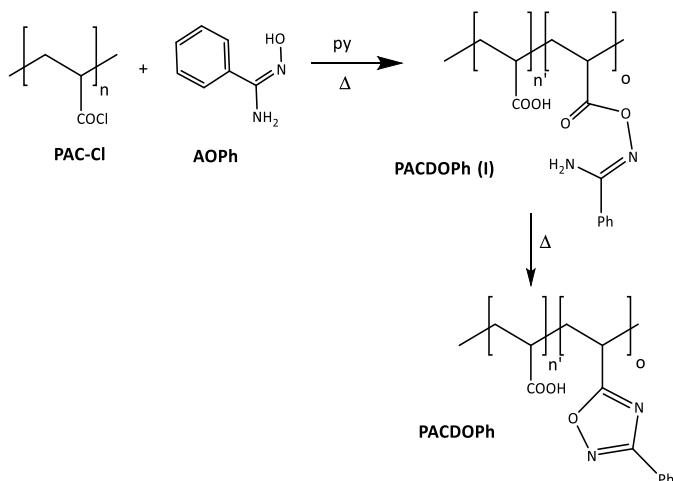


Figura 3.5. Espectros FTIR-ATR de fenilamidoxima (AOPh).

3.2.1.2. Síntesis y caracterización de PACDOPh

Se procedió a la modificación de un polímero ampliamente conocido, ácido poliacrílico (PAC). Para ello se hizo reaccionar el cloruro de ácido del polímero (PAC-Cl) con fenilamidoxima, AOPh. El cloruro de ácido del polímero (PAC-Cl) fue obtenido tal como se describe en la Sección experimental 5.3.2., por reacción de PAC con cloruro de tionilo y fue inmediatamente utilizado. En el Esquema 3.5 se representa la reacción de formación de 3-fenil-1,2,4-oxadiazol como grupo pendiente del polímero ácido poliacrílico.

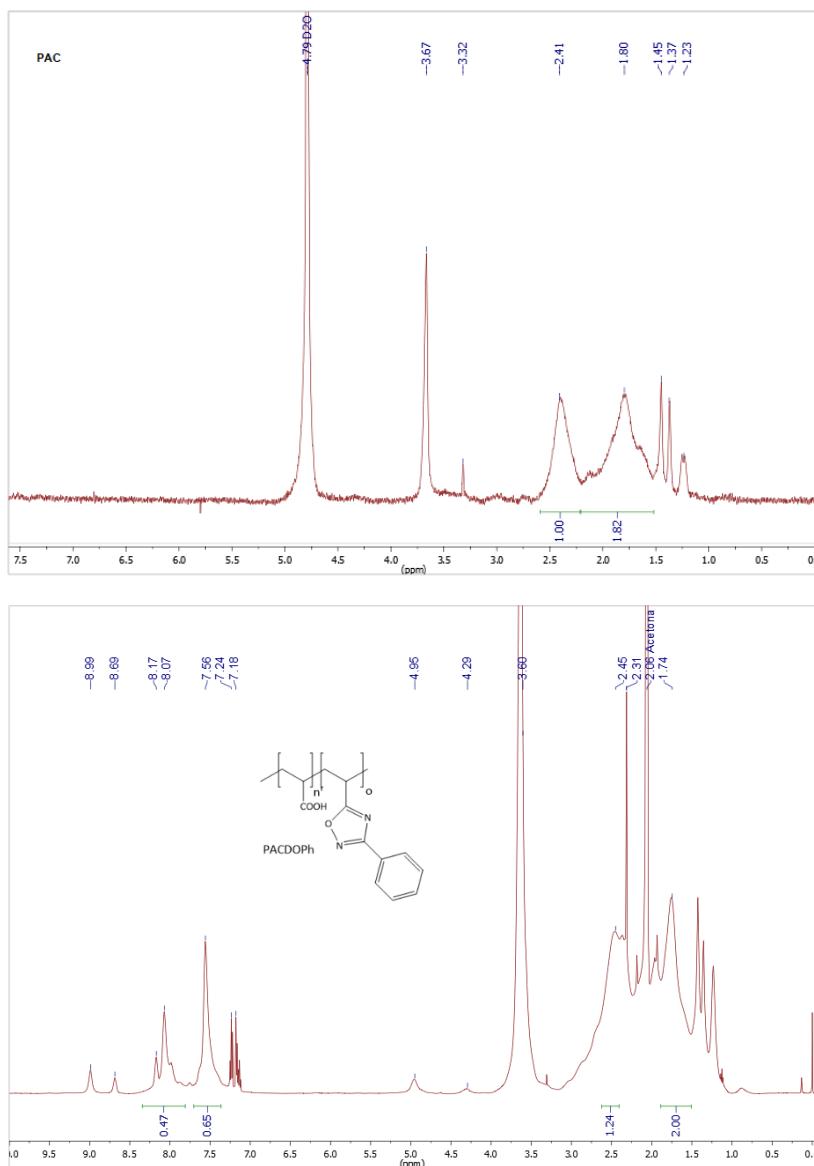


Esquema 3.5. Síntesis de PACDOPh, a partir de fenilamidoxima y cloruro de ácido de PAC (PAC-Cl).

El material obtenido después de su purificación se estudió por métodos espectroscópicos, RMN-¹H, RMN-¹³C y FTIR-ATR, y por análisis termogravimétrico (TGA).

En las Figuras 3.6 a) y b), se encuentran los espectros RMN-¹H de PAC en agua deuterada (D_2O) y de PACDOPh en acetona deuterada (acetona- d_6). Si bien los solventes deuterados son diferentes, se puede visualizar en el polímero modificado la presencia de protones aromáticos que indican que se produjo la modificación deseada. En ambos espectros se observan las señales anchas de metilenos y metinos a campos altos correspondientes a los protones de la cadena principal. Particularmente, en el espectro RMN-¹H de PACDOPh en acetona- d_6 se observan a δ 2,45 y 1,74 ppm junto con las señales del solvente deuterado (acetona- d_6), y restos de solventes provenientes de la purificación.

Las señales a δ de 8,17 y 7,56 ppm fueron asignadas a los protones aromáticos correspondientes a los sustituyentes de los anillos oxadiazólicos, confirmando la modificación realizada sobre el polímero de partida. Por medio del análisis del área de los protones aromáticos respecto de los alifáticos se puede calcular el porcentaje de modificación. El cálculo consiste en la integración de los protones alifáticos de la cadena principal y la integración de la región aromática teniendo en cuenta la cantidad de protones correspondiente en cada integración. A partir de estos cálculos se pudo inferir que se obtuvo una modificación del polímero de partida PAC, con incorporación de sustituyentes que presentan anillos aromáticos, con un grado de modificación del 21 %. Para continuar el análisis y corroborar la formación del anillo, se estudió el espectro RMN-¹³C. Es válido destacar que en la zona aromática también se observan señales de los solventes remanentes de la reacción y purificación como son el tolueno y la piridina.

Figura 3.6. Espectro RMN-¹H de: a) PAC en D₂O; b) PACDOPh en acetona-d₆.

En la Figura 3.7, se puede observar el espectro de RMN-¹³C del polímero PACDOPh. La señal a 175,8 ppm corresponde a los carbonos carbonílicos propia del polímero PAC, como también las señales anchas entre 42 y 35 ppm, correspondientes a metinos y metilenos de la cadena polimérica. La formación del heterociclo es confirmada por la presencia de dos señales a 168,9 y 173,7 ppm que pueden ser asignadas a los carbonos C-3 y C-5 del anillo 1,2,4-oxadiazólico respectivamente. El conjunto de señales entre 130-125 ppm corresponden a señales de carbonos aromáticos, sustituyentes del C-3. La presencia de la señal a 182,5 ppm se asignó al carbonilo proveniente de una estructura intermedia (PACDOPh I) previa a la formación del anillo oxadiazólico (Figura 3.8). Por lo observado en el espectro RMN-¹H, la muestra presenta restos de piridina y tolueno que también forman parte de las señales en la región aromática del espectro RMN-¹³C.³⁹

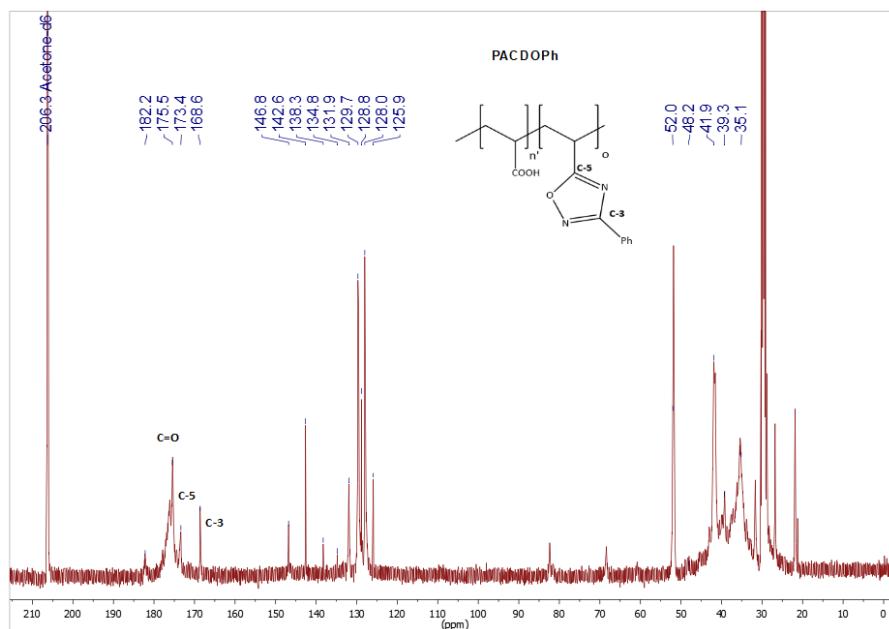


Figura 3.7. Espectro RMN-¹³C de PACDOPh en acetona-d₆.

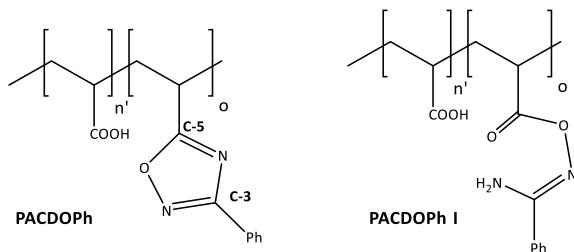


Figura 3.8. Estructuras PACDOPh y su intermediario acíclico, PACDOPh I.

Asimismo, se realizó el estudio por espectroscopía infrarroja, FTIR-ATR, del producto sintetizado PACDOPh, obteniendo el espectro que se observa en la Figura 3.9. En la misma se compara con el polímero de partida PAC.

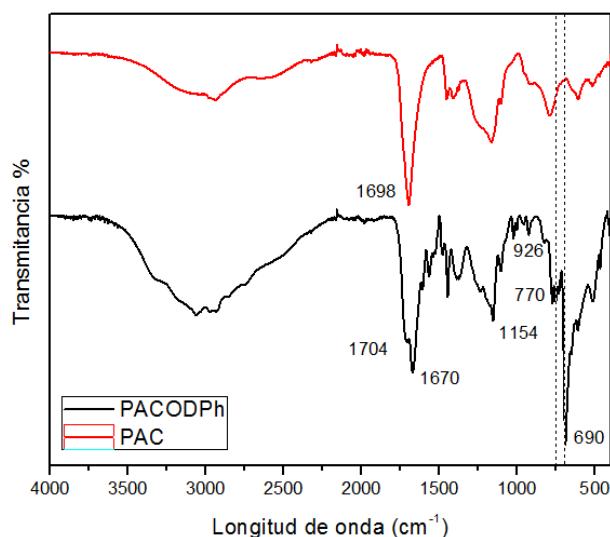


Figura 3.9. Espectros FTIR-ATR de PAC y PACDOPh.

El espectro FTIR de PACDOPh presenta una señal a 3063 cm^{-1} el cual corresponde a las vibraciones del enlace $\text{C}_{\text{sp}2}-\text{H}$ del anillo aromático, otra señal ancha a 2976 cm^{-1} proveniente del enlace $\text{C}_{\text{sp}3}-\text{H}$ de la cadena carbonada del polímero, una señal aguda a 1704 cm^{-1} atribuida a vibraciones $\text{C}=\text{O}$ correspondientes a los grupos ácidos pendientes de la cadena polimérica. Este hecho sostiene que la modificación de los grupos ácidos ha sido parcial. La señal a 1630 cm^{-1} , asignada al estiramiento $\text{C}=\text{N}$ de la amidoxima, no se observa en PACDOPh, y en su lugar encontramos una señal a 1670 cm^{-1} que se atribuye al estiramiento $\text{C}=\text{N}$ de los anillos 1,2,4-oxadiazólicos. Se observa también una banda a 1154 cm^{-1} , que se asignó a la vibración del enlace $\text{C}-\text{O}$ del anillo oxadiazólico, observando una señal más ancha muy cercana a ésta pero que corresponde a la unión $\text{C}-\text{O}$ propia del ácido poliacrílico. Y por último podemos visualizar la banda a 926 cm^{-1} que se la asignó al enlace $\text{N}-\text{O}$ del anillo, y dos bandas a 770 y 690 cm^{-1} correspondientes a la flexión fuera del plano $\text{C}-\text{H}$ de los sustituyentes aromáticos.

En la Figura 3.10 podemos observar el análisis termogravimétrico (TGA) del polímero PACDOPh y su precursor PAC. La temperatura medida de cada caída y el porcentaje de pérdida correspondiente se detalla en la Tabla 3.2.

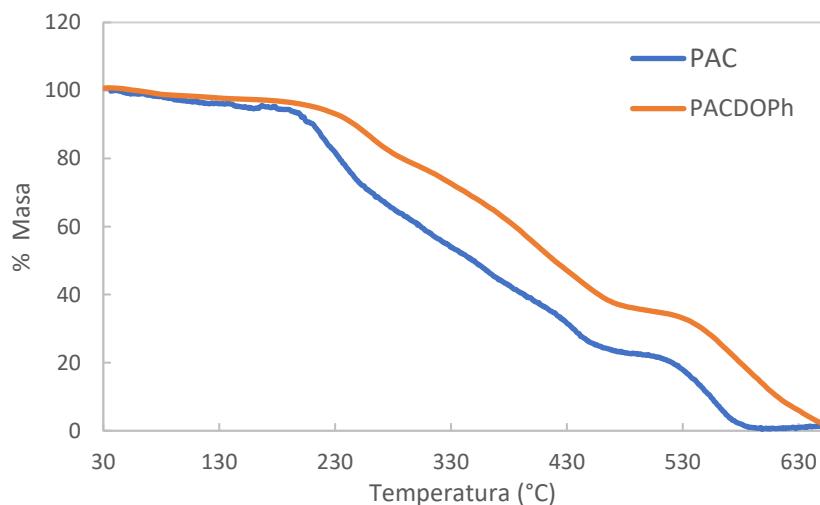


Figura 3.10. Curvas de TGA de PAC y PACDOPh.

Para el polímero de partida podemos observar la primera pérdida relevante a 246 °C con un porcentaje de pérdida de $20,2\text{ \%}$, mientras que para el polímero PACDOPh la caída se desplazó a 258 °C , con la misma pérdida de masa porcentual. La segunda caída para PAC se observa a 363 °C , con pérdida del $8,4\text{ \%}$, y para PACDOPh a 399 °C con pérdidas del $41,9\text{ \%}$. La siguiente caída solo se encuentra en el caso del precursor (PAC) a 435 °C , cuya pérdida resultó del $8,1\text{ \%}$. Finalmente se observa una caída a 550 °C para PAC, y a 585 °C para el polímero

PACDOPh, con una caída de masa porcentual de 10,4 y 33,1 %, respectivamente. La pérdida que experimenta PACDOPh a 76 °C, corresponde a la presencia de agua en la muestra. Las pérdidas para el polímero de partida, se corresponden bien a los datos bibliográficos.^{40,41} Cárdenas et al., observan la descomposición de PAC de bajo peso molecular en tres pasos a 293 °C, 423 °C y 545 °C, mientras que Moharram et al., observa tres caídas a 323, 409 y 543 °C. Sugieren que el primer paso corresponde a la formación de anhídridos del ácido poliacrílico, luego ocurre la descomposición de dichos anhídridos y el último correspondería a la degradación térmica de la cadena principal del PAC.

Se puede observar que la modificación de PAC dio lugar a un polímero con mayor estabilidad térmica, al requerir mayor temperatura para la degradación térmica, que podrían ser atribuidas a la formación de anhídridos y la degradación de los mismos durante el proceso de calentamiento del ensayo.

		PAC	PACDOPh
1°	Temp. (°C)	-	76
	Pérdida de masa (%)	-	3,3
2°	Temp. (°C)	246	258
	Pérdida de masa (%)	20,2	20,4
3°	Temp. (°C)	363	399
	Pérdida de masa (%)	8,4	41,9
4°	Temp. (°C)	435	-
	Pérdida de masa (%)	8,1	-
5°	Temp. (°C)	550	585
	Pérdida de masa (%)	10,4	33,1
Pérdida Total (%)		47,2	89,8

Tabla 3.2. Valores de pérdidas de masa porcentual y su correspondiente temperatura media de: PAC y PACDOPh.

Se analizó la solubilidad del polímero PACDOPh en agua, acetona, medio básico y ácido, y los resultados se muestran en la Tabla 3.3.

	Agua	Medio alcalino	Medio ácido	Acetona
PAC	Soluble	Soluble	Soluble	Soluble
PACDOPh	Insoluble	Soluble	Insoluble	Soluble

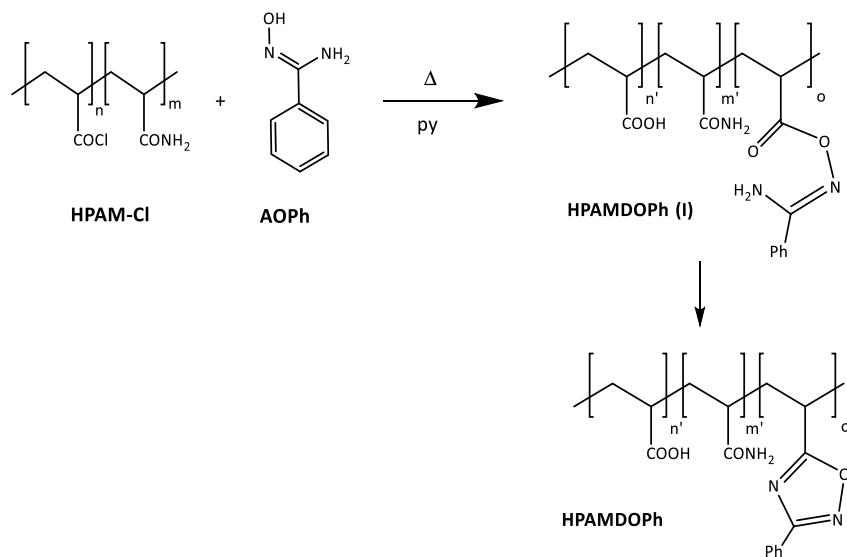
Tabla 3.3. Solubilidad de PAC y PACDOPh.

El polímero PACDOPh si bien resultó insoluble en agua muestra muy buena solubilidad en medio básico.

Se analizó su comportamiento viscosimétrico utilizando un equipo de Brookfield sobre las soluciones básicas de PACDOPh. Se determinó que desarrollaban viscosidad muy baja de alrededor de 1 cP. Esto se debió a que el polímero de partida PAC, presentaba un peso molecular bajo (2.500 Da), y la modificación resultante no alcanzó para generar cambios apreciables en la viscosidad en este polímero. A pesar de que el copolímero obtenido no resultó útil para la aplicación buscada, su metodología nos permitió extenderla a otros polímeros que presenten grupos ácidos como sustituyentes.

3.2.1.3. Síntesis y caracterización de HPAMDOPh

Teniendo en cuenta que PAC resultaba de bajo peso molecular se decidió utilizar poliacrilamida parcialmente hidrolizada (HPAM), que presenta grupos sustituyentes carboxílicos provenientes de la hidrólisis y que pudiesen ser modificados con fenilamidoxima, tal como se ensayó con PAC. HPAM, es un polímero ampliamente utilizado para diferentes aplicaciones industriales, en particular en la industria de petróleo, ya que desarrolla viscosidades adecuadas para distintos fines, como recuperación mejorada de petróleo,⁴² tapones temporarios,⁴³ entre otros. De esta manera, con el objeto de obtener un material que presente mejoras en alguna/s de sus propiedades para resistir a condiciones hostiles, se planteó la modificación de los grupos ácidos pendientes de la cadena polimérica HPAM, activados precedentemente, bajo las mismas condiciones de síntesis que se describieron anteriormente y que se presentan en el Esquema 3.6.



Esquema 3.6. Síntesis de HPAMDOPh, a partir de fenilamidoxima (AOPh) y cloruro de ácido de HPAM (HPAM-Cl).

El sólido obtenido, luego de la correspondiente purificación, fue analizado por técnicas espectroscópicas como RMN-¹H y FTIR-ATR, y su comportamiento térmico por TGA. También se estudió la solubilidad en agua a distinta salinidad y las propiedades reológicas.

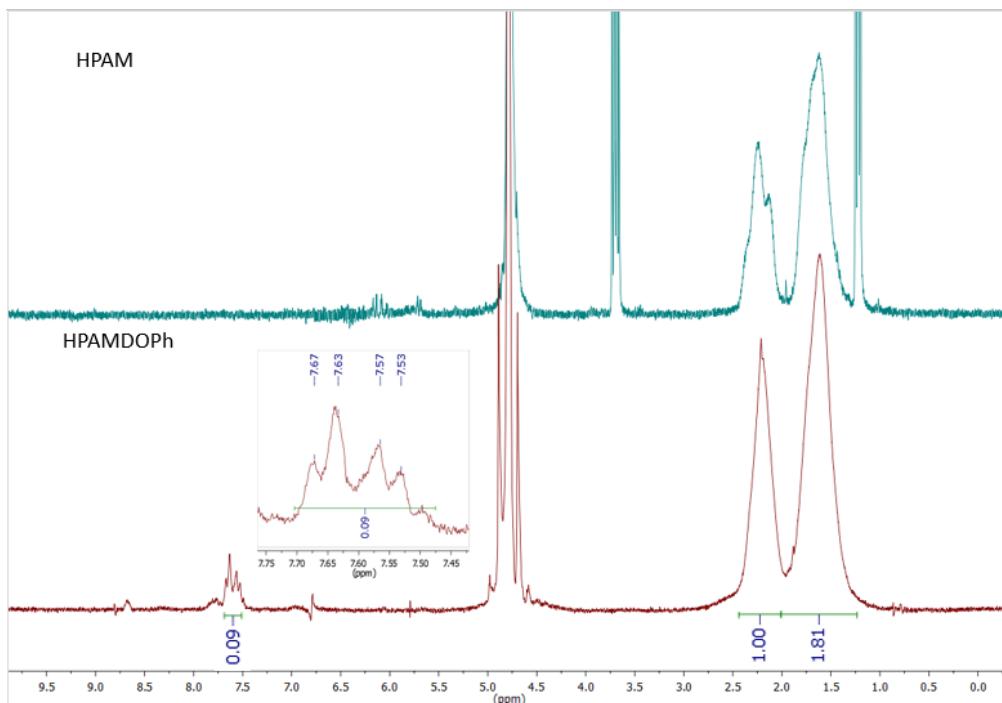


Figura 3.11. Espectro RMN-¹H de HPAM y HPAMDOPh en D₂O.

En la Figura 3.11 se observan los espectros RMN-¹H del polímero de partida HPAM y el modificado, HPAMDOPh, realizados en D₂O. En ambos podemos observar dos señales anchas a δ 2,2 y 1,6 ppm correspondientes respectivamente a los protones de los grupos metinos y metilenos de la cadena principal polimérica. Por otro lado, en la región entre δ 7,7 a 7,5 ppm de la Figura 3.11, encontramos los protones aromáticos propios de la modificación química realizada al incorporar un grupo aromático. A partir del área de dichos protones aromáticos, y los correspondientes alifáticos de la cadena polimérica, el porcentaje de sustitución alcanzado resultó de aproximadamente un 6 %, teniendo en cuenta que el HPAM de partida tiene un grado de hidrólisis del 30 % y por lo tanto se calcula el grado de conversión en función de los grupos ácidos presentes.

En el espectro de RMN-¹³C del polímero HPAMDOPh. La señal a 183,8 y 181,2 ppm corresponde a los carbonos carbonílicos del grupo ácido y amida respectivamente, propios del polímero HPAM. Las señales anchas entre 45 y 36 ppm, correspondientes a metilenos y metinos de la cadena polimérica. La formación del heterociclo es confirmada por la presencia de dos señales a 178,6 y 163,9 ppm que pueden ser asignadas a los carbonos C-5 y C-3 del anillo 1,2,4-

oxadiazólico respectivamente. El conjunto de señales entre 135-128 ppm corresponden a señales de carbonos aromáticos, sustituyentes del C-3.

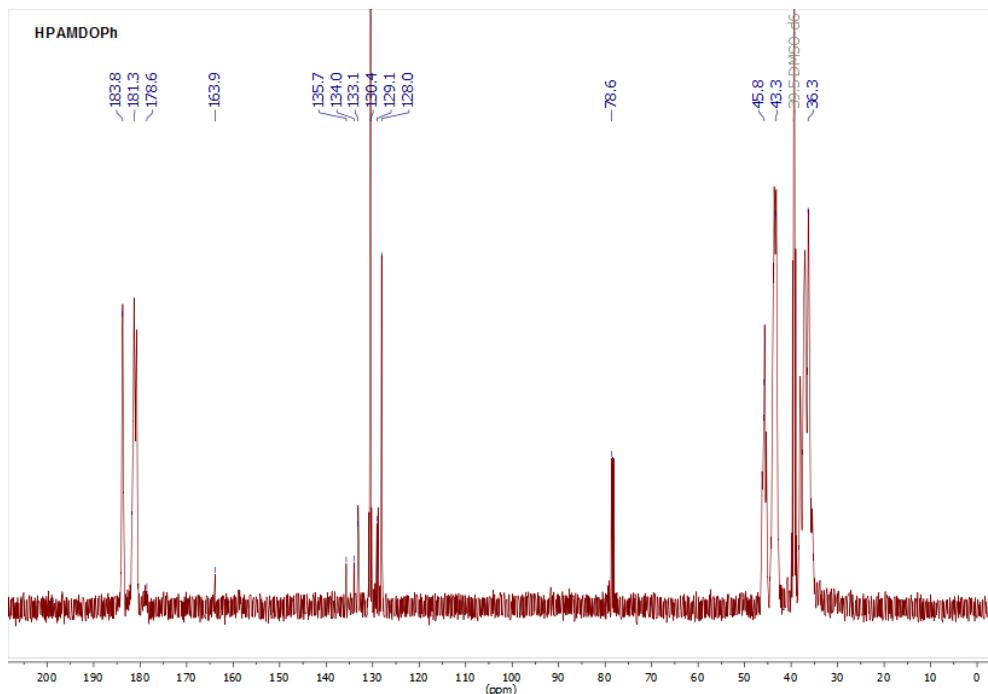


Figura 3.11. Espectro RMN-¹H de HPAMDOPh en mezcla DMSO-*d*₆ y D₂O.

En la Figura 3.12 se muestran los espectros FTIR-ATR del producto HPAMDOPh y del polímero de partida, HPAM.

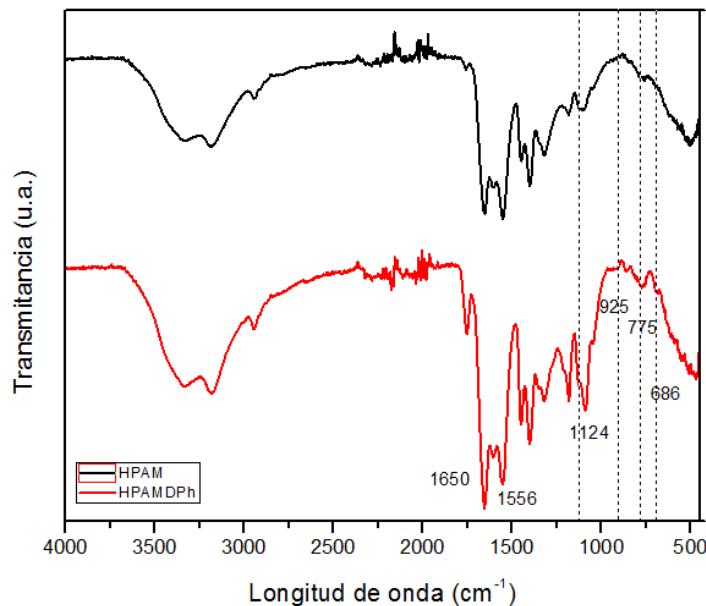


Figura 3.12. Espectros FTIR-ATR de HPAM y HPAMDOPh.

En el espectro de la Figura 3.12 se puede observar las bandas que comparte HPAMDOPh con su polímero base, HPAM: 3337 y 3180 cm⁻¹, propias de vibraciones N-H del grupo amida,

como así también la banda a 2945 cm^{-1} , proveniente del enlace $\text{C}_{\text{sp}3}-\text{H}$ de la cadena carbonada del polímero. En la misma región, pero con menor intensidad, podemos encontrar una banda alrededor de 3000 cm^{-1} , atribuida a vibraciones del enlace $\text{C}_{\text{sp}2}-\text{H}$ del anillo aromático que aporta la modificación sintética.

Entre las bandas observadas a 1650 y 1556 cm^{-1} , resulta difícil distinguir las señales propias del anillo oxadiazólico ya que coinciden con las del grupo amida del polímero HPAM. Se observa también una banda a 1124 cm^{-1} , que se asignó a la vibración del enlace C-O del anillo oxadiazólico, observando una señal más ancha muy cercana a ésta pero que corresponde a la unión C-O propia del grupo ácido remanente en la poliacrilamida parcialmente hidrolizada. Por último, podemos visualizar la banda a 925 cm^{-1} que se la asignó al enlace N-O del anillo, y dos bandas a 775 y 686 cm^{-1} correspondientes a la flexión fuera del plano C-H de los sustituyentes aromáticos.

Al analizar el comportamiento térmico del polímero HPAMDOPh de la Figura 3.13, y compararlo con el del polímero de partida, se observa que no hay diferencias apreciables entre ambos, lo cual puede derivar de que, la modificación química realizada no genera modificaciones significativas en la descomposición térmica.

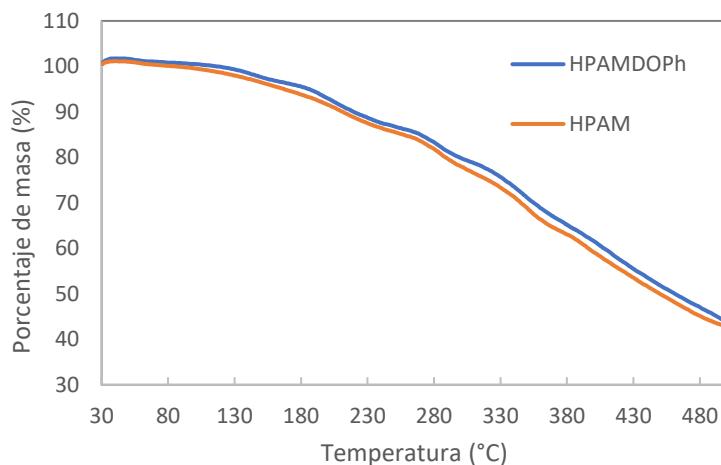


Figura 3.13. Curvas de TGA de HPAM y HPAMDOPh.

3.2.1.4. Análisis del comportamiento viscosimétrico de HPAMDOPh en condiciones hostiles

Los análisis viscosimétricos fueron realizados en las instalaciones de YTEC en reómetro Anton Paar. Se realizó un barrido de viscosidad en función de la temperatura desde $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, de los materiales sintéticos a distintas concentraciones y en diferentes soluciones salinas. También se analizó el polímero de partida HPAM para su comparación. Las soluciones salinas empleadas emulan las características hostiles propias de aguas de pozo. En la Tabla 3.4 se detalla

la denominación, los sólidos totales disueltos (TDS) y la relación de cationes divalentes presentes ($R+$). En la sección 5.2.3 se describen cada una de las sales que forman parte de cada agua salada.

AGUAS	TDS	$R+$
HSW	75.000	0,077
LSW	13.403	0,175
SS1	70.000	0
SS2	140.00	0
LV	50.050	0,136

Tabla 3.4. Contenido de TDS y $R+$ (relación de cationes divalentes respecto a total de cationes) de las aguas sintéticas empleadas para preparar las soluciones poliméricas.

Antes de realizar las medidas reológicas, las soluciones poliméricas se filtraron a través de filtro de 5 μm de nitrocelulosa bajo presión de nitrógeno. Se tomó la viscosidad de la solución antes y después del ensayo, en un equipo Brookfield. Se espera que la pérdida de viscosidad sea menor o igual 10 % luego del filtrado. Para las muestras HPAMDOPh en el caso de solución en aguas SS1 y SS2 se observaron valores entre 13 - 15 %. En estos, luego de retirar el filtro, se observaron porciones de geles depositados, lo cual se refleja en una menor concentración real y por consiguiente una viscosidad disminuida. La formación de dichos microgeles pueden deberse a una incorrecta hidratación del polímero en la solución.

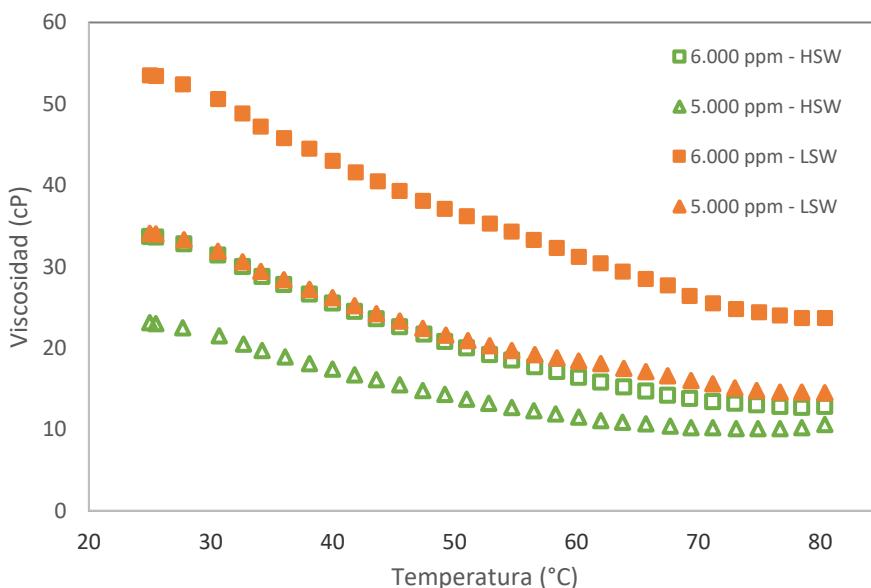


Figura 3.14. Viscosidad en función de la temperatura para diferentes concentraciones del polímero HPAMDOPh en aguas LSW y HSW.

En la Figura 3.14 podemos observar el comportamiento del polímero HPAMDOPh en soluciones salinas LWS y HWS en función de la temperatura, a 5.000 y 6.000 ppm. El polímero es sensible a la temperatura, ya que va perdiendo su viscosidad con el aumento de la misma. A

mayor concentración la pendiente de pérdida de viscosidad es mayor en el caso de soluciones LSW. Cabe mencionar que el polímero modificado desarrolló mayores viscosidades en aguas LSW respecto a HSW, lo que indicaría que es más sensible al contenido de sólidos totales (TDS) más que a la presencia de cationes divalentes. Recordemos que las aguas LSW presentan mayor R+, pero menor TDS, en relación con HSW.

La viscosidad desarrollada por el polímero sin modificar HPAM a 6.000 ppm en aguas LSW a 25 °C es de 192 cP, casi cuadruplicando la desarrollada por HPAMDOPh en las mismas condiciones (53 cP). Este punto indicaría la necesidad de utilizar mayor concentración de polímero para obtener la misma viscosidad. Estas curvas nos permiten tener un estimativo de la concentración de polímero necesaria para alcanzar una viscosidad objetivo para ser aplicada en condiciones de cierta temperatura y salinidad.

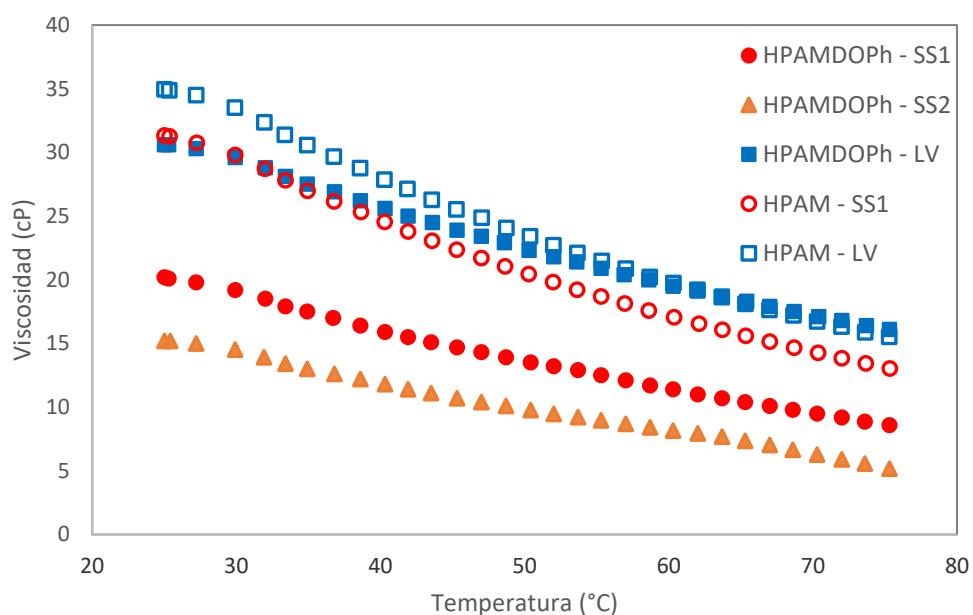


Figura 3.15. Viscosidad en función de la temperatura de HPAMDOPh y HPAM a 3.000 ppm en aguas sintéticas SS1, SS2 y LV.

Si observamos el comportamiento en aguas LV del polímero HPAMDOPh en la Figura 3.15, podemos ver que a pesar de presentar una viscosidad 5 cP menor respecto a HPAM a 25 °C, al aumentar la temperatura, la viscosidad disminuye más lentamente, alcanzando la misma viscosidad que el polímero de partida a los 75 °C. Con respecto a los casos en aguas SS1 y SS2, se observa que presentan menor viscosidad que HPAM, incluso a temperatura ambiente, lo cual puede provenir del hecho de que, en el proceso de filtrado, quedó retenido parte del copolímero, analizando entonces una solución de menor concentración debido a un problema de hidratación afectado por el contenido de TDS.

3.2.1.5. Ensayo de estabilidad anaeróbica de HPAMDOPh en condiciones hostiles

Se realizaron los ensayos de estabilidad anaeróbica de HPAMDOPh. Se comenzó con la realización de la solución del material correspondiente en una salmuera determinada, en este caso se trabajó con HWS. Una vez preparadas las soluciones, las mismas se filtraron a través de filtro y se colocaron dentro de cámara anaeróbica en agitación por una noche. A continuación, las soluciones fueron colocadas en contenedores de acero inoxidable cerrado en ambos extremos y se colocaron en estufa a 90 °C. Se fueron retirando pequeñas porciones a distintos tiempos para analizar su comportamiento reológico a temperatura ambiente. Toda apertura de los contenedores se realizó dentro de caja seca, chequeando la concentración de oxígeno en cada oportunidad.

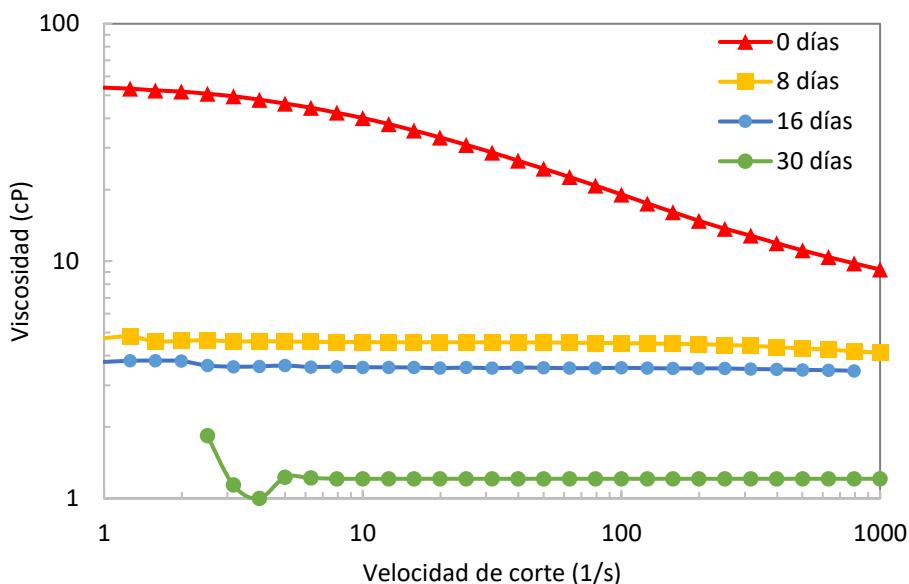


Figura 3.16. Viscosidad en función de la velocidad de corte del polímero HPAMDOPh correspondiente al ensayo de estabilidad anaeróbica ($t=0, 8, 16$ y 30 días).

Se puede observar en la Figura 3.16, el comportamiento de la viscosidad en función de la velocidad de corte para el polímero HPAMDOPh a distintos tiempos acorde al ensayo de estabilidad térmica en condiciones anaeróbicas. La viscosidad desarrollada a tiempos $t=0$ es óptima, siendo a $7,93$ s^{-1} de $42,2$ cP. Pero luego, en el transcurso del tiempo del ensayo, se observa como la solución va disminuyendo su viscosidad, incluso perdiendo prácticamente su dependencia con la velocidad de corte. A los 30 días, la pérdida de viscosidad resultó del 92 % aproximadamente, razón por la cual se concluyó el ensayo.

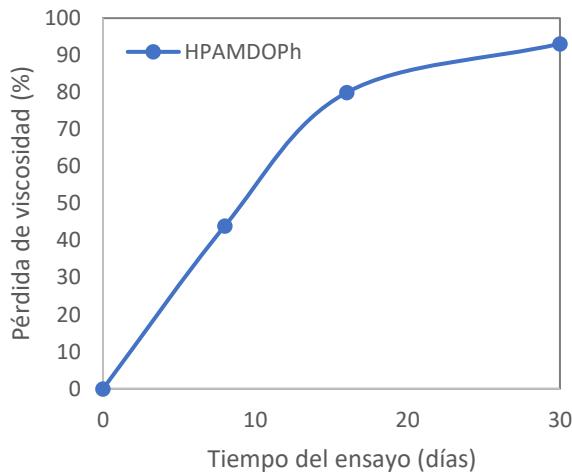


Figura 3.17. Perdida porcentual de viscosidad a lo largo del ensayo de estabilidad anaeróbica.

En la Figura 3.17, se muestra la gráfica de la pérdida porcentual de viscosidad correspondiente al ensayo de estabilidad anaeróbica. Se observa que luego de 8 días, la pérdida de viscosidad es del 45 %, y a los 16 días la pérdida es del 80 % respecto a la viscosidad a tiempo cero. A los 30 días del ensayo ya la viscosidad era la propia de la solución acuosa.

Esto demuestra la baja resistencia a la temperatura en las condiciones ensayadas, lo cual no sería útil para ser utilizado en condiciones en el pozo donde la temperatura fuese de 90 °C por más de una semana, ya que perdería sus propiedades viscosificantes en un tiempo insuficiente para aplicaciones en recuperación mejorada de petróleo.

Una metodología similar fue desarrollada a partir de la oxima de 3-cianopiridina, previamente sintetizada y utilizada para modificar el polímero HPAM. En este caso se obtuvo un copolímero con aproximadamente el mismo porcentaje de modificación que el HPAMDOPh y con un comportamiento reológico similar. La síntesis y caracterización de la oxima así como del polímero modificado se presentan en la sección experimental.

3.2.1.6. Conclusiones de copolímeros con grupos sustituyentes 1,2,4-oxadiazólicos

Luego de la reacción de benzonitrilo y hidroxilamina se obtuvo la fenilamidoxima correspondiente, que se hizo reaccionar con el cloruro de ácido de poliacrilamida parcialmente hidrolizada. El grado de sustitución alcanzado fue del 6 % respecto de los grupos ácidos presentes en HPAM que presentaba un 30 % de grado de hidrólisis.

Las soluciones en aguas LV presentaron una viscosidad inicial cercana a las del polímero de partida, pero con menor sensibilidad con el aumento de la temperatura. Se observó mayor

sensibilidad al aumento de TDS que a la presencia de cationes divalentes en lo que respecta a la viscosidad. El ensayo de estabilidad anaeróbica realizado a 90 °C denota una pérdida de la viscosidad del 44 % a los 8 días, y de 93 % a los 30 días.

El polímero modificado con la oxima proveniente de 3-cianopiridina, resultó en un grado de modificación similar así como también sus propiedades respecto de HPAMDOPh.

3.2.2. Síntesis de copolímeros con grupos sustituyentes 1,3,4-oxadiazólicos

Con el objetivo de analizar cómo puede afectar la posición relativa de los heteroátomos en las propiedades del polímero resultante se trabajó en la síntesis de HPAM con grupos 1,3,4-oxadiazólicos como grupos pendientes. Los anillos 1,3,4-oxadiazólicos son una clase atractiva de entidad estructural debido a su núcleo aromático planar y su capacidad para aceptar enlaces de hidrógeno que les permiten lograr la orientación requerida de sus sustituyentes dentro del sitio activo de la enzima, por lo que posee diversas aplicaciones terapéuticas en el campo del descubrimiento de fármacos.⁴⁴ Los derivados de 1,3,4 oxadiazólicos también juegan un papel clave en el campo de los materiales fotoactivos debido a sus altas afinidades electrónicas que les permite ser buenos candidatos para la inyección y transporte de electrones.⁴⁵

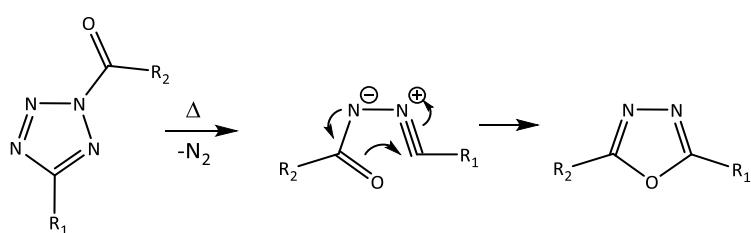
Las rutas sintéticas comunes implican:

1) ciclación de diacilhidrazinas con varios reactivos anhidros cloruro de tionilo, pentóxido de fósforo, oxicloruro de fósforo, anhídrido trílico, trifenilfosfina, y ácido sulfúrico; entre otros.

2) ciclación de acilhidrazonas, semicarbazonas y tiosemicarbazidas;

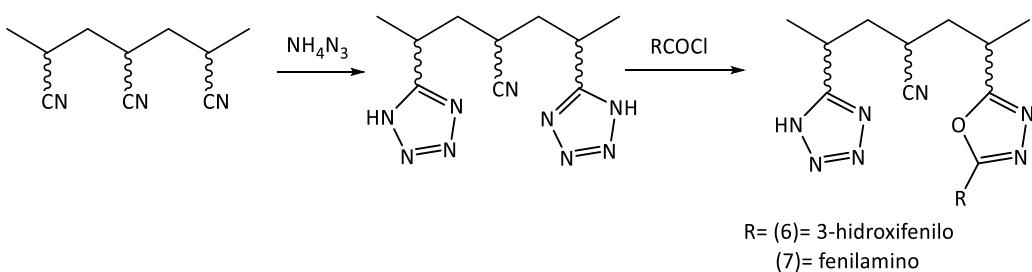
3) transformaciones de anillo.

Un ejemplo es la descomposición térmica de *N*-acil-tetrazoles, donde por pérdida de nitrógeno (N₂), ocurre la formación de las correspondientes nitrosaminas y una 1,5-cicloadición intramolecular (Esquema 3.7).⁴⁶



Esquema 3.7. Mecanismo de formación de 1,3,4-oxadiazol.

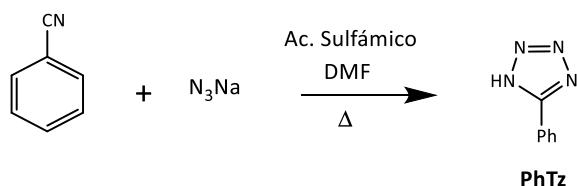
En nuestro grupo de investigadores se ha trabajado extensamente en la síntesis de derivados heterocíclicos 1,3,4-oxadiazólicos a partir de tetrazoles,^{21,39,47} ya sea sobre derivados de monosacáridos o modificaciones sobre polímeros como poliacrilonitrilo. En este último caso, la incorporación de heterociclos planos y voluminosos resultó en un aumento en la viscosidad del polímero modificado. En el Esquema 3.8 se plantea el camino sintético utilizado por Vega et al.³⁹



En base a estos antecedentes, se planteó una ruta sintética para la incorporación de sustituyentes 1,3,4-oxadiazólicos pendientes en la cadena polimérica de polímero comercial HPAM. Para ello se partió de la síntesis de feniltetrazol, y luego se hizo reaccionar con el cloruro de los ácidos presentes en HPAM (HPAM-Cl). El producto obtenido se caracterizó térmica y espectroscópicamente. También se estudiaron las propiedades viscosificantes del material.

3.2.2.1. Síntesis y caracterización de 5-feniltetrazol (PhTz)

Como primer paso para el camino sintético de la incorporación de anillos del tipo 1,3,4-oxadiazólico, se procedió a la síntesis de feniltetrazol (PhTz), a partir de benzonitrilo y azidasódica en dimetilformamida y ácido sulfámico, como se presenta en el Esquema 3.9.^{48,49}



Esquema 3.9. Síntesis de feniltetrazol, PhTz.

El producto se purificó como se describe en la Sección Experimental 5.3. y se analizó por RMN-¹H, que se muestra en la Figura 3.18

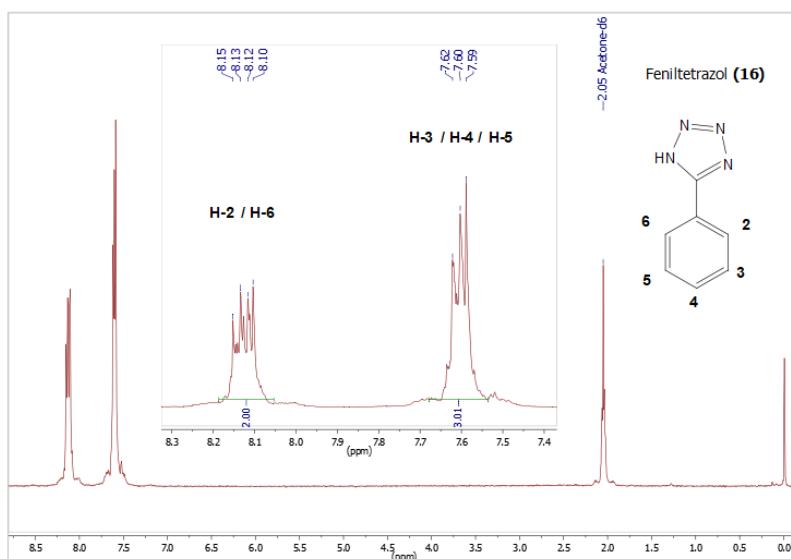


Figura 3.18. Espectro RMN- 1 H de feniltetrazol, PhTz, en acetona- d_6 .

En la Figura 3.18, se puede observar dos conjuntos de señales en la región aromática: una entre 7,62 - 7,58 ppm que corresponden a los H-3, H-4, y H-5, y otra región, entre 8,16 – 8,11 ppm, correspondientes a los hidrógenos H-2 y H-6 de la estructura de feniltetrazol. Estas señales se corresponden a los datos bibliográficos.⁵⁰

También se realizó el análisis por espectroscopía infrarroja (FTIR-ATR), obteniendo un espectro como el de la Figura 3.19

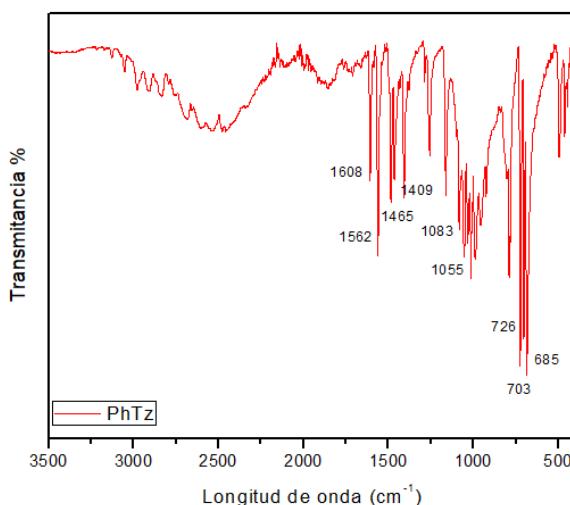


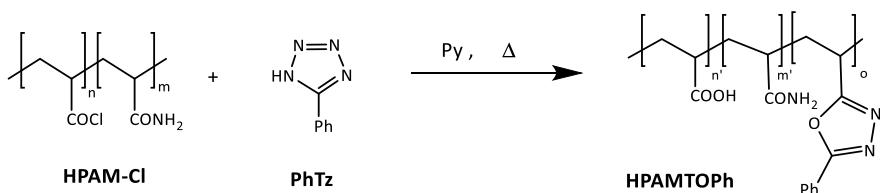
Figura 3.19. Espectros FTIR-ATR de feniltetrazol (PhTz).

Podemos observar un conjunto de señales en la banda ancha entre 2470-3300 cm^{-1} , correspondientes a vibración C-H y vibraciones (N=C + C-N). Luego, las señales agudas a 1608 y 1562 cm^{-1} corresponden a estiramiento ν (C=C) del anillo aromático y estiramiento ν (N=C) respectivamente. También podemos distinguir una señal a 1465 cm^{-1} asignada a torsión δ (C-H),

y 1409 cm^{-1} a estiramiento ν (N=N). Por debajo de 1100 cm^{-1} encontramos, a 1083 cm^{-1} estiramiento ν (N-N); 1055 cm^{-1} estiramiento ν (C=C); 726 cm^{-1} deformación fuera del plano de δ (C-N-N), y señales deformación fuera del plano δ (C-H) del anillo aromático monosustituido a $703, 685\text{ cm}^{-1}$.⁵¹⁻⁵³

3.2.2.2. Síntesis y caracterización de HPAMTOPh

Se procedió a modificar el cloruro de los ácidos de HPAM por reacción con el feniltetrazol, sintetizado previamente con el objetivo de producir anillos 1,3,4-oxadiazólicos como grupos sustituyentes (Esquema 3.10).



Esquema 3.10. Representación de reacción de cloruro de ácido de HPAM y feniltetrazol (PhTz) para obtención de HPAMTOPh.

El polímero resultante de la modificación se purificó y se caracterizó por métodos espectroscópicos por RMN- ^1H , RMN- ^{13}C , y FTIR-ATR, así como por métodos termogravimétricos (TGA). De la misma manera se analizaron las propiedades viscosificantes del material obtenido.

El espectro RMN- ^1H de las Figura 3.20 corresponde al material sintetizado luego de su purificación. Se pueden observar dos conjuntos de señales, uno entre δ 1,62 y 2,18 ppm, propia de los protones metilénicos y metínicos de la cadena principal del polímero respectivamente; por otro lado, en la región de 8,7 a 7,7 ppm se encuentran los protones aromáticos dados por la modificación sintética. La señal a δ 8,64 ppm que integra para dos protones, corresponde a los protones H-2' y H-6', luego la señal a 8,24 ppm corresponde al protón de H-4', mientras que la señal a 7,76 ppm que integra para dos protones fue asignada a los protones H-3' y H-5' (ver Figura 3.22).

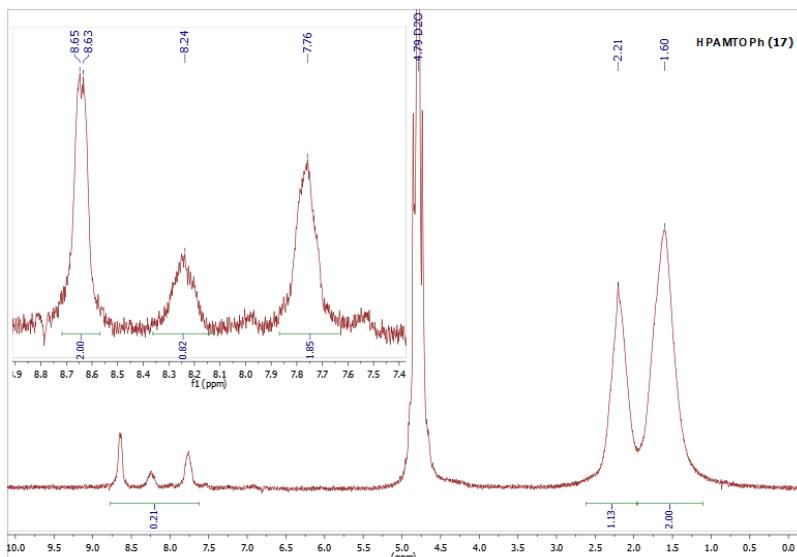


Figura 3.20. Espectro RMN-¹H de HPAMTOPh en D₂O.

De la integración de la región aromática con respecto a las señales alifáticas de la Figura 3.20, podemos observar que la modificación de la cadena polimérica resultó ser del 14 % aproximadamente, teniendo en cuenta que el HPAM utilizado tiene un 30 % de grado de hidrólisis, por lo tanto, hay un 30 % de ácidos que pueden ser modificados.

Por lo tanto, al analizar el polímero por RMN-¹³C de la Figura 3.21, se observan las señales a 183 y 180 ppm correspondiente a los carbonilos de la amida y ácido del polímero de partida (HPAM), así como también las señales entre 45 - 35 ppm correspondientes a metinos y metilenos de la cadena carbonada. Las señales correspondientes a la modificación son de baja intensidad, debido al bajo porcentaje de sustitución respecto a la masa total del polímero. Teniendo en cuenta además que los carbonos cuaternarios relajan poco, resultó dificultosa la observación de las señales propias del oxadiazol entre 170 y 160 ppm. No se descarta la presencia de estructuras abiertas intermediarias descriptas por Vega et al.³⁹ Las señales 128 - 126 ppm corresponden a los carbonos del anillo aromáticos aportados por la modificación.

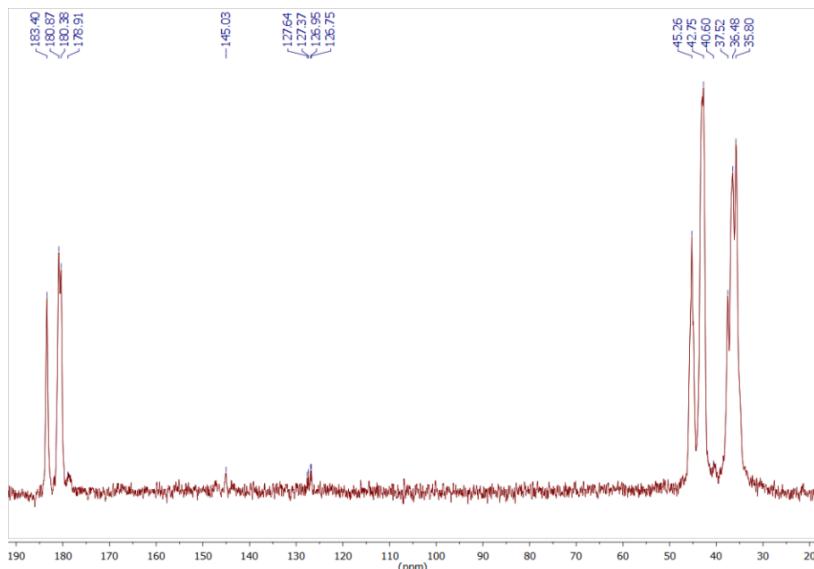


Figura 3.21. Espectro RMN- ^{13}C de HPAMTOPh de D_2O .

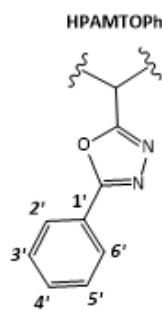


Figura 3.22. Estructura de HPAMTOPh.

Se realizó el espectro FTIR-ATR del producto obtenido de la reacción correspondiente al Esquema 3.10, y se lo comparó con el polímero de partida, HPAM. En la Figura 3.23 se puede apreciar que HPAMTOPh comparte prácticamente todas las mismas bandas que el polímero de partida HPAM, lo cual es esperable ya que presenta un bajo grado de sustitución respecto de la masa total del polímero. Asimismo, la banda a 1650 cm^{-1} , propia del estiramiento C=O de la amida, podría solapar la correspondiente a estiramiento C=N del anillo oxadiazólico. Se observan dos bandas muy pequeñas a 952 y 778 cm^{-1} , que corresponderían a vibraciones N-O del anillo y a flexiones fuera del plano C-H de los anillos aromáticos aportados por la modificación.

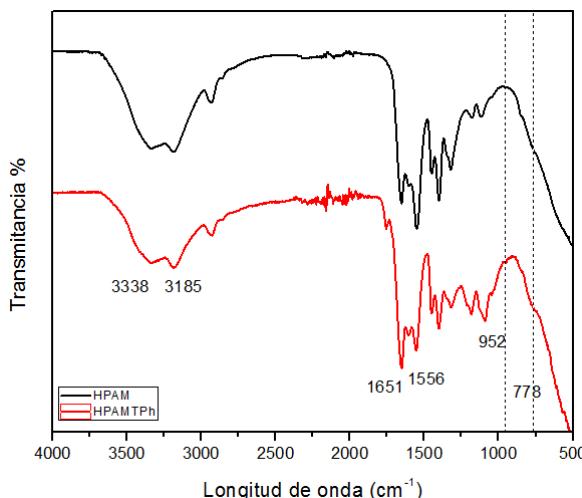


Figura 3.23. Espectros FTIR-ATR de HPAM y HPAMTOPh.

También, se realizó la caracterización por análisis termogravimétrico (TGA) del material obtenido de la reacción HPAMTOPh, como así también de HPAM, su polímero de partida para analizar los posibles cambios dados por la modificación química.

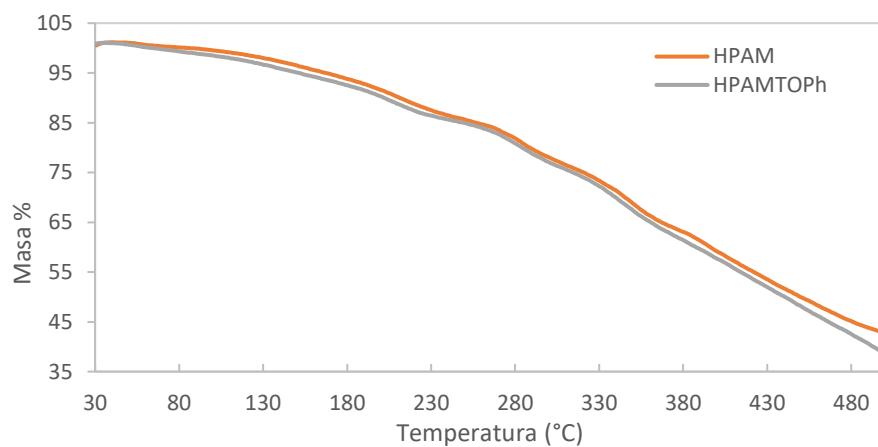


Figura 3.24. Curvas de TGA de HPAM y HPAMTOPh.

En la Figura 3.24, podemos observar que HPAMTOPh muestra un comportamiento térmico similar al material de partida, HPAM.

3.2.2.3. Análisis del comportamiento viscosimétrico de HPAMTOPh en condiciones hostiles

Se decidió analizar viscosidad en función de la temperatura del polímero HPAMTOPh solo para dos soluciones a fin de estudiar si la modificación realizada genera alguna mejora en las viscosidades desarrolladas. Para ello, se realizó un barrido de viscosidad en función de la temperatura desde 25 °C hasta 80 °C en reómetro Anton Paar. También se analizó el polímero

de partida HPAM para su comparación. Las soluciones salinas empleadas emulan las características hostiles propias de aguas de pozo. En la sección 5.2.2 se describen cada una de las sales que forman parte de cada agua salada, el TDS y R+.

Antes de realizar las medidas reológicas, se realizó ensayo de filtración, donde la solución de polímero se la filtró por filtro de 5 μm de nitrocelulosa bajo presión de nitrógeno. Cabe destacar que se observaron partículas de microgeles sobre el filtro, lo cual explicaría la menor viscosidad respecto del HPAM. Se observa que los polímeros modificados tienen una tendencia a formar microgeles, siendo más difíciles solubilizarlas completamente en las soluciones salinas.

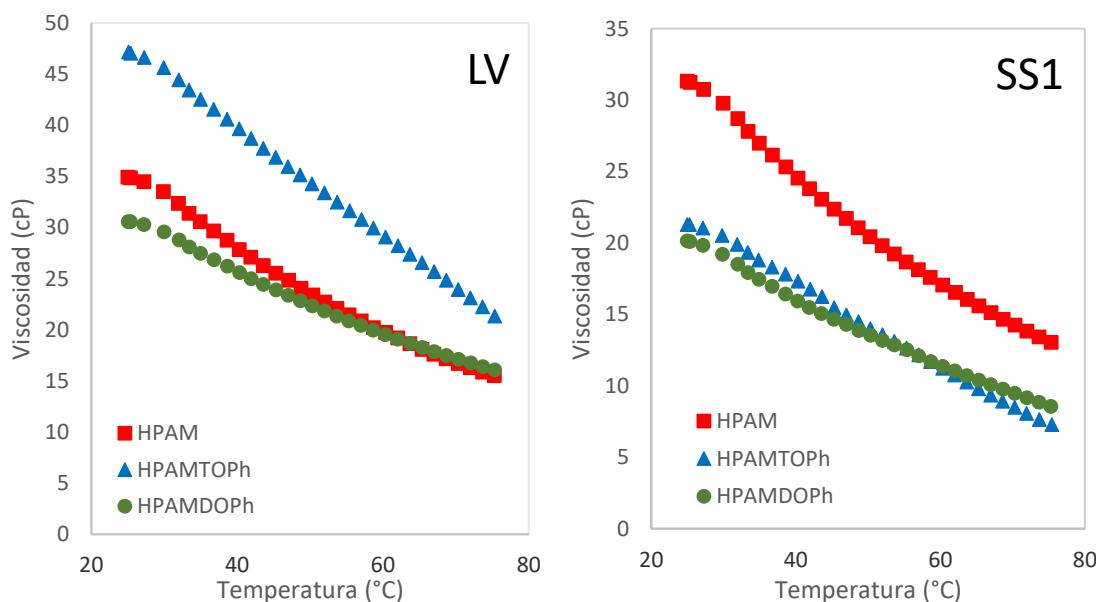


Figura 3.25. Viscosidad en función de la temperatura para HPAMTOPh, HPAMDOPh y HPAM, a 3.000 ppm en aguas LV y SS1.

En la Figura 3.25 se puede observar que el comportamiento de HPAMTOPh es similar al de HPAMDOPh para aguas SS1. Ambos presentan una menor viscosidad que la desarrollada por el polímero de partida HPAM bajo las mismas condiciones, pero se observa una menor sensibilidad a la pérdida de viscosidad con el aumento de temperatura. Sin embargo, cuando las soluciones se realizaron en aguas LV, la mayor viscosidad desarrollada fue para HPAMTOPh, incluso mayor a la de HPAM, aún con la baja modificación. De esta manera se puede ver que el polímero HPAMTOPh resultó más sensible al aumento de los sólidos totales que a la presencia de divalentes.

3.2.2.4. Conclusiones de copolímeros con grupos sustituyentes 1,3,4-oxadiazólicos

Con los análisis realizados, podemos concluir que se logró obtener el precursor 5-feniltetrazol PhTz. Luego de varios intentos de reacción de PhTz con el cloruro de ácido del

polímero HPAM, se logró una modificación química del 14% de sus grupos ácidos. Resultó difícil solubilizar el material en las soluciones salinas, observando la formación de microgeles que fueron retenidos en el filtro. Sin embargo, en las soluciones en aguas LV, el polímero desarrolló una viscosidad de 47 cP (25 °C), mayor que el polímero de partida y HPAMDOPh, sintetizado previamente. Las soluciones en aguas SS1 del polímero HPAMTOPh presentaron menor viscosidad que HPAM, pero se observó una menor sensibilidad con el aumento de temperatura, similar a lo observado en el polímero HPAMDOPh. El material resultante no presentó cambios en la caracterización térmica respecto del polímero de partida.

3.2.3. Síntesis de copolímeros con grupos sustituyentes 1,3-oxazólicos

Los anillos oxazólicos son heterociclos aromáticos que muestran propiedades aromáticas típicas, cuyo comportamiento es similar a la piridina, ya que un átomo de nitrógeno está presente en su estructura, como se observa en la Figura 3.26.⁵⁴

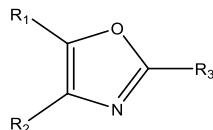
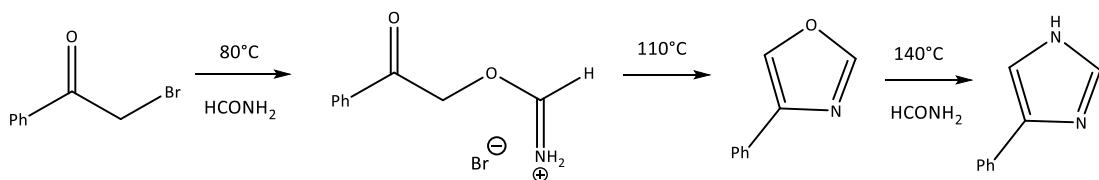


Figura 3.26. Estructura general del heterociclo: 1,3-oxazol.

Dependiendo de la naturaleza de los sustituyentes del heterociclo, presentan diferentes propiedades, particularmente su estabilidad y basicidad, dado que los oxazoles son bases débiles⁵⁵. Los oxazoles naturales se consideraban raros hasta finales de la década de 1980, cuando se aislaron una serie de productos provenientes de organismos marinos que contenían oxazoles. Muchos de estos productos naturales exhiben potentes actividades biológicas y han sido objeto de extensos estudios biológicos y sintéticos.⁵⁶ Los derivados del heterociclo 1,3-oxazol son importantes precursores para la síntesis de medicamentos antiinflamatorios y vitaminas, incluso un gran número de medicamentos a base de oxazol se han utilizado ampliamente en la clínica, como Linezolid, Oxacilina, Sulfisoxazol, Raltegravir, Furazolidona y Toloxatona. Zanhg et al, realizó una revisión de los distintos oxazoles estudiados, sus potenciales usos medicinales relacionado a su composición estructural.⁵⁷ También se lo encuentra formando parte de copolímeros, siendo utilizados como adhesivos y recubrimientos.⁵⁸

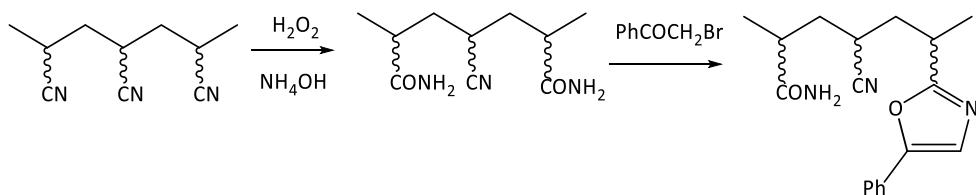
Weitman et al., estudiaron la síntesis de imidazoles y oxazoles, y presentaron el mecanismo de síntesis a partir de 2-bromoacetofenona y formamida por calentamiento a 110 °C, para dar

el oxazol correspondiente, y al continuar calentando a 140 °C por 15 min, en exceso de formamida, obtuvieron el imidazol. (Esquema 3.11).⁵⁹



Esquema 3.11. Reacción de 2-bromoacetofenona y formamida para dar 1,3-oxazol e imidazol.

En línea con la incorporación de anillos heterocíclicos en la cadena polimérica, en la siguiente sección se planteó la obtención de copolímeros con anillos 1,3-oxazoles con sustituyentes en posición 5. Uno de los métodos más conocidos de preparación de oxazoles es la reacción de amidas con α -halocetonas o α -haloaldehídos. Vega et al., trabajaron en la obtención de copolímeros que contenga anillos 1,3-oxazólicos a partir de poliacrilonitrilo (PAN). En un primer paso se modificaron los grupos ciano con agua oxigenada en medio de hidróxido de amonio generando un copolímero con grupos ciano y amida. Estos últimos reaccionan con α -halocetona obteniendo el terpolímero correspondiente al Esquema 3.12. Los materiales fueron evaluados como fluidos de fractura, dada la reología desarrollada.^{54,60}



Esquema 3.12 Síntesis de copolímero NAPOT.⁶⁰

Teniendo en cuenta los posibles caminos sintéticos y los polímeros disponibles, se procedió a la modificación de los grupos amidas del polímero poliacrilamida (PAM), por reacción con α -bromocetonas que, de acuerdo con los esquemas planteados, permitiría obtener anillos oxazólicos como sustituyentes de la cadena polimérica. En particular se empleó 2-bromoacetofenona (AF) y 3-(2-bromoacetil)piridina (Apy).

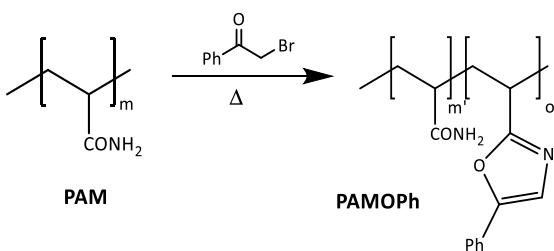
La poliacrilamida, PAM, es un polímero amorfó, soluble en agua con muchas aplicaciones en las industrias, e incluso en medicina. Se la suele encontrar a menudo formando parte de copolímeros o bien se modifica por agregados de cargas, que potencian sus propiedades. Entre sus características encontramos la capacidad de formar geles,^{61,62} o las interesantes viscosidades que desarrolla en solución,⁶³ como descontaminante de suelo o control de la erosión,⁶⁴ entre otros. En este trabajo, es de particular interés la viscosidad desarrollada para poder ser aplicada

en recuperación terciaria de petróleo, y que las modificaciones introducidas den lugar a un polímero más resistente a las condiciones hostiles.

Se analizó la estructura de los materiales obtenidos por espectroscopía FT-IR, RMN-¹³C, RMN-¹H. Asimismo se estudió las propiedades térmicas y el comportamiento reológico y características propias para ser aplicado en CEOR.

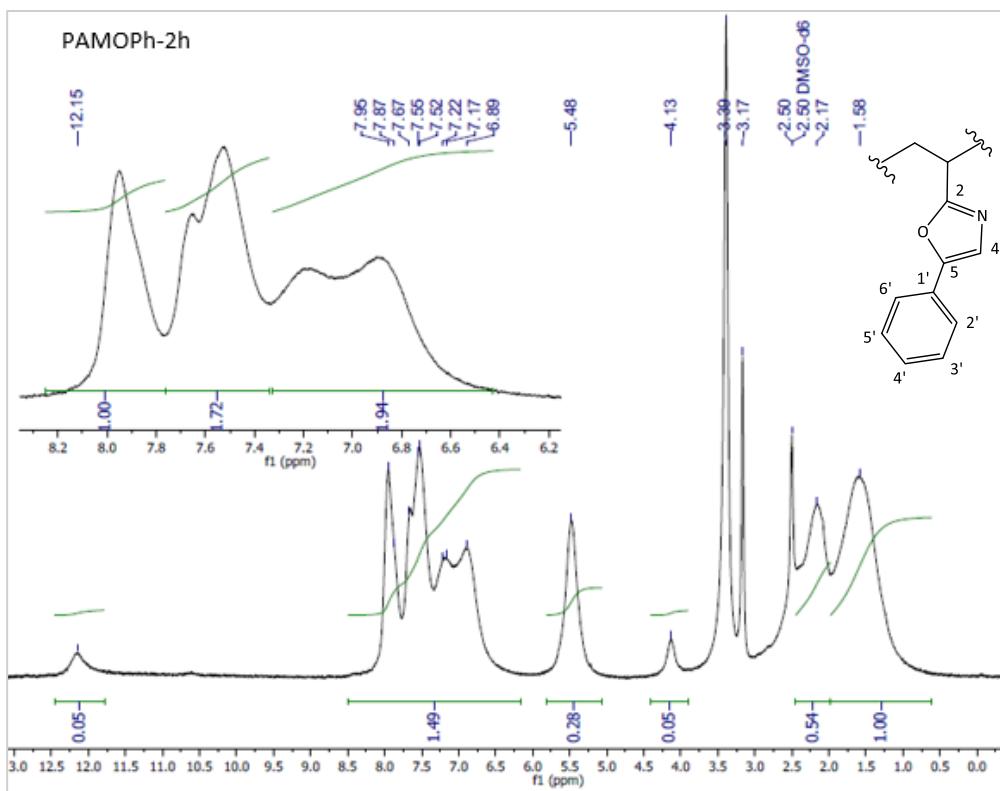
3.2.3.1. Síntesis y caracterización de PAMOPh

Teniendo en cuenta trabajos anteriores donde se realizó la modificación química de grupos amida con 2-bromoacetofenona,^{54,60} se decidió hacer la modificación sobre poliacrilamida (PAM), según se muestra en el Esquema 3.13, para luego ensayar su desempeño frente a condiciones hostiles. El peso molecular (PM) del polímero PAM utilizado fue estudiado por GPC (Mn: 2,13 MDa; Mw: 4,32 MDa; D: 2,16) y por viscosimetría (Mv: ~10 MDa).



Esquema 3.13. Representación de la síntesis de PAMOPh, a partir de poliacrilamida (PAM) y 2-bromoacetofenona (AF)

El espectro RMN-¹H, utilizando DMSO-d₆ como solvente para el polímero PAMOPh con 2 h de reacción, se muestra en la Figura 3.27. Se pueden observar dos señales anchas a δ de 1,58 y 2,17 ppm que fueron asignadas a los protones metilénicos y metínicos respectivamente, correspondientes a la cadena principal del polímero. En la región aromática, encontramos una serie de señales a δ 7,9 ppm, 7,7 ppm, 7,5 ppm y 7,2 ppm correspondientes a los protones aromáticos aportados por la modificación química. El hidrógeno correspondiente al anillo oxazólico H-2 fue asignado a la señal de 7,9 ppm. También podríamos inferir que se observa la presencia de una estructura abierta (I), donde los hidrógenos metilénicos H- β (I) se encontrarían a 5,5 ppm.⁵⁹


 Figura 3.27. Espectro RMN-¹H de PAMOPh 2 h, en DMSO-*d*₆.

Teniendo en cuenta dichas asignaciones, el producto correspondiente a 2 h de reacción, presentó una modificación del 28 % del polímero, con estructuras del tipo abiertas, y un porcentaje de modificaciones del tipo 1,3-oxadiazólicos alrededor del 4 %. En la Figura 3.28 se esquematizan las estructuras del intermediario abierto (I).

PAMOPh (I)

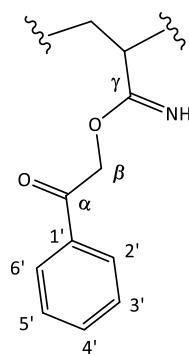


Figura 3.28 Estructura abierta de PAMOPh(I).

Luego se realizó la misma reacción, pero disminuyendo el tiempo de reacción a 30 min. Podemos observar en la Figura 3.29, el porcentaje de grupos amidas modificados fue de 19,5 % aproximadamente. Este valor fue calculado a partir de la presencia de la señal a δ 5,4 ppm, muy

próxima a la señal ancha del solvente (D_2O), correspondiente a los $H\beta$ del metileno del intermediario (I) acíclico. No se observó señal propia al $H-4$ del heterocíclico.

Luego, teniendo precauciones en alcanzar la temperatura de ebullición, y aún con el mismo tiempo de reacción (30 min-b), se observó un espectro diferente al observado en la Figura 3.30. En este caso, no se encuentra la señal a 5,4 ppm, y las señales aromáticas se observan a campos más bajos. En la Figura 3.30, podemos decir que se encuentran los $H-\beta$ del heterociclo a 7,9 ppm, y no observamos los correspondientes $H-\beta(I)$ del metileno del intermediario acíclico (I). Teniendo en cuenta que las señales a δ 7,9 - 7,5 corresponden a los H aromáticos y $H-4$ del heterociclo, la modificación correspondería al 3,5 % aproximadamente.

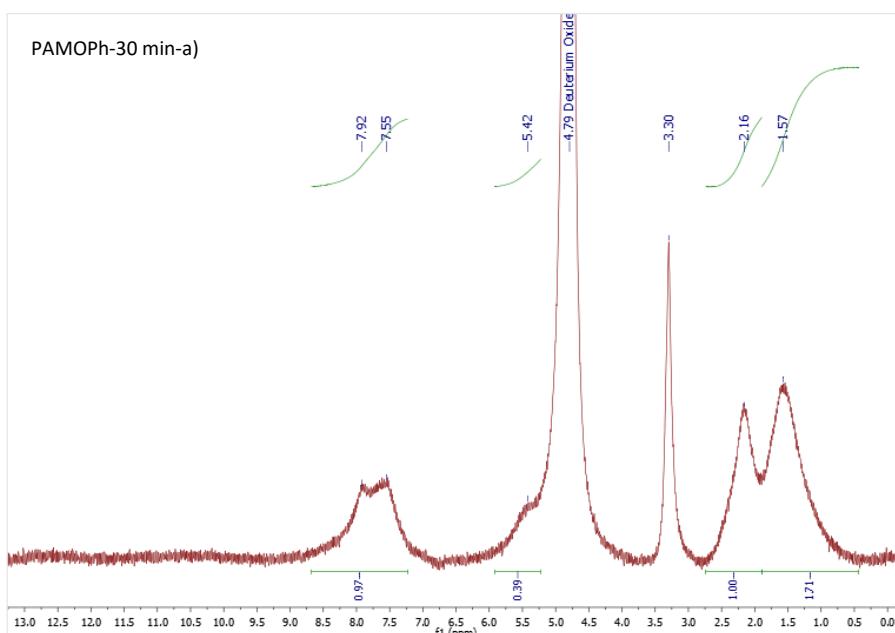
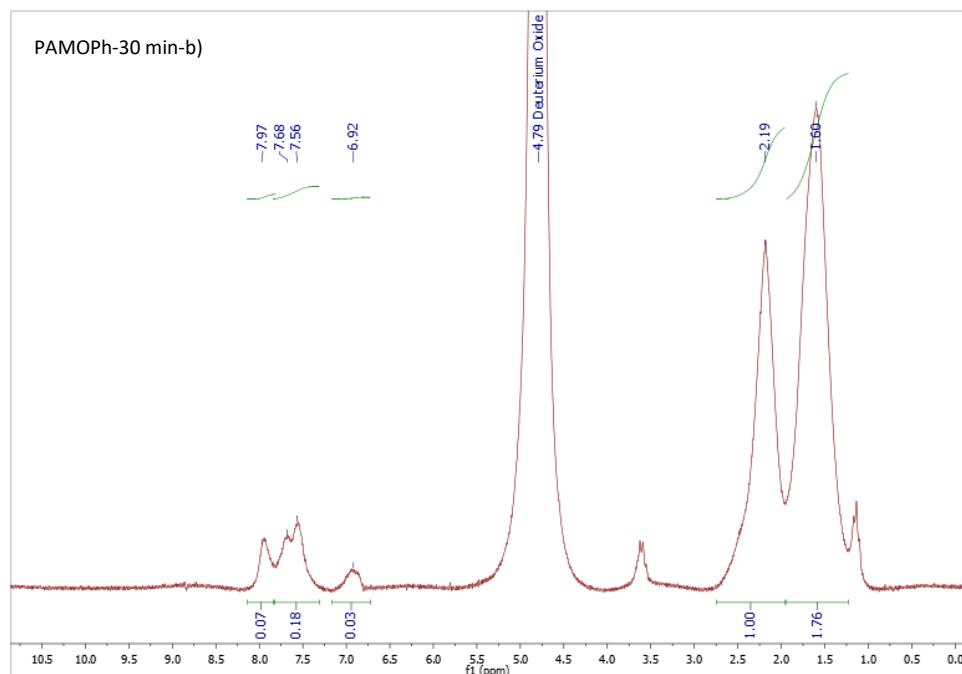
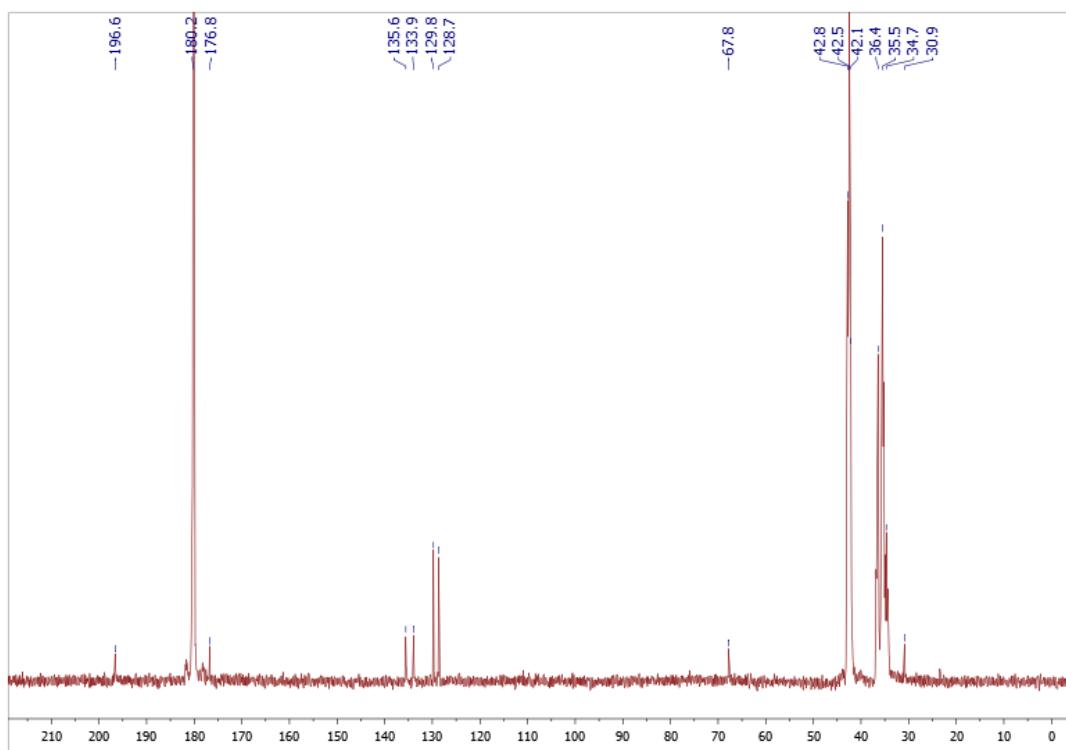


Figura 3.29. Espectro RMN- 1H de PAMOPh-a-30 min, en D_2O .

Figura 3.30. Espectro RMN-¹H de PAMOPh-b-30 min, en D₂O.

Por otro lado, se ensayó la misma síntesis, pero reemplazando una porción de agua de reacción por metanol, de forma de mejorar la solubilidad del reactivo 2-bromoacetofenona en el medio de reacción. El material obtenido, PAMOPh-c), se purificó de la misma manera, y se analizó por RMN-¹³C (Figura 3.31).

Figura 3.31. Espectro RMN-¹³C de PAMOPh-c) en D₂O.

En el espectro de la Figura 3.31, se puede observar dos señales a δ de 35 y 42 ppm que fueron asignadas respectivamente a los carbonos metilénicos y metínicos de la cadena carbonada polimérica. Respecto a la señal a 180 ppm corresponde al carbonilo de amida propia de la poliacrilamida. Además, podemos observar las señales correspondientes a la modificación realizada sobre el polímero con la observación de las señales entre 129 - 128 ppm correspondientes a los carbonos del anillo aromático. Las señales a 176,8, 135,6 y 133,9 ppm se corresponden a los carbonos C2, C5 y C4 del heterociclo respectivamente. La señal a 196,6 ppm indica la presencia de un carbonilo que fue asignada al $\text{C}\alpha$ y la señal a 67,8 ppm al $\text{C}\beta$ de la estructura acíclica (I).

Los polímeros modificados también fueron analizados por FTIR-ATR. En la Figura 3.32 se comparan los espectros de PAMOPh a distintos tiempos de conversión. Se puede observar que las señales a $3350 - 3100 \text{ cm}^{-1}$ y $1650 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ que corresponden a los grupos amidas, se encuentran presente tanto en el precursor como en los espectros de los copolímeros dado por la conversión parcial.

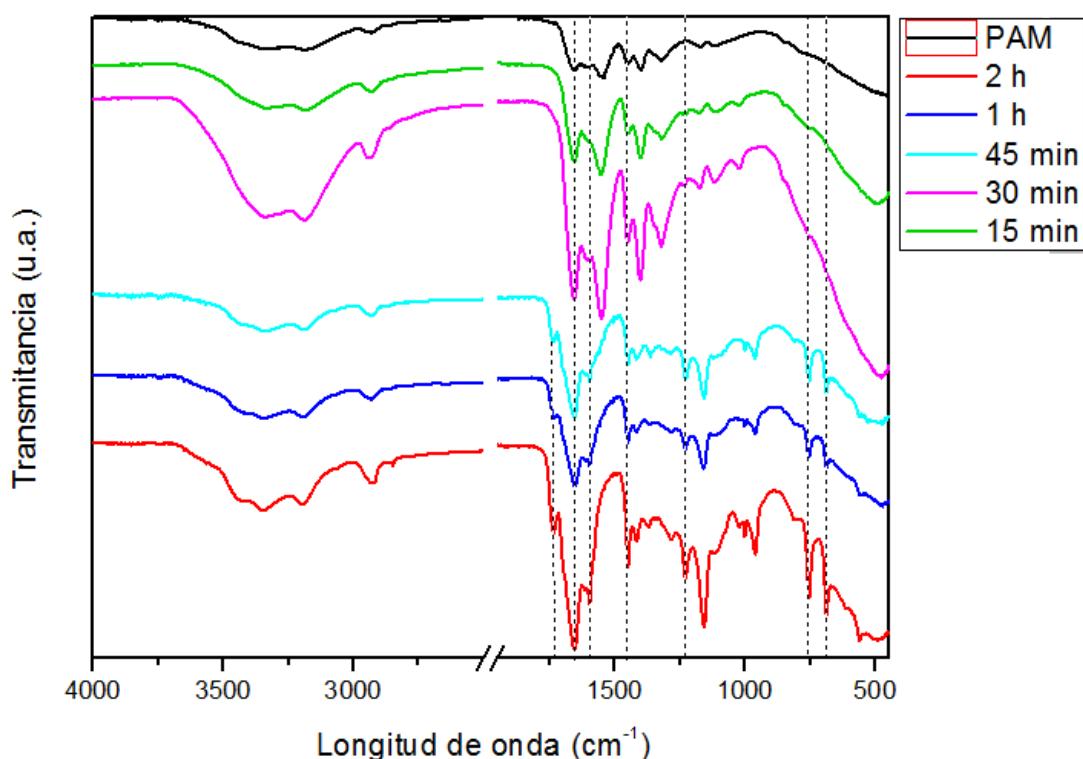


Figura 3.32. Espectros FTIR-ATR de: PAM y PAMOPh: 15min, 30 min, 45 min, 1h y 2 h.

Asimismo, en el espectro FTIR-ATR se observa una banda alrededor de $1600-1690 \text{ cm}^{-1}$, y tres señales a 1285 , 1449 y 1597 cm^{-1} , consistentes con los datos de literatura de la presencia del anillo 1,3-oxazólico.⁵⁴ También las señales características de vibraciones fuera del plano de los anillos aromáticos monosustituidos fueron asignadas a las bandas 755 y 688 cm^{-1} .

Cabe destacar la presencia de una banda a 1733 cm^{-1} , que no se encuentra presente en la poliacrilamida de partida, y que podría corresponder al carbonilo de la estructura acíclica del intermediario (I).

Al ir aumentando el tiempo de reacción se observa el crecimiento de las bandas mencionadas, consistente con el incremento del grado de conversión de los grupos amida.

Se estudió el PM del polímero PAMOPh-30 min a modo de ejemplo por GPC, obteniendo los siguientes resultados: Mn: 2,52 MDa; Mw: 3,24 MDa; D: 1,29. El polímero de partida también fue analizado bajo las mismas condiciones resultando en: Mn: 2,13 MDa; Mw: 4,32 MDa; D: 2,16; y por viscosimetría (M_v) $\sim 2,2$ MDa. De esta manera se puede ver que no se producen procesos de escisión de la cadena polimérica durante el proceso de modificación química.

La serie de copolímeros PAMOPh a distintos tiempos, y el polímero de partida PAM, fueron analizados térmicamente (TGA). Los termogramas obtenidos se observan en la Figura 3.33, y en la Tabla 3.5 se detallan los valores medios de cada una de las caídas.

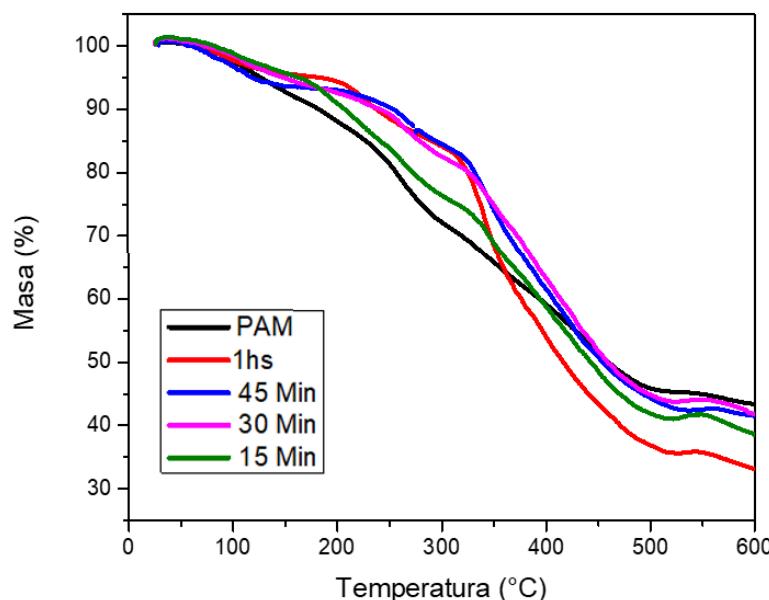
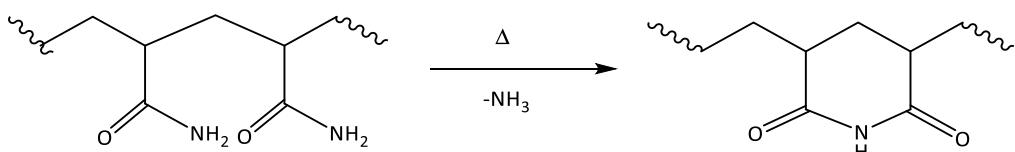


Figura 3.33. Curvas de TGA de PAM y PAMOPh: 15 min, 30 min, 45 min y 1 h.

	PAM	PAMOPh				
		2 h	1 h	45 min	30 min	15 min
1°	Temp. (°C)	65	88	102	102	112
	Pérdida de masa (%)	2,1	4,6	4,8	7,6	6,7
2°	Temp. (°C)	158			228	210
	Pérdida de masa (%)	12,6			3,6	11,4
3°	Temp. (°C)	237	248	230	266	266
	Pérdida de masa (%)	6,1	17,0	11,6	9,1	7,6
4°	Temp. (°C)	350	382	345	351	348
	Pérdida de masa (%)	42,3	32,7	26,3	20,4	12,9
5°	Temp. (°C)	-	560	460	420	430
	Pérdida de masa (%)	-	11,6	21,5	20,9	24,1
						22,0

Tabla 3.5. Valores de temperatura media de pérdidas de masa porcentual de PAM y PAMOPh: 15 min, 30 min, 45 min, 1 h y 2 h.

Teniendo en cuenta lo descripto en bibliografía, la poliacrilamida sufre reacciones de ciclación térmica con formación de imidas y liberación de amoníaco a temperaturas mayores a 250 °C (Esquema 3.14). Luego, por encima de 350 °C se observa la descomposición térmica a gran escala con liberación de hidrógeno, monóxido de carbono y amoníaco.⁶⁰



Respecto a lo observado en el análisis termogravimétrico, en todas las muestras se observa la pérdida gradual de peso al comienzo del calentamiento hasta 100-120 °C, atribuible a la pérdida de agua retenida en el polímero.

La siguiente caída se encuentra a 158 °C para el polímero PAM, con una pérdida del 12,6 %, y mientras que para PAMOPh-15 min la misma la encontramos a 210 °C con un 11,4 % de pérdida y para PAMOPh-30 min, a 228 °C con 3,6 % de pérdida. Para el resto de los polímeros modificados no se observó dicho salto.

A continuación, se observó una pérdida del 6,1 % de PAM a 237 °C, que también está presente en los polímeros modificados PAMOPh. Entre 265-270 °C observamos la pérdida del 8-10 % aproximadamente para los polímeros de 15, 30 y 45 min. Mientras que a 230 °C y 248 °C

encontramos una pérdida de 12 y 17 % para los polímeros modificados con 1 y 2 h de reacción respectivamente.

Es importante destacar que las temperaturas de las caídas fueron mayores para los polímeros modificados respecto al polímero de partida, justamente cercano a la temperatura de descomposición por ciclación ya mencionada.⁶⁵

A continuación, observamos una caída para PAM de 350 °C con pérdidas del 42,3 %, mientras que el resto de los polímeros PAMOPh se encuentran entre 345 °C y 380 °C, con pérdidas del 11,6 a 32,7 % cuando aumenta el tiempo de reacción.

Por último, se observa una pequeña caída para los polímeros modificados, entre 420-560 °C, con pérdidas entre 24 a 11 %. La mayor resistencia se observa en los polímeros con mayor tiempo de reacción.

De esta manera, se puede ver que el PAMOPh-15 min y PAMOPh-30 min, se asemejan al polímero de partida, pero las degradaciones se producen a mayores temperaturas en cada una de las pérdidas, mientras que el de mayor tiempo de reacción (2 h) es el que presentó mayor resistencia térmica.

3.2.3.2. Análisis del comportamiento viscosimétrico de PAMOPh en condiciones hostiles

Se prepararon soluciones del polímero PAMOPh con distinta salinidad a 5000 ppm. Las soluciones salinas utilizadas se indican en *Tabla 3.6*.

Soluciones salinas	TDS	R ⁺
LSW	13.403	0,175
HWS	75.098	0,077
SS3	13.400	0
SS4	75.086	0

Tabla 3.6. Contenido de sólidos totales y fracción de divalentes para las distintas soluciones salinas.

Para favorecer la correcta solución y evitar la formación de microgeles que se depositan sobre el papel de filtro, las soluciones se prepararon de la siguiente manera: primero, se preparó una solución madre de 8.000 ppm del polímero en agua bidestilada; por otro lado, se prepararon soluciones salinas concentradas, de forma tal que, al adicionarla sobre una porción conocida de

la solución madre se obtuvieran la concentración deseada de polímero y de salinidad correspondiente. Nuevamente, cada solución se dejó en agitación durante toda la noche.

Las muestras correspondientes al polímero modificado PAMOPh a 2 h, y 1 h 30 min de reacción no se solubilizaron en agua bidestilada, observándose un precipitado blanco. Por otro lado, la solución correspondiente a 1 h de reacción presentó un aspecto de gel blanquesino hinchado, mientras que el material correspondiente a tiempos de reacción de 45 min presenta un comportamiento tanto viscoso como con porciones de material tipo gel. Los materiales con tiempos de 30 y 15 min formaron soluciones con elevada viscosidad. En la Figura 3.39 se pueden observar algunos ejemplos del comportamiento de los polímeros.

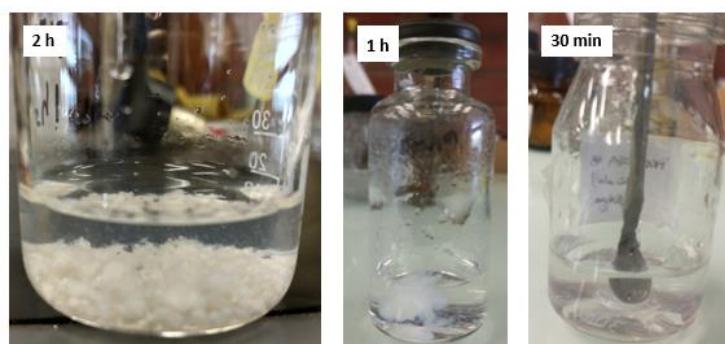


Figura 3.39. Imágenes de los polímeros PAMOPh a 2 h, 1 h, y 30 min en agua destilada.

Teniendo en cuenta la posible aplicación como polímeros para recuperación mejorada de petróleo, se centró en la propiedad viscosificante de los materiales en soluciones acuosas. Los polímeros que formaron soluciones viscosas resultaron ser PAMOPh-30min y PAMOPh-15min, y dado que el polímero con tiempo de reacción de 15 min presentó una escasa modificación química, se decidió proseguir el análisis viscosimétrico y ensayos de estabilidad con el polímero PAMOPh-30 min.

Las soluciones resultantes se filtraron en filtros de 5 μm , bajo presión (nitrógeno). Luego, se procedió al análisis reológico de las soluciones poliméricas. Las curvas obtenidas de viscosidad en función del esfuerzo de corte (shear stress) y de la temperatura se observan en las Figuras 3.40 y 3.41, respectivamente.

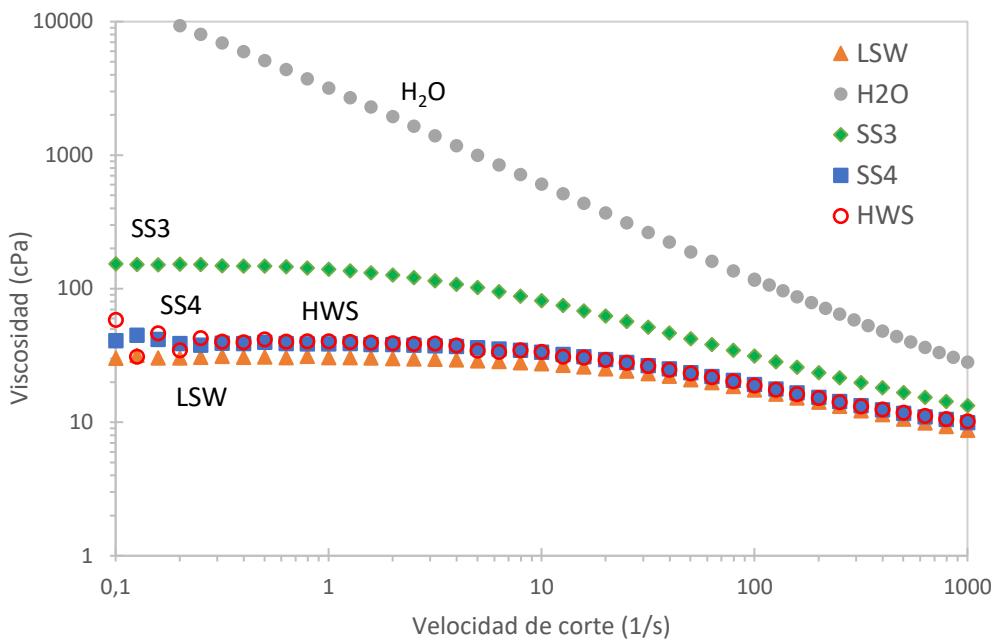


Figura 3.40. Viscosidad en función de velocidad de corte para PAMOPh-30min a 5.000 ppm en: agua, SS3, SS4, LSW y HWS.

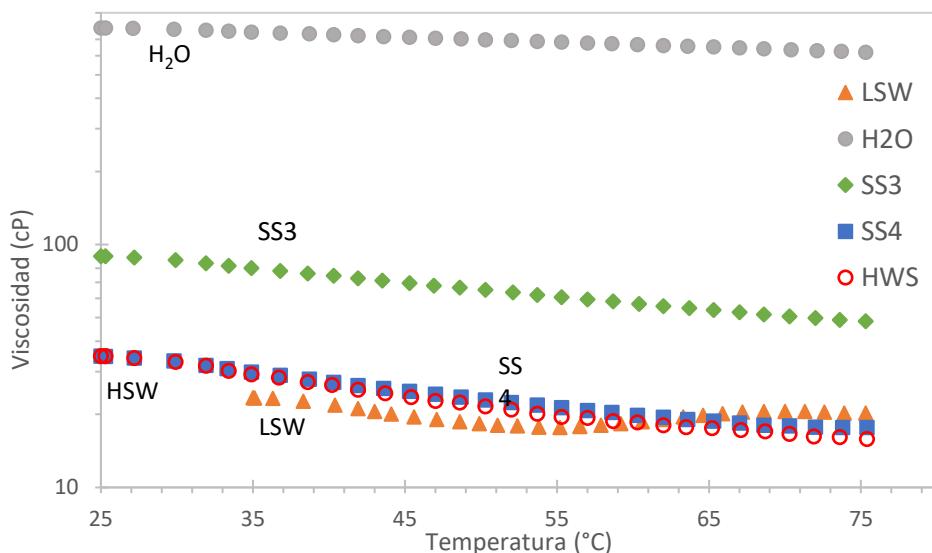


Figura 3.41. Viscosidad en función de la temperatura para PAMOPh-30min a 5.000 ppm en: agua, SS3, SS4, LSW y HWS.

De la Figura 3.40 se puede observar que la presencia de sales afecta la viscosidad desarrollada por el polímero. Asimismo, en ausencia de sales la sensibilidad a la velocidad de corte es mayor.

Al comparar las dos soluciones con SS3 y SS4, podemos ver que el aumento de los sólidos totales (TDS) generan una disminución de la viscosidad desarrollada, del 60 % a 7,94 s⁻¹, aunque a mayor velocidad de corte la diferencia se va reduciendo, siendo del 25 %.

Al adicionar iones divalentes la viscosidad disminuye notablemente. Al comparar la solución de SS3 con LSW, que presentan semejante TDS, se puede observar que la presencia de divalente genera una disminución de la viscosidad tal como si estuviéramos aumentando el TDS (similar a las SS4). La viscosidad disminuye más aún si ya a altas concentraciones de sales totales se le adiciona cationes divalentes (HWS).

Cabe destacar, que al comparar la solución LWS y HWS, podemos observar que el polímero es más sensible al aumento de los sólidos totales disueltos que al aumento del valor de R+, dado que LWS presenta una fracción mayor de divalentes que HWS.

El comportamiento de la viscosidad en función de la temperatura, para las distintas soluciones salinas, es similar al mencionado para la Figura 3.41, donde la presencia de sales, principalmente el alto contenido de TDS, genera una marcada disminución de la viscosidad.

Los aumentos leves en la viscosidad a altas temperatura podrían deberse a efectos de evaporación del agua, dando lugar a soluciones más concentradas.

Para ambas soluciones SS3 y SS4, la pérdida de viscosidad de la solución al aumentar la temperatura de 25 °C a 75 °C fue del 50 %.

3.2.3.3. Ensayo de estabilidad anaeróbica en condiciones hostiles

Los polímeros utilizados comúnmente en EOR son evaluados bajo condiciones de estabilidad térmica anaeróbica. Para ello, se preparó la solución del polímero PAMOPh-30min en tres soluciones salinas: SS3, SS4 y LSW. Luego se filtraron a través de filtro de 0,5 µm bajo presión de 20 psi (Nitrógeno) y se colocaron dentro de caja anaeróbica en agitación por una noche. A continuación, las soluciones fueron colocadas en contenedor de acero inoxidable y cerrada en ambos extremos. Una vez cerradas se extrajeron de la caja anaeróbica y se colocaron en estufa a 95 °C.

Una porción de la solución polimérica fue retirada a distintos tiempos para analizar su comportamiento reológico. Las curvas de viscosidad en función de la velocidad de corte, realizadas a 25 °C, para cada solución de polímero se muestran en las Figuras 3.42-3.44.

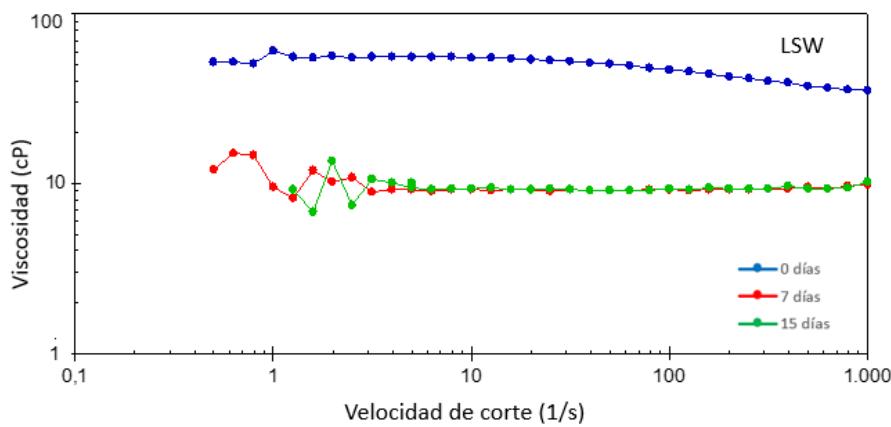


Figura 3.42. Curvas de viscosidad en función de la velocidad de corte, para PAMOPh -30 min a 5000 ppm en LSW. Tiempos de almacenamiento a 95 °C: 0 d (azul); 7 d (rojo); 15 d (verde).

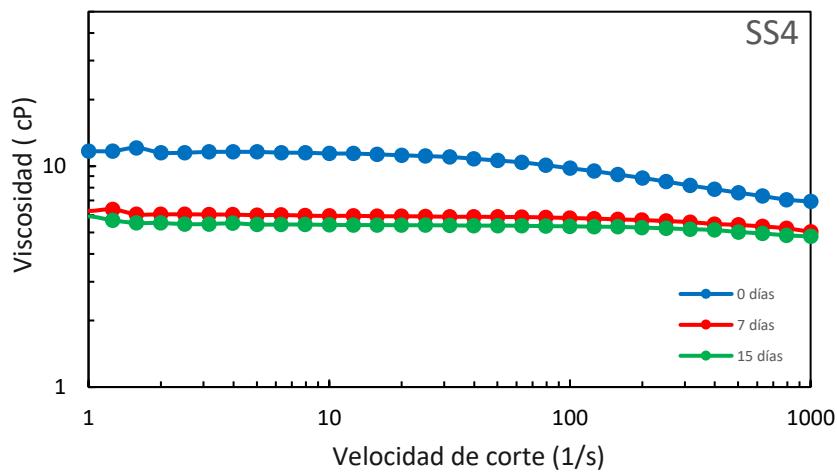


Figura 3.43. Curvas de viscosidad en función de la velocidad de corte, para PAMOPh -30 min a 5000 ppm en SS4. Tiempos de almacenamiento a 95 °C: 0 d (azul); 7 d (rojo); 15 d (verde).

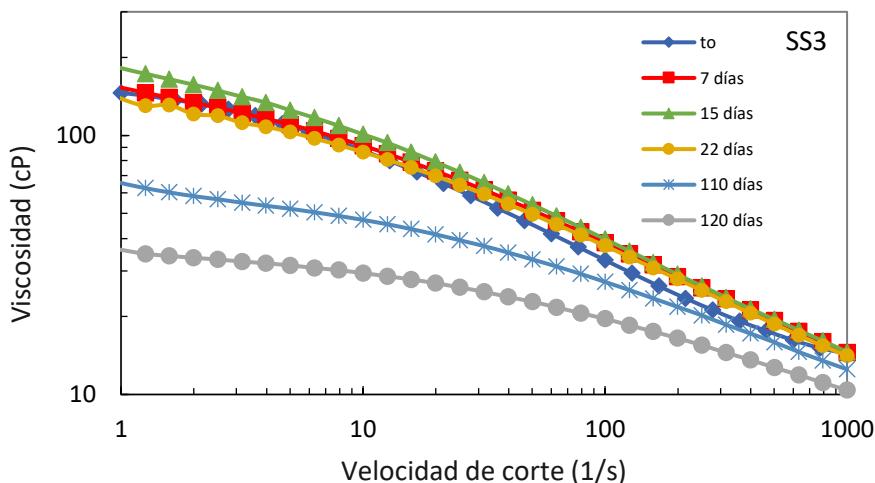


Figura 3.44. Curvas de viscosidad en función de la velocidad de corte, para PAMOPh -30 min a 5000 ppm en SS3. Tiempos de almacenamiento a 95 °C: 0 d; 8 d; 15 d; 22 d; 110 d; 120 d.

A partir de los Figuras 3.42 y 3.43 se observa una marcada sensibilidad a la temperatura bajo las condiciones de salinidad ensayadas, siendo aún más significativa en el caso de haber un alto contenido de iones divalentes (pérdida de viscosidad a los 8 días de almacenamiento a 95 °C bajo condiciones anaeróbicas en agua LSW, Figura 3.42) que en el caso de un TDS elevado pero en ausencia de tales iones divalentes (en 75.000 ppm de NaCl la viscosidad aún se mantiene a los 8 días de almacenamiento a 95 °C bajo condiciones anaeróbicas, observándose pérdida de viscosidad a los 15 días).

En ausencia de iones divalentes y a concentraciones totales de salinidad moderadas (13.400 ppm de NaCl; Figura 3.44), el polímero presenta estabilidad durante al menos 22 días a 95 °C bajo condiciones anaeróbicas, y aún tras 121 días la pérdida de viscosidad sufrida es parcial.

Debido a las limitaciones sufridas por la coyuntura de pandemia de SARS-CoV-2 durante este período, el ensayo de estabilidad térmica del polímero de partida (PAM de partida) no pudo ser realizado. A pesar de ello, la comparación con ensayos realizados anteriormente en YTEC para HPAM comerciales pertenecientes a la misma familia de polímeros que el polímero de partida utilizado, permite obtener algunas conclusiones (Figura 3.45).

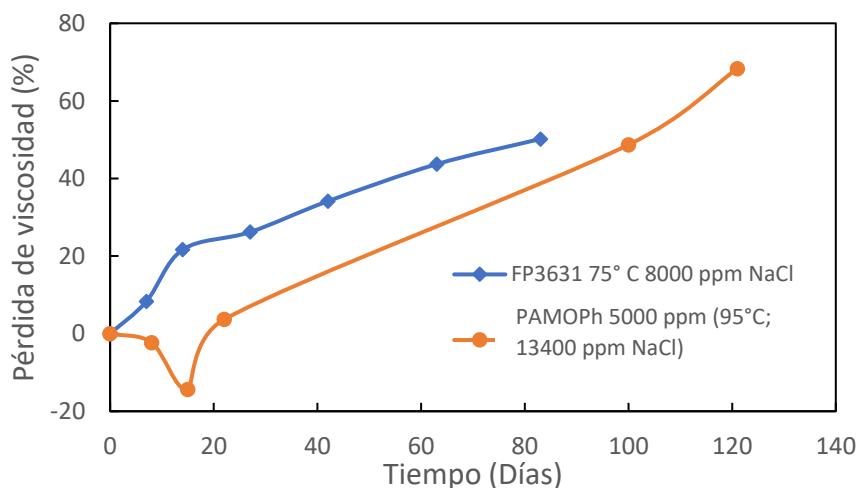


Figura 3.45. Pérdida porcentual de viscosidad en función del tiempo para: PAMOPh-30 min a 5000 ppm en 13400 ppm de NaCl (SS3), almacenado a 95 °C (●); Flopam 3631S a 2500 ppm en 8000 ppm de NaCl, almacenado a 75 °C (◆).

El polímero comercial Flopam 3631S es una poliacrilamida parcialmente hidrolizada comercial, al igual que el polímero de partida empleado en la reacción de modificación (PAM). A partir de los ensayos de caracterización realizados previamente, el grado de hidrólisis de Flopam 3631S (25-30 % según el proveedor) sería mayor que el de PAM, que de todas formas estaría parcialmente hidrolizado. Lo mismo sucedería con el peso molecular, que es mayor para Flopam 3631S (20 MDa informado por el proveedor; ~13 MDa estimados según determinación

experimental realizada) que para PAM (~ 3 MDa estimados según determinación experimental realizada).

Al comparar la pérdida de viscosidad sufrida por el polímero PAMOPh-30 min en función del tiempo, con la del polímero comercial Flopaam 3631S (FF3631S), se observa, para todo el rango de tiempo en el que se dispone de datos para ambos, la pérdida de viscosidad, a igual tiempo de almacenamiento, es menor en el caso de PAMOPh -30 min que para Flopaam 3631S, aún a pesar de que las condiciones de almacenamiento aplicadas para PAMOPh-30 min (95°C y 13400 ppm de NaCl (SS3)) son más extremas que para FP 3631S (75°C y 8.000 ppm de NaCl).

Asimismo, se graficó el comportamiento de PAMOPh-30 min y los polímeros comerciales FF3631 y SAV 37 (copolímero AM-AMPS). Debido a las diferencias entre las condiciones ensayadas en cada caso, la comparación entre el polímero PAMOPh-30 min y el polímero comercial SAV 37 (Figuras 3.46 y 3.47) es más dificultosa. Aun así, resultan de ayuda para establecer rangos de viscosidades y de estabilidad térmica objetivo para los polímeros modificados.

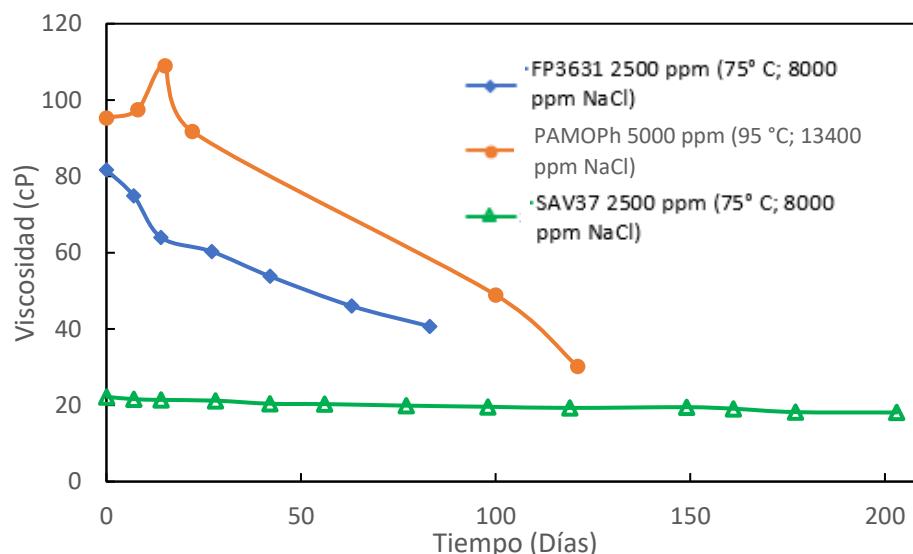


Figura 3.46. Viscosidad en función del tiempo: PAMOPh-30 min a 5.000 ppm en 13.400 ppm de NaCl, almacenado a 95°C bajo (●); Flopaam(FP) 3631S a 2.500 ppm en 8.000 ppm de NaCl, almacenado a 75°C bajo (◆); SAV 37 a 2.500 ppm en 8.000 ppm de NaCl, almacenado a 75°C (▲).

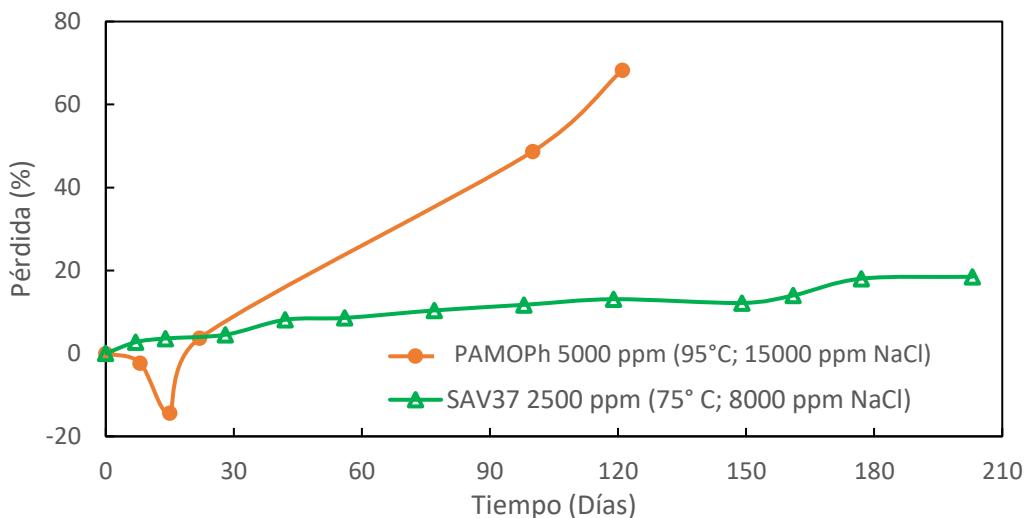


Figura 3.47. Pérdida de viscosidad porcentual en función del tiempo: PAMOPh-30 min a 5.000 ppm en 13.400 ppm de NaCl, almacenado a 95 °C (●); el polímero comercial SAV 37 a 2.500 ppm en 8000 ppm de NaCl, almacenado a 75 °C (▲).

3.2.3.4. Conclusión de copolímeros con grupos sustituyentes 1,3-oxazólicos.

Se realizaron una serie de modificaciones sintéticas sobre el polímero PAM con α -bromoacetofenona. Se obtuvo un bajo grado de modificación sobre la cadena polimérica, aun así, presentaron diferentes comportamientos en agua. Los materiales resultaron insolubles cuando el tiempo de reacción fue mayor a 1 h; se obtuvieron geles con tiempos de reacción entre 1 h - 45 min; y se observaron soluciones viscosas cuando el tiempo de reacción fue menor a 45 min.

Teniendo en cuenta la aplicación deseada, se estudió particularmente aquellos que resultaron solubles en agua como PAMOPh-30 min. Algunas conclusiones de comportamiento viscoso de los materiales analizados:

- 1) En ausencia de sales, la modificación química realizada para obtener los polímeros correspondientes lleva a un aumento de la viscosidad desarrollada.
- 2) Los polímeros modificados presentan sensibilidad a la salinidad, tanto a la cantidad total de sales disueltas (TDS) como a la proporción de iones divalentes (R^+). Este último parámetro parece incidir en la viscosidad a partir de un determinado valor umbral que sería mayor a 0,077.
- 3) El polímero PAMOPh-30 min presenta una tolerancia a la temperatura mejorada bajo condiciones de salinidad moderadas (13400 ppm de NaCl), a la temperatura de almacenamiento ensayada (95 °C).

3.2. Conclusiones generales

Se realizó una serie de modificaciones químicas sobre polímeros comerciales PAC, HPAM y PAM, de forma tal de incorporar anillos heterocíclicos pendientes de la cadena principal. Se obtuvieron modificaciones sobre PAC del 21 %. Las soluciones poliméricas no resultaron viscosas debido al bajo peso molecular del polímero de partida, pero sirvieron de partida para continuar con la modificación sobre los grupos análogos del copolímero HPAM.

El polímero HPAM, que presentaba un grado de hidrólisis entre 25 - 30 %, fue modificado con fenilamidoxima, previamente sintetizada, obteniendo un porcentaje de sustitución del 6 % de los grupos ácidos aproximadamente.

Las soluciones en aguas LV presentaron una viscosidad inicial semejante a las del polímero de partida, pero con menor sensibilidad con el aumento de la temperatura. Se observó que la viscosidad desarrollada es más sensible al aumento de TDS que a la presencia de cationes divalentes. El ensayo de estabilidad anaeróbica realizado a 90 °C denota una pérdida de la viscosidad del 44 % a los 8 días, y de 93 % a los 30 días.

Se procedió a la modificación de HPAM con 3-piridilamidoxima, previamente sintetizada, resultando en un porcentaje de conversión del 6,5 % respecto a los grupos ácidos presentes en la cadena de poliacrilamida parcialmente hidrolizada. Los resultados reológicos y ensayos de estabilidad anaeróbica obtenidos resultaron semejantes a los correspondientes a su análogo HPAMDOPh.

Asimismo, se sintetizó feniltetrazol a partir de benzonitrilo y azida sódica, y se hizo reaccionar con HPAM. El grado de conversión obtenido fue del 14 % respecto a los grupos ácidos presentes. El material obtenido desarrolló mayor viscosidad que el polímero de partida en aguas LV, pero resultó sensible al aumento de los sólidos totales. Los ensayos térmicos no mostraron cambios apreciables respecto a HPAM.

Finalmente se procedió a la modificación de los grupos amida de poliacrilamida comercial, PAM. El porcentaje de conversión fue bajo, justamente con la intención de evitar la formación de geles previamente estudiados.

Se pudo apreciar cómo al trabajar en exceso de 2-bromoacetofenona, aún en fase heterogénea, la extensión del tiempo de reacción de 15 min a 1 h dio lugar a un copolímero con diferente comportamiento en agua, siendo insoluble a partir de los 45 min.

La posibilidad de aplicación como polímero para recuperación mejorada de petróleo en condiciones hostiles se centró en PAMOPh-30 min. El ensayo de estabilidad anaeróbica presentó prometedores resultados en condiciones ensayados con un total de sólidos disueltos (TDS) de 13.400 ppm, sin contenido de divalentes y a una temperatura de 95 °C de almacenamiento. Se observó una marcada mejora respecto del polímero comercial HPAM. Una pérdida del 68 % de viscosidad se observó luego de los 120 días del ensayo, tiempo en el cual la poliacrilamida comercial pierde eficiencia completamente.

3.3. Bibliografía

- (1) Algharaib, M.; Alajmi, A.; Gharbi, R. Investigation of Polymer Flood Performance in High Salinity Oil Reservoirs. *SPE/DGS Saudi Arab. Sect. Tech. Symp. Exhib.* **2011**, No. SPE 149133, 1–8. <https://doi.org/10.2118/149133-MS>.
- (2) Zhu, D.; Wei, L.; Wang, B.; Feng, Y. Aqueous Hybrids of Silica Nanoparticles and Hydrophobically Associating Hydrolyzed Polyacrylamide Used for EOR in High-Temperature and High-Salinity Reservoirs. *Energies* **2014**, 7 (6), 3858–3871. <https://doi.org/10.3390/en7063858>.
- (3) Han, M.; Alsofi, A.; Fuseni, A.; Zhou, X.; Hassan, S.; Aramco, S. Development of Chemical EOR Formulations for a High Temperature and High Salinity Carbonate Reservoir. *Int. Pet. Technol. Conf. held Beijing, China, 26–28 March 2013*, 1–13. <https://doi.org/10.2523/17084-MS>.
- (4) Gaillard, N.; Giovannetti, B.; Leblanc, T.; Thomas, A.; Braun, O.; Favero, C. Selection of Customized Polymers to Enhance Oil Recovery from High Temperature Reservoirs. *SPE Lat. Am. Caribb. Pet. Eng. Conf. held Quito, Ecuador, 18–20 Novemb.* **2015**, 1–15.
- (5) Moradi-Araghi, A.; Doe, P. H. Hydrolysis and Precipitation of Polyacrylamides in Hard Brines at Elevated Temperatures. *SPE Reserv. Eng.* **1987**, 189–198.
- (6) Afolabi, R. O. Poly (AM- Co-N -DDAM): Investigating the Effects of Shear , Temperature and Salinity for Enhanced Oil Recovery Application. *J. Sci. Eng.* **2015**, 06 (2), 29–41.
- (7) Wu, Y.; Mahmoudkhani, A.; Watson, P.; Fenderson, T.; Nair, M. Development of New Polymers with Better Performance under Conditions of High Temperature and High Salinity. *SPE EOR Conf. Oil Gas West Asia, Muscat, Oman, 16-18 April* **2012**, 1–11. <https://doi.org/10.2118/155653-MS>.
- (8) Abu-Sharkh, B. F.; Yahaya, G. O.; Ali, S. A.; Kazi, I. W. Solution and Interfacial Behavior of Hydrophobically Modified Water-Soluble Block Copolymers of Acrylamide and N-Phenethylacrylamide. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, 82, 467–476. <https://doi.org/10.1002/app.1873>.
- (9) Ali, S. A.; Umar, Y.; Al-muallem, H. A.; Abu-sharkh, B. F. Synthesis and Viscosity of Hydrophobically Modified Polymers Containing Dendritic Segments. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2008**, 109, 1781–1792. <https://doi.org/10.1002/app>.
- (10) Seright, R.; Campbell, A.; Mozley, P.; Han, P. Stability of Partially Hydrolyzed Polyacry-

- Lamides at Elevated Temperatures in the Absence of Divalent Cations. *SPE J.* **2010**, *15* (2), 341–348.
- (11) Gaillard, N.; Giovannetti, B.; Favero, C.; Caritey, J.-P.; Dupuis, G.; Zaitoun, A. New Water Soluble Anionic NVP Acrylamide Terpolymers for Use in Harsh EOR Conditions-SPE 169108-MS. *SPE Improv. Oil Recover. Symp. held Tulsa, Oklahoma, USA* **2014**, 1–18. <https://doi.org/10.2118/169108-MS>.
- (12) Wang, Y.; Lu, Z. Y.; Han, Y. G.; Feng, Y. J.; Tang, C. L. A Novel Thermoviscosifying Water-Soluble Polymer for Enhancing Oil Recovery from High-Temperature and High-Salinity Oil Reservoirs. *Adv. Mater. Res.* **2011**, 306–307, 654–657. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.306-307.654>.
- (13) Feng, Y.; Billon, L.; Grassl, B.; Khoukh, A.; Francois, J. Hydrophobically Associating Polyacrylamides and Their Partially Hydrolyzed Derivatives Prepared by Post-Modification. 1. Synthesis and Characterization. *Polymer*. **2002**, *43* (7), 2055–2064. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00774-1](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00774-1).
- (14) Kalaria, P. N.; Karad, S. C.; Raval, D. K. A Review on Diverse Heterocyclic Compounds as the Privileged Scaffolds in Antimalarial Drug Discovery. *Eur. J. Med. Chem.* **2018**, *158*, 917–936. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2018.08.040>.
- (15) Negi, M.; Chawla, P. A.; Faruk, A.; Chawla, V. Role of Heterocyclic Compounds in SARS and SARS CoV-2 Pandemic. *Bioorg. Chem.* **2020**, *104*, 104315. <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2020.104315>.
- (16) El Mansouri, A. E.; Oubella, A.; Maatallah, M.; AitItto, M. Y.; Zahouily, M.; Morjani, H.; Lazrek, H. B. Design, Synthesis, Biological Evaluation and Molecular Docking of New Uracil Analogs-1,2,4-Oxadiazole Hybrids as Potential Anticancer Agents. *Bioorganic Med. Chem. Lett.* **2020**, *30* (19), 127438. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2020.127438>.
- (17) Banerjee, A. G.; Das, N.; Shengule, S. A.; Shyam, R.; Kumar, S. Synthesis , Characterization , Evaluation and Molecular Dynamics Studies of 5 , 6 - Diphenyl-1 , 2 , 4-Triazin-3 (2 H)-One Derivatives Bearing 5- Substituted 1 , 3 , 4- Oxadiazole as Potential Anti- In. *Eur. J. Med. Chem.* **2015**, *101*, 81–95. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2015.06.020>.
- (18) Gong, X.; Xi, G.; Liu, Z. Activity of Coumarin – Oxadiazole-Appended Phenol in Inhibiting DNA Oxidation and Scavenging Radical. *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56* (45), 6257–6261. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2015.09.105>.
- (19) Agda, F.; Nebbach, D.; Abram, T.; Bouachrine, M.; Taleb, M. Results in Chemistry

- Photophysical Properties of Electroluminescent Molecules Based on Thiophene and Oxadiazole . Computational Investigations. *Results Chem.* **2020**, *2*, 100068. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2020.100068>.
- (20) Fink, J. K. Poly (Oxadiazole) S. In *High Performance Polymers. Plastics Design Library*; 2014; pp 241–254. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-31222-6.00010-8>.
- (21) Vega, I.; Morris, W.; D'Accorso, N. B. D. PAN Chemical Modification: Synthesis and Characterization of Terpolymers with 1,2,4-Oxadiazolic Pendant Groups. *React. Funct. Polym.* **2006**, *66*, 1609–1618. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2006.06.004>.
- (22) Vega, I.; Lamanna, M.; Fissore, E.; Accorso, N. D.; Rojas, A. M. Characterization of Terpolymers Containing 1 , 2 , 4- Oxadiazolic Pendant Groups with Potential Application as Workover Fluids. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *119*, 3170–3179. <https://doi.org/10.1002/app.32505>.
- (23) Diana, G. D.; Volkots, D. L.; Nitz, T. J.; Bailey, T. R.; Long, M. A.; Vescio, N.; Aldous, S.; Pevear, D. C.; Dutko, F. J. Oxadiazoles as Ester Bioisosteric Replacements in Compounds Related to Disoxaril. Antirhinovirus Activity. *J. Med. Chem.* **1994**, *37* (15), 2421–2436. <https://doi.org/10.1021/jm00041a022>.
- (24) Sams, C. K.; Jesper, L. Solid-Phase Synthesis of 1,2,4-Oxadiazoles. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40* (52), 9359–9362. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(99\)01983-8](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(99)01983-8).
- (25) Rice, K. D.; Nuss, J. M. An Improved Synthesis of 1,2,4-Oxadiazoles on Solid Support. *Bioorganic Med. Chem. Lett.* **2001**, *11* (6), 753–755. [https://doi.org/10.1016/S0960-894X\(01\)00028-2](https://doi.org/10.1016/S0960-894X(01)00028-2).
- (26) Rostamizadeh, S.; Ghaieni, H. R.; Aryan, R.; Amani, A. M. Clean One-Pot Synthesis of 1,2,4-Oxadiazoles under Solvent-Free Conditions Using Microwave Irradiation and Potassium Fluoride as Catalyst and Solid Support. *Tetrahedron* **2010**, *66* (2), 494–497. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2009.11.063>.
- (27) Chiou, S.; Shine, H. J. A Simplified Procedure for Preparing 3,5-disubstituted-1,2,4-oxadiazoles by Reaction of Amidoximes with Acyl Chlorides in Pyridine Solution. *J. Heterocycl. Chem.* **1989**, *26*, 125–128. <https://doi.org/10.1002/jhet.5570260122>.
- (28) Hamzé, A.; Hernandez, J. F.; Fulcrand, P.; Martinez, J. Synthesis of Various 3-Substituted 1,2,4-Oxadiazole-Containing Chiral B3- and α -Amino Acids from Fmoc-Protected Aspartic Acid. *J. Org. Chem.* **2003**, *68* (19), 7316–7321. <https://doi.org/10.1021/jo0345953>.
- (29) Lin, Y.; Lang, S. A.; Lovell, M. F.; Perkinson, N. A. New Synthesis of 1,2,4-Triazoles and

- 1,2,4-Oxadiazoles. *J. Org. Chem.* **1979**, *44* (23), 4160–4164.
- (30) Hemming, K. 1,2,4-Oxadiazoles. In *Comprehensive Heterocyclic Chemistry III*; Elsevier Ltd: UK, 2008; pp 397–466. <https://doi.org/10.1016/b978-008044992-0.00506-x>.
- (31) Gangloff, A. R.; Litvak, J.; Shelton, E. J.; Sperandio, D.; Wang, V. R.; Rice, K. D. Synthesis of 3,5-Disubstituted-1,2,4-Oxadiazoles Using Tetrabutylammonium Fluoride as a Mild and Efficient Catalyst. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42* (8), 1441–1443. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)02288-7](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)02288-7).
- (32) Brahmi, J.; Ghannay, S.; Bakari, S.; Aouadi, K.; Kadri, A.; Msaddek, M.; Vidal, S. Unprecedented Stereoselective Synthesis of 3-Methylisoxazolidine-5-Aryl-1,2,4-Oxadiazoles via 1,3-Dipolar Cycloaddition and Study of Their in Vitro Antioxidant Activity. *Synth. Commun.* **2016**, *46* (24), 2037–2044. <https://doi.org/10.1080/00397911.2016.1244692>.
- (33) Sahyoun, T.; Nancy, F.-; Nancy, F.-. Amidoximes and Oximes: Synthesis, Structure, and Their Key Role as NO Donors. *Molecules* **2019**, *24*, 2470. <https://doi.org/10.3390/molecules24132470>.
- (34) Bolotin, D. S.; Bokach, N. A.; Kukushkin, V. Y. Coordination Chemistry and Metal-Involving Reactions of Amidoximes: Relevance to the Chemistry of Oximes and Oxime Ligands. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *313*, 62–93. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.10.005>.
- (35) Taimur, S.; Hassan, M. I.; Yasin, T. Removal of Copper Using Novel Amidoxime Based Chelating Nanohybrid Adsorbent. *Eur. Polym. J.* **2017**, *95*, 93–104. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.08.004>.
- (36) Shi, S.; Li, B.; Qian, Y.; Mei, P.; Wang, N. A Simple and Universal Strategy to Construct Robust and Anti-Biofouling Amidoxime Aerogels for Enhanced Uranium Extraction from Seawater. *Chem. Eng. J.* **2020**, *397*, 125337. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125337>.
- (37) Huang, M. R.; Hsu, Y. L.; Lin, T. C.; Cheng, T. J.; Li, L. W.; Tseng, Y. W.; Chou, Y. shu; Liu, J. H.; Pan, S. H.; Fang, J. M.; Wong, C. H. Structure-Guided Development of Purine Amide, Hydroxamate, and Amidoxime for the Inhibition of Non-Small Cell Lung Cancer. *Eur. J. Med. Chem.* **2019**, *181*, 111551. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2019.07.054>.
- (38) Eloy, F.; Lenaers, R. The Chemistry of Amidoximes and Related Compounds. *Chem. Rev.* **1961**, 155–183. <https://doi.org/10.1021/cr60216a003>.
- (39) Vega, I. N.; Sánchez, L.; D'Accorso, N. B. D. Synthesis of New Terpolymers with Heterocyclic Pendant Groups. *J. Heterocycl. Chem.* **2007**, *44*, 389–392.

- (40) Cárdenas, G.; Muñoz, C.; Carbacho, H. Thermal Properties and TGA- FTIR Studies of Polyacrylic and Polymethacrylic Acid Doped with Metal Clusters. *Eur. Polym. J.* **2000**, *36*, 1091–1099.
- (41) Moharram, M. A.; Allam, M. A. Study of the Interaction of Poly (Acrylic Acid) and Poly (Acrylic Acid-Poly Acrylamide) Complex with Bone Powders and Hydroxyapatite by Using TGA and DSC. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *105*, 3220–3227. <https://doi.org/10.1002/app>.
- (42) Jung, J. C.; Zhang, K.; Chon, B. H.; Choi, H. J. Rheology and Polymer Flooding Characteristics of Partially Hydrolyzed Polyacrylamide for Enhanced Heavy Oil Recovery. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *127* (6), 4833–4839. <https://doi.org/10.1002/app.38070>.
- (43) Hamza, A.; Shamlooh, M.; Hussein, I. A.; Nasser, M.; Salehi, S. Polymeric Formulations Used for Loss Circulation Materials and Wellbore Strengthening Applications in Oil and Gas Wells: A Review. *J. Pet. Sci. Eng.* **2019**, *180*, 197–214. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.05.022>.
- (44) Viswanathan, V.; Govindhan, M.; Subramanian, K.; Velmurugan, D.; Padmanaban, R.; Mahalingam, S. M.; Arumugam, N.; Almansour, A. I.; Kumar, R. S. A Facile Synthesis and Molecular Structure Determination of a Novel Class of 1,3,4-Oxadiazoles. *J. Mol. Struct.* **2021**, *1229*, 129752. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129752>.
- (45) Hernández-Ainsa, S.; Barberá, J.; Marcos, M.; Serrano, J. L. Liquid Crystalline Ionic Dendrimers Containing Luminescent Oxadiazole Moieties. *Macromolecules* **2012**, *45*, 1006–1015. <https://doi.org/10.1021/ma202051c>.
- (46) Romeo, G.; Chiacchio, U. Oxadiazoles. In *Modern Heterocyclic Chemistry*; Alvarez-Builla, J., Vaquero, J. J., Barluenga, J., Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2011; pp 1047–1252.
- (47) Alho, M. A. M.; Errea, M. I.; Sguerra, V. L.; Accorso, N. B. D. Synthesis and Antiviral Evaluation of Some Carbonucleoside Analogues. **2005**, No. Scheme 1.
- (48) Aminimanesh, A.; Shirian, S. Synthesis of 5-Substituted Tetrazoles from Nitriles Catalyzed by Sulfamic Acid Synthesis of 5-Substituted Tetrazoles from Nitriles Catalyzed by Sulfamic Acid. *Org. Prep. Proced. Int.* **2017**, *49*, 346–354. <https://doi.org/10.1080/00304948.2017.1342510>.
- (49) Huang, M.; Li, X.-G.; Li, S.-X.; Zhang, W. Resultful Synthesis of Polyvinyltetrazole from Polyacrylonitrile. *React. Funct. Polym.* **2004**, *59*, 53–61. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2003.12.007>.
- (50) Aridoss, G.; Laali, K. K. Highly Efficient Synthesis of 5-Substituted 1 H -Tetrazoles

- Catalyzed by Cu – Zn Alloy Nanopowder , Conversion into 1 , 5- and 2 , 5-Disubstituted Tetrazoles , and Synthesis and NMR Studies of New Tetrazolium Ionic Liquids. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 6343–6355. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201100957>.
- (51) Gómez-Zavaglia, A.; Reva, I. D.; Frija, L.; Cristiano, M. L. S.; Fausto, R. Infrared Spectrum and UV-Induced Photochemistry of Matrix-Isolated 5-Methoxy-1-Phenyl-1 H -Tetrazole. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2006**, *180*, 175–183. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2005.10.012>.
- (52) Zamani, L.; Bi, B.; Mirjalili, F.; Zomorodian, K.; Zomorodian, S. Synthesis and Characterization of 5-Substituted 1H-Tetrazoles in the Presence of Nano-TiCl₄ .SiO₂. *South African J. Chem.* **2015**, *68*, 133–137.
- (53) Saeed, A.; Qasim, M.; Hussain, M.; Flörke, U.; Erben, M. F. A Combined Experimental and Theoretical Study of the Tautomeric and Conformational Properties of (5-Phenyl-Tetrazol-2-Yl) -Acetic Acid Methyl Ester. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2015**, *150*, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.05.046>.
- (54) Vega, I.; Sánchez, L.; D'Accorso, N. B. D. Synthesis and Characterization of Copolymers with 1 , 3-Oxazolic Pendant Groups. *React. Funct. Polym.* **2008**, *68*, 233–241. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2007.09.003>.
- (55) Yeh, V.; Iyengar, R. Oxazoles. **2008**, 487–543.
- (56) Yeh, V. S. C. Recent Advances in the Total Syntheses of Oxazole-Containing Natural Products. *Tetrahedron* **2004**, *60* (698), 11995–12042. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2004.10.001>.
- (57) Zhang, H. Z.; Zhao, Z. L.; Zhou, C. H. Recent Advance in Oxazole-Based Medicinal Chemistry. *Eur. J. Med. Chem.* **2018**, *144*, 444–492. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2017.12.044>.
- (58) Hartner, F. W. Oxazoles. In *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*; Katritzky, A. R., Rees, C. W., Scriven, E. F., Eds.; Pergamon, 1996; pp 261–318.
- (59) Weitman, M.; Lerman, L.; Cohen, S.; Nudelman, A.; Major, D. T.; Gottlieb, H. E. Facile Structural Elucidation of Imidazoles and Oxazoles Based on NMR Spectroscopy and Quantum Mechanical Calculations. *Tetrahedron* **2010**, *66* (7), 1465–1471. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2009.12.019>.
- (60) Vega, I. N.; Sánchez, L.; Accorso, N. D. Synthesis of 1 , 3-Oxazole and Benzimidazole Pendant Groups From Polyacrylonitrile Hydrolysis Products. *J. Heterocycl. Chem.* **2008**,

- 45, 429–433.
- (61) Sharma, N.; Sharma, R.; Rajput, Y. S.; Mann, B. Separation Methods for Milk Proteins on Polyacrylamide Gel Electrophoresis : Critical Analysis and Options for Better Resolution. *Int. Dairy J.* **2021**, 114, 104920. <https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2020.104920>.
- (62) Pinelli, F.; Magagnin, L.; Rossi, F. Progress in Hydrogels for Sensing Applications : A Review. *Mater. Today Chem.* **2020**, 17, 100317. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2020.100317>.
- (63) Magzoub, M. I.; Salehi, S.; Hussein, I. A.; Nasser, M. S. Loss Circulation in Drilling and Well Construction: The Significance of Applications of Crosslinked Polymers in Wellbore Strengthening: A Review. *J. Pet. Sci. Eng.* **2020**, 185, 106653. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106653>.
- (64) Sojka, R. E.; Bjorneberg, D. L.; Entry, J. A.; Lentz, R. D.; Orts, W. J. *Polyacrylamide in Agriculture and Environmental Land Management*; Elsevier Masson SAS, 2007; Vol. 92. [https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(04\)92002-0](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(04)92002-0).
- (65) Xu, L.; Che, L.; Zheng, J.; Huang, G.; Wu, X.; Chen, P.; Zhang, L.; Hu, Q. Synthesis and Thermal Degradation Property Study of N-Vinylpyrrolidone and Acrylamide Copolymer. *RSC Adv.* **2014**, 4 (63), 33269–33278. <https://doi.org/10.1039/c4ra05720a>.

CAPÍTULO IV

*Hidrogeles como materiales para control de
pérdidas de circulación*

CAPITULO IV: Hidrogeles como materiales para control de pérdidas de circulación

4.1. Introducción

4.1.1. ¿Qué son los hidrogeles?

Los hidrogeles son redes tridimensionales capaces de absorber grandes cantidades de agua y, en consecuencia, expandirse en volumen. La red tridimensional se puede lograr mediante interacciones químicas o físicas (Figura 4.1).¹ Se los puede clasificar en tres grandes grupos: hidrogeles físicos, químicos y redes interpenetradas.

Los hidrogeles físicos, son redes que se consiguen mediante interacciones no covalentes entre grupos funcionales presentes en las cadenas poliméricas, o mediante interacciones entre las cadenas y especies que actúan como enlazantes, por ejemplo, iones.

En las redes de polímeros químicas, las diferentes cadenas de polímeros se vinculan mediante uniones covalentes que se obtienen principalmente por el empleo de agentes reticulantes. Estos agentes presentan dos o más grupos reactivos (monómeros bidentados) que conducen a ramificaciones.

En el caso de la formación de redes interpenetradas o semi-interpenetradas, se pueden obtener por el crecimiento de cadenas poliméricas dentro de otra red polimérica.

Teniendo en cuenta estas posibilidades se puede afirmar que las características fisicoquímicas de los hidrogeles dependen fuertemente de su estructura molecular, la presencia de grupos funcionales, peso molecular, grado de reticulación, entre otros parámetros.^{2,3}

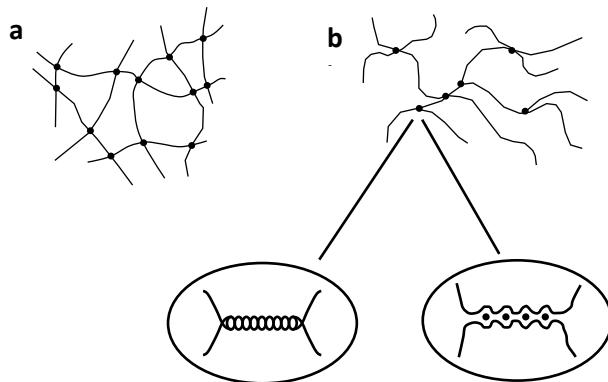


Figura 4.1 Estructuras de redes tridimensionales: a) entrecruzamiento covalente, b) interacciones físicas

4.1.2. ¿Dónde podemos encontrar a los hidrogeles?

Los hidrogeles tienen múltiples usos en diversas industrias, particularmente han encontrado variados campos de aplicación tales como biomedicina, agricultura, cosmética, entre otros. Se pueden mencionar ejemplos de sus aplicaciones tales como: el uso de hidrogeles para la fabricación de lentes de contacto,^{4,5} en liberación de fármacos, así como en la liberación controlada de agua y acondicionamiento del suelo en agricultura.^{6,7} Asimismo, se emplean tanto en la industria cosmética como en el envasado de alimentos, entre otros.^{8,9} Además, es ampliamente conocido el uso de poliacrilamidas reticuladas en la síntesis de geles para técnicas de electroforesis.¹⁰

Particularmente en la industria petrolera los hidrogeles se utilizan para múltiples aplicaciones, entre ellas pueden destacarse en operaciones de perforación, tratamientos de estimulación de pozos, “water shut-off” (procesos para bloquear la producción indeseada de agua), entre otros.¹¹ Los hidrogeles permiten modificar las propiedades reológicas de los fluidos de perforación, reduciendo los inconvenientes asociados con las altas temperaturas de operación que conducen a una disminución de su viscosidad aparente, y se emplean también como materiales de control de pérdidas.¹² En operaciones de estimulación, los hidrogeles pueden incrementar la viscosidad aparente del fluido de fractura, permitiendo obtener fracturas mejoradas.^{13,14}

4.1.3. Materiales para control de pérdidas de circulación

Al perforar un pozo, se pueden generar fracturas inducidas en la roca debido a la propia operación de perforación, lo que lleva a la pérdida del lodo de perforación. Esta pérdida también puede ocurrir debido a fracturas naturales ya presentes en la roca y conectadas al perforar el pozo.¹¹ Las pérdidas severas son muy difíciles de controlar y, en algunos casos, pueden conducir a la pérdida total y al abandono del pozo perforado. Por esta razón, hay mucho interés en desarrollar materiales para control de pérdida que se los conoce comúnmente como **LCM**, por sus iniciales en inglés “loss control materials”.

Para combatir la pérdida de circulación, la industria del petróleo y gas ha dependido a lo largo del tiempo de tres tipos de agentes: agentes puente, gelificantes y cementantes.¹⁵

Los **LCM** podrían clasificarse en las siguientes categorías: granulares, escamosos, fibrosos, mezclas, solubles en ácido, comprimidos de LCM para alta pérdida de líquido, LCM hinchables / hidratables y nanopartículas.¹⁶ Se puede agregar una amplia variedad de materiales a los fluidos

de perforación para minimizar las pérdidas de fluidos de perforación, como aditivos de materiales fibrosos, por ejemplo cáscaras de maní, bagazo y aserrín, entre otros.¹⁷ También podemos encontrar conchas de ostra, mica y material celulósico para ser utilizado como LCM.¹⁸ Los polímeros reticulados, con o sin la adición de otros materiales, se consideran un material de obturación eficiente que puede sellar una amplia gama de tamaños de fracturas, fortalecer el pozo y proporcionar una solución para la pérdida de circulación en condiciones de perforación extremas.¹⁹

Algunos de los requisitos que debe cumplir LCM para pérdidas elevadas son:

- Tener la resistencia suficiente para generar un sellado eficaz en fisuras de considerable ancho.
- Ser compatible con otros materiales particulados que puedan mejorar su capacidad de sellado
- Tener un mecanismo de extracción adecuado.

Respecto a este último punto, dependiendo del mecanismo por el cual el sistema de tratamiento será bombeado al pozo, puede ser necesario un método de remoción simple y rápida, para evitar posibles obstrucciones en secciones no deseadas como herramientas o equipos, antes de llegar al área objetivo. Además, para evitar posibles daños a la formación.²⁰

4.1.4. Hidrogeles: monómeros y entrecruzantes

Entre los diferentes monómeros que se pueden emplear para la obtención de hidrogeles, se han estudiado exhaustivamente los basados en acrilamida, que pueden dar porcentajes de hinchamiento muy elevados al reticularse con *N,N'*-dimetilbisacrilamida (BIS). Variando la cantidad del agente reticulante se obtienen polímeros más o menos estructurados, que permite un mayor o menor grado de hinchamiento.²¹ Las poliacrilamidas son casi las familias de polímeros más utilizadas en la industria del petróleo y el gas. También las podemos encontrar en combinación con polímeros naturales. Jain et al. describen un copolímero de injerto de poliacrilamida con carboximetilcelulosa para desarrollar un sistema de fluido de perforación a base de agua para minimizar el volumen de pérdida de fluido API en el sistema de fluido de perforación.²² Además, se investigaron polímeros celulósicos naturales (carboximetilcelulosa, goma guar y almidón de papa) como materiales de control de la pérdida de circulación.²³

Dado que los siloxanos pueden sufrir hidrólisis en medios básicos o ácidos,²⁴ el empleo de un agente reticulante a base de siloxano podría ser una forma eficaz de lograr un hidrogel con

un mecanismo de eliminación adecuado para su aplicación como **LCM**. Por otra parte, los compuestos organosililados se utilizan ampliamente en una variedad de aplicaciones como cauchos, adhesivos, agentes selladores y recubrimientos de liberación, entre otros.²⁵ Además, debido a su biocompatibilidad, son muy utilizados en la industria medicinal. Un ejemplo es el uso oftálmico, cuando se utilizan copolímeros acrílicos con grupos siloxano en la fabricación de lentes intraoculares inyectables.^{4,5} En cuanto a los hidrogeles en concreto, se han empleado nanopartículas de dióxido de silicio (SiO_2) como reticulantes, tanto a través de uniones covalentes como a través de interacciones físicas.^{26,27} Haraguchi et al. informan la síntesis de un copolímero de *N*-isopropilaacrilamida (NIPA) y otros derivados de acrilamida sustituidos con alquilo en presencia de arcilla exfoliada para formar una estructura de red orgánica / inorgánica que consiste en reticulaciones físicas, tales como arcilla y un copolímero auto-reticulante de NIPA.²⁸

El cromo (III) también se ha empleado como reticulante físico para desarrollar hidrogeles para la industria petrolera, con la adición de acetato de Cr (III), así como sales de boro.^{20,29,30}

En la Figura 4.2 se presentan los monómeros y entrecruzantes más utilizados para obtener materiales compuestos con propiedad de **LCM**, como así también algunos polímeros naturales ya mencionados.

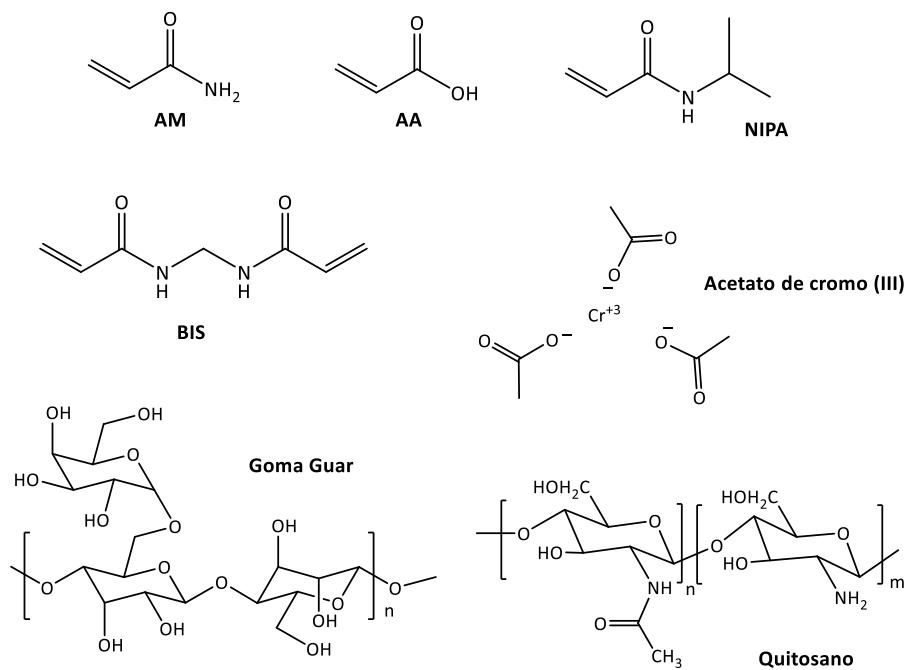


Figura 4.2. Estructura de monómeros, entrecruzantes y polímeros naturales ampliamente utilizados.

4.1.5. Hidrogeles responsivos

En los últimos años están recibiendo gran atención los polímeros responsivos. Estos polímeros presentan monómeros específicos que son sensibles y responden a diversos estímulos, tales como temperatura, pH, fuerza iónica o radiación electromagnética.³¹

En el caso particular de los polímeros sensibles a la temperatura, se pueden encontrar dos tipos de comportamientos: los que presentan una baja temperatura crítica de solución (LCST) muestran una transición de un estado hidrofílico soluble por debajo de esa temperatura crítica, a un estado precipitado hidrofóbico por encima de la LCST; mientras que ocurre lo contrario para los que presentan una temperatura crítica superior de solución (UCST), pasando de un estado no soluble por debajo de la UCST a un estado soluble por encima de esa temperatura crítica. El comportamiento de los correspondientes hidrogeles es análogo en ambos casos cuando se produce la reticulación, pero las transiciones a las temperaturas críticas involucran estados hinchados y encogidos, en lugar de solubles y no solubles.³² El monómero más estudiado que confiere sensibilidad a la temperatura es la *N*-isopropilacrilamida (NIPA), cuyos polímeros lineales presentan una LCST asociada a una transición de espiral a globular debido a la competencia entre las interacciones de los enlaces de hidrógeno entre los grupos amida y el agua, y la agregación hidrofóbica entre los grupos isopropilo.³³ El valor de la LCST depende de factores como el peso molecular y la polaridad del grupo terminal. Para PNIPA lineal, la LCST generalmente se ve alrededor de 32 - 34,5 °C, unos pocos grados por debajo de la temperatura del cuerpo humano. Cuando se produce la copolimerización con otros monómeros, esta temperatura crítica también depende de las características hidrofóbicas / hidrofílicas de los sustituyentes de los comonómeros.³⁴

Teniendo en cuenta que en las operaciones de perforación la temperatura dentro del pozo (donde ocurren las pérdidas) es más alta que la temperatura en la superficie, estos comportamientos sensibles a la temperatura pueden ser útiles si se sintonizan adecuadamente, ya que pueden conducir a una precipitación selectiva o hinchazón en la superficie o área objetivo.

Por ello, en este trabajo presentamos la síntesis y caracterización de una familia de copolímeros de AM y NIPA, reticulados con 1,3-diviniltetrametildisiloxano (DVTMDSi), como monómero bifuncional silitado, así como materiales combinados con potenciales materiales reticulantes físicos, tales como nanopartículas de silicio (Np-SiO₂) acetato de cromo y/o bórax. Finalmente, algunos de los sistemas obtenidos fueron probados como candidatos potenciales a

materiales de control de pérdida de circulación de suma importancia en operaciones de perforación petrolera.

4.2. Síntesis, caracterización y propiedades de hidrogeles

Se plantearon distintos caminos sintéticos para obtener diferentes materiales poliméricos con la posible capacidad de formar geles en presencia de agua. Se analizó cada sistema obtenido y se estudió su posible uso como agente de control de pérdida de fluidos, teniendo en cuenta su capacidad de hinchamiento, de obturación y estabilidad térmica.

4.2.1. Síntesis y caracterización de ABSi

En literatura se pueden encontrar trabajos donde se describe la incorporación de nanopartículas como puntos de interacciones para dar lugar a una red física,²⁶ en función de estos resultados nos propusimos la síntesis de poliacrilamida entrecruzada con BIS, en presencia de nanopartículas de dióxido de silicio (Ludox), tal como se describe en la sección experimental 5.3.3. En la Figura 4.3 se representa la red formada.

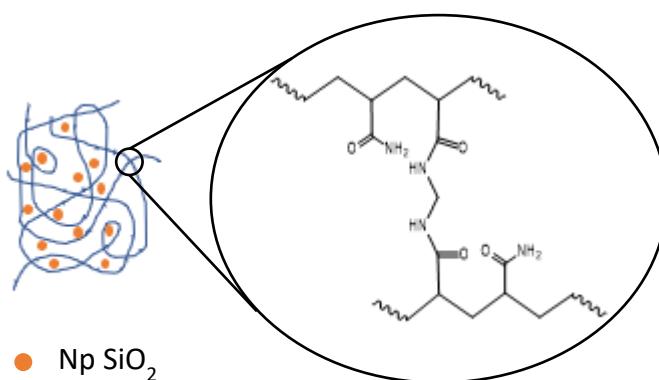


Figura 4.3. Representación de la red del polímero ABSi

En el espectro RMN-¹H en D₂O de ABSi de la Figura 4.4, se pueden observar los protones metilénicos y metínicos de la cadena polimérica como dos señales anchas a δ 2,2 y 1,6 ppm respectivamente. No se observan señales de protones vinílicos entre 6,5 - 5,5 ppm, por lo tanto, se concluye que el material no presenta monómero remanente.

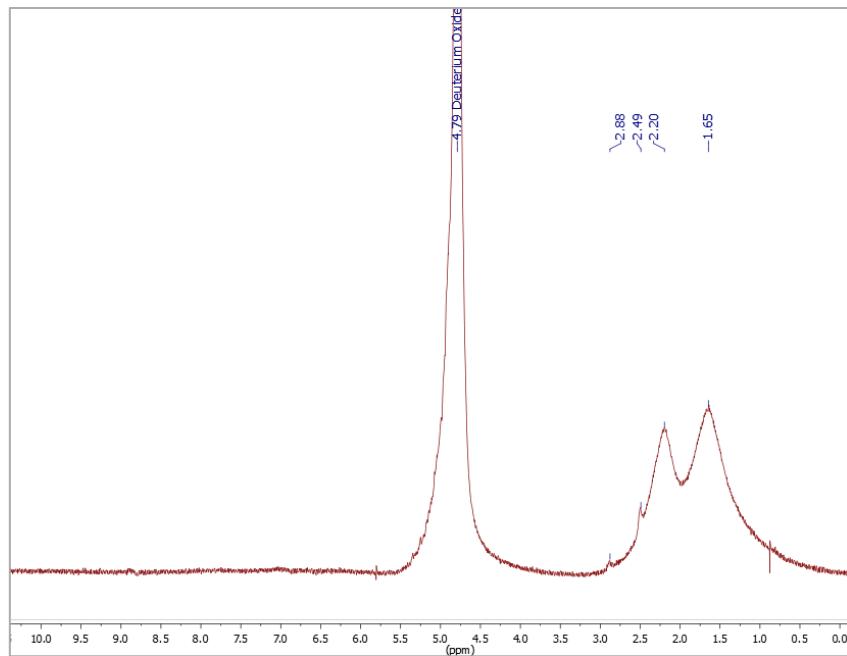
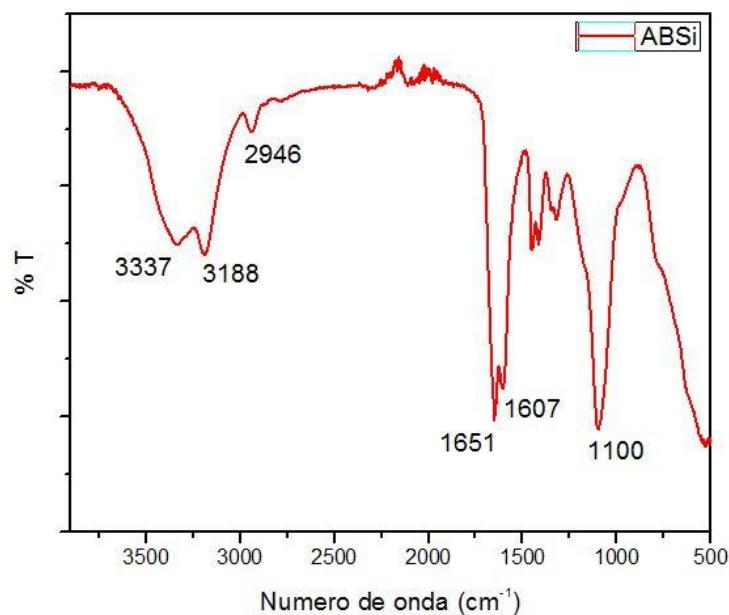
Figura 4.4. Espectro RMN- ^1H correspondiente al polímero ABSi.

Figura 4.5. Espectro FTIR-ATR correspondiente al polímero ABSi.

El espectro FTIR-ATR del polímero obtenido se muestra en la Figura 4.5. En la región entre 4000 cm^{-1} y 2500 cm^{-1} , se observan las bandas a 3337 y 3188 cm^{-1} que se atribuyen al estiramiento de N-H, mientras que las señales a 2946 cm^{-1} corresponde al estiramiento $\text{C}_{\text{sp}3}\text{-H}$ de la cadena carbonada polimérica. La señal asociada al estiramiento C=O del grupo amida se verifica a 1651 cm^{-1} , mientras que la flexión de N-H de los grupos amida es observada a 1607 cm^{-1} . Se observa una señal intensa a 1100 cm^{-1} correspondiente a modo vibracional de Si-O propio de las nanopartículas de SiO_2 .

En el termograma de la Figura 4.6 se pueden diferenciar cuatro pérdidas principales cuyas temperaturas medias y pérdidas de masa porcentuales son: a 78 °C, con una pérdida del 4 % correspondería al agua remanente en el sistema; la siguiente caída se presenta a 132 °C, con una pérdida de masa del 3 %; la tercera se observa a 268 °C con 9,4 %, y el último salto se presenta a 395 °C, con pérdidas del 31,5 %.

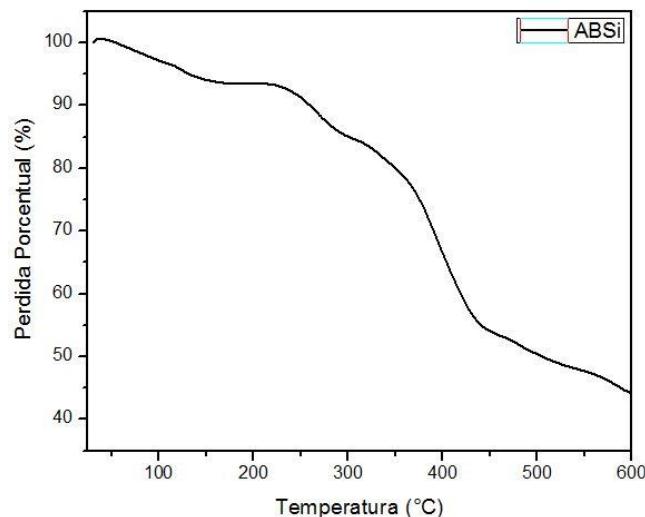


Figura 4.6. Termograma del polímero ABSi.

Las propiedades como agentes sellante fueron analizadas en conjunto con otros sistemas dado que por sí mismo no generó ningún cambio en el ensayo de obturación. Los resultados obtenidos se detallan en la Sección 4.2.4 y 4.2.5.

4.2.2. Síntesis y caracterización de AMPSi

Se realizó la síntesis de AMPSi, para la cual se lleva a cabo la polimerización del monómero acrilamida (AM) en presencia de polidimetilsiloxano (PDMSi), cuyos detalles experimentales se describen en la sección Experimental 5.3. De esta manera, el crecimiento de las cadenas de poliacrilamida ocurre entre las del polidimetilsiloxano, con el fin de formar una red interpenetrada, como se observa en el Figura 4.7.

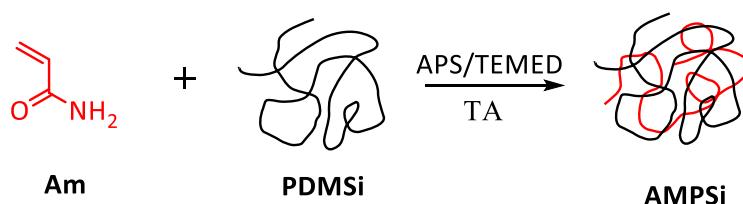


Figura 4.7. Representación de la formación de red interpenetrada del polímero AMPSi.

El material obtenido se analizó por RMN-¹H en D₂O. En el espectro de la Figura 4.8. se observan dos señales anchas a δ 2,2 y 1,6 ppm que fueron asignados a protones metilénicos y metínicos propios de la cadena polimérica formada a partir de AM. Asimismo, encontramos otra señal ancha a δ 0,15 ppm que corresponde a los protones de los metilos unidos directamente al átomo de silicio presentes de la cadena de polidimetilsiloxano. El producto de la polimerización no presenta residuos apreciables de monómero residual de acrilamida ya que no se observan señales de protones vinílicos en la región entre δ 5 y 6 ppm.

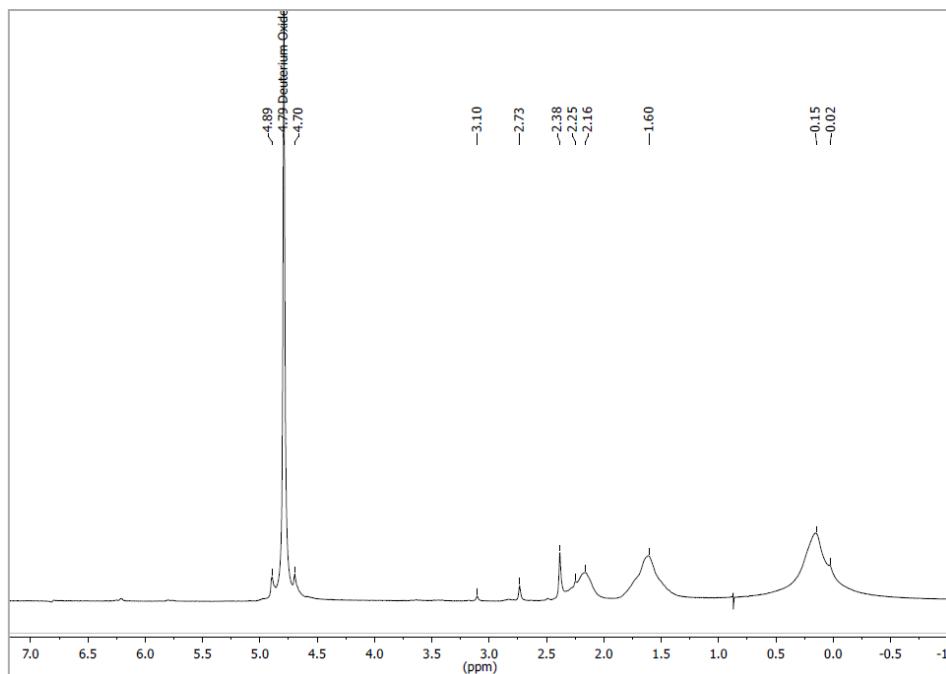


Figura 4.8. Espectro RMN- ¹H correspondiente a sistema AMPSi.

El sistema AMPSi también fue analizado por FTIR-ATR. En el espectro se encuentran las señales características del estiramiento N-H del grupo amida en la zona entre 3360-3100 cm⁻¹, entre 1650 y 1600 encontramos la banda de estiramiento del carbonilo propio de la amida y la deformación N-H respectivamente, como así también se observa la presencia de PDMSi, por las señales de estiramiento Si-O, alrededor de 1100-1000 cm⁻¹. El detalle de cada una de las bandas y su correspondiente asignación se detallan en la *Tabla 4.1*. De esta forma podemos concluir que durante el proceso de purificación no se separaron los polímeros, obteniendo así una red interpenetrada de ambos.

Número de onda (cm ⁻¹)	Modo vibracional	Enlace
3358	Estiramiento	N-H Amida
3193	Estiramiento	N-H Amida
2962	Estiramiento Asim.	CH ₃
2904	Estiramiento Asim.	CH ₂
1650	Estiramiento	C=O Amida
1603	Deformación	NH ₂
1445	Deformación Asim.	CH ₃
1408	Estiramiento / Deformación Asim.	N-H/Si-CH ₃
1258, 792	Deformación Asim.	Si-(CH ₃) ₂
1083	Estiramiento Asim.	Si-O-CH ₃
1003	Estiramiento	Si-O-Si
866	Estiramiento Sim.	Si-O-CH ₃

Tabla 4.1. Asignación de bandas del espectro FTIR-ATR de AMPSi.

Se realizó el análisis termogravimétrico del sistema AMPSi, obteniendo el termograma de la Figura 4.9.

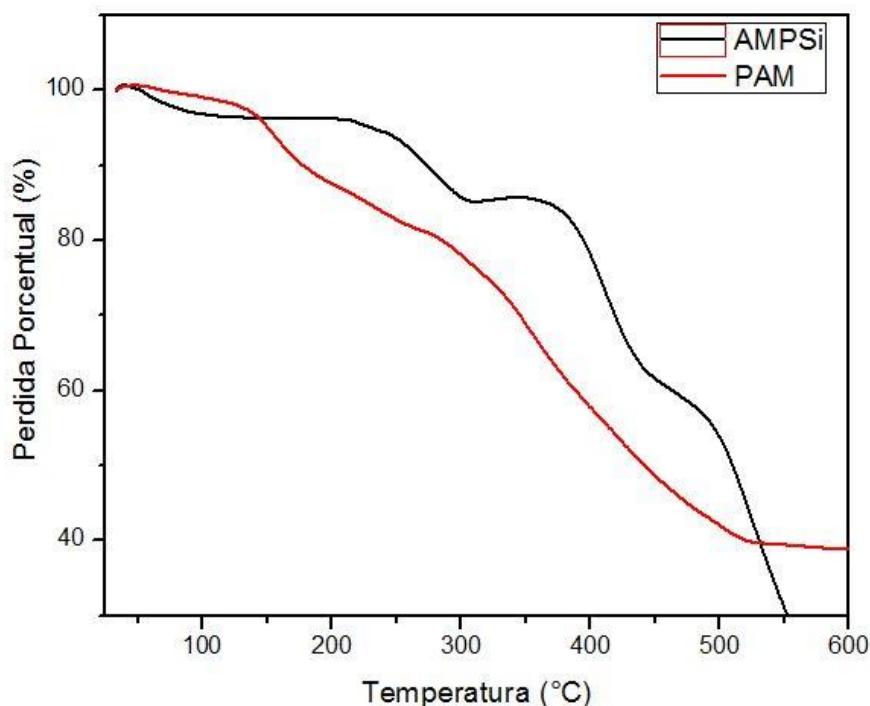


Figura 4.9. Termograma de AMPSi.

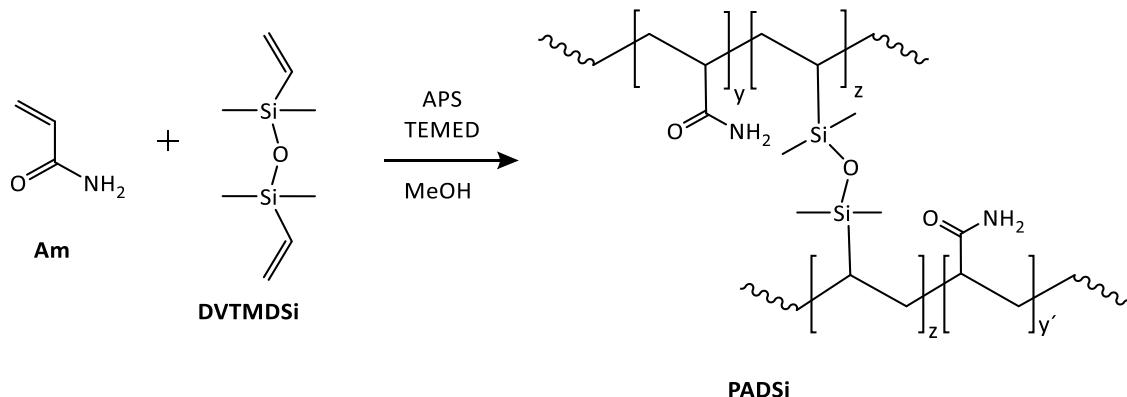
En la Figura 4.9 podemos observar que la primera caída se produce a 69 °C y se debe a restos de agua ocluida, que corresponde al 4,2 %. A continuación, se observa una pérdida de

masa de 10,8 % a 269 °C, seguida por la tercera caída de masa de 26,4 % a 412 °C. Por último, a 533 °C, se observa la temperatura media de la última caída con una pérdida del 42,1 % de masa. En el Figura 4.9, también se graficó el termograma de PAM lineal comercial, si se compara con AMPSi, podemos observar que todas las pérdidas ocurren a menores temperaturas, lo cual indicaría que la formación de la red interpenetrada le aportaría mayor estabilidad térmica al sistema.

El análisis de las propiedades como agentes sellante fue realizado en conjunto con otro sistema dado que por sí mismo no presentó propiedades obturantes. Los resultados obtenidos se detallan en la Sección 4.2.4 y 4.2.5.

4.2.3. Síntesis y caracterización de PADSi

Se llevó a cabo la síntesis del copolímero PADSi a partir de los monómeros acrilamida (AM) y el entrecruzante sililado, diviniltetrametildisiloxano (DVTMDSi), tal como se describe en la sección experimental 5.3.2., siguiendo el camino sintético del Esquema 4.1. A continuación se realiza el análisis del polímero obtenido y sus características.



Esquema 4.1. Representación de la síntesis del copolímero Am-DVTMDSi, PADSi.

El copolímero fue purificado como se indica en la sección experimental. El rendimiento de reacción luego de la respectiva purificación resultó del 88 %.

Se realizó el espectro de RMN-¹H del material purificado, en agua deuterada (D₂O), como se presenta en la Figura 4.10. En el espectro podemos encontrar señales desde δ 5,5 ppm a 6,5 ppm, correspondiente a los protones vinílicos del monómero libre restante sin reaccionar: el doble doblete a δ 5,8 ppm del metino vinílico de AM mientras que la señal de multiplete a δ 6,2 ppm corresponde a los protones metilénicos vinílicos de AM. Por otro lado, entre δ 1,5 y 2,5

ppm, aparecen las señales de los protones alifáticos de las unidades de la cadena polimérica. Las unidades de AM polimerizadas muestran dos señales amplias, alrededor de 1,6 ppm correspondientes a los protones metilénicos de la cadena polimérica, y a δ 2,1 ppm se asignan a los protones metínicos de la misma unidad. Por último, reconocemos las señales del agente reticulante sililado (DVTMDSi) en la cadena polimérica como dos señales en la zona a δ 0,12 y 0,20 ppm, asignadas a los protones de los cuatro metilos directamente unidos a los átomos de Si.

Se calculó el porcentaje de monómero residual a partir de la integración del área de los protones olefínicos respecto de los protones alifáticos de la cadena principal, resultando del 0,25 %, luego de los lavados correspondientes. Es válido destacar que este porcentaje resulta aceptable para la utilización de este tipo de materiales. Asimismo, se calculó el grado de entrecruzamiento, que resulta de la relación entre la integración de los protones de los metilos unidos al silicio y los protones metilénicos de la cadena carbonada polimérica, tal como se describe en la sección Experimental 5.2.3.1. De esta manera, el grado de entrecruzamiento obtenido fue de 0,38 %.

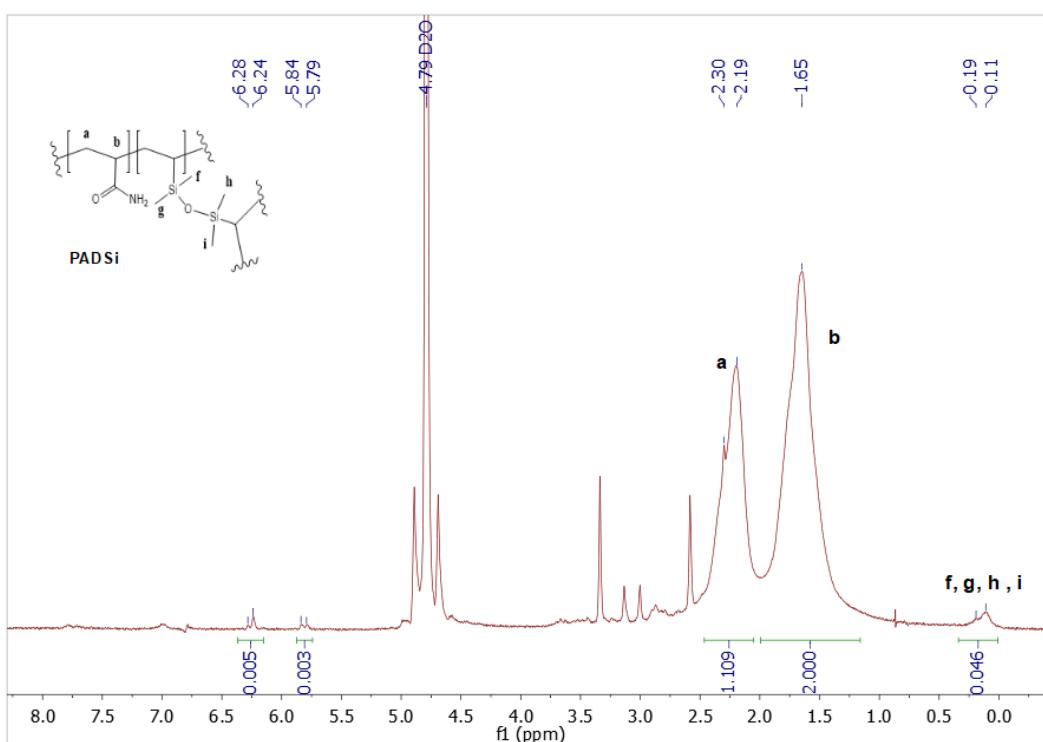


Figura 4.10. Espectro de RMN- 1H de PADSi (D_2O).

El polímero obtenido se estudió por FTIR-ATR. El espectro del producto resultante se muestra en la Figura 4.11. En la región entre 4000 cm^{-1} y 2500 cm^{-1} , se observan las bandas a 3338 cm^{-1} y 3191 cm^{-1} que se atribuyen al estiramiento de N-H, mientras que las señales por

debajo de ese valor corresponden al alargamiento de $C_{SP3}-H$. Se detecta la señal asociada al estiramiento $C=O$ del grupo amida a 1651 cm^{-1} , mientras que la flexión de $N-H$ de los grupos amida a 1610 cm^{-1} . En la región de huellas dactilares (1500 cm^{-1} a 500 cm^{-1}), encontramos varias señales de flexión de $C-H$ y a 1416 cm^{-1} el estiramiento $C-N$. Señales a 1248 , 1181 y 1119 cm^{-1} fueron asignadas a modos vibraciones de $Si-CH_3$, $Si-CH$ y $Si-O-Si$ respectivamente, hecho que confirma la presencia del agente reticulante.

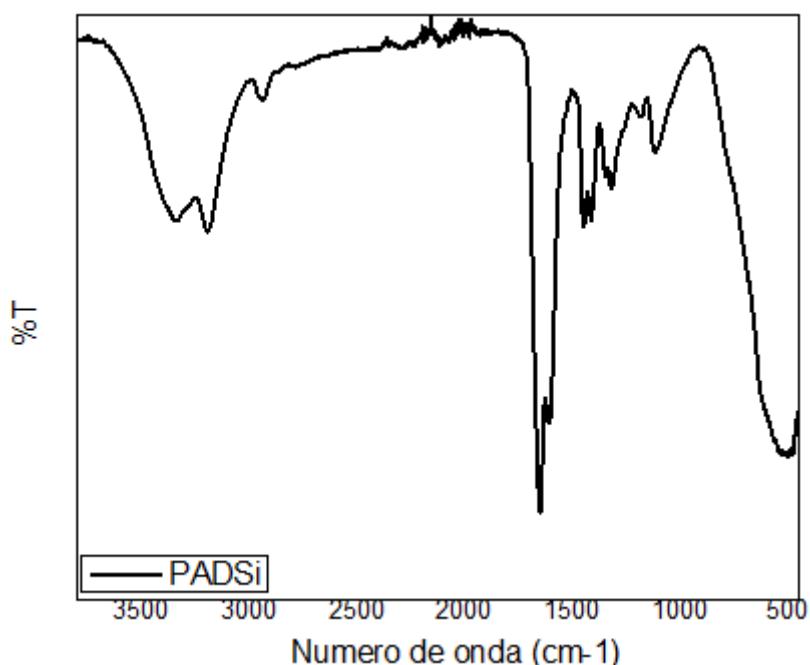


Figura 4.11. Espectro FTIR-ATR de PADSi

En la Figura 4.12, se encuentra el resultado del análisis termogravimétrico del polímero PADSi y de una poliacrilamida lineal comercial (PAM). Como se puede observar el comportamiento térmico de PADSi es similar al de una poliacrilamida comercial, pero encontramos todas las pérdidas de masa a mayores temperaturas. Particularmente, el PADSi presenta la primera caída a $106\text{ }^{\circ}C$ que corresponde al agua retenida (6 %). Luego, se observan diferentes caídas: la primera a una temperatura media de $275\text{ }^{\circ}C$ con un porcentaje de pérdida de masa del 22 %, y a continuación encontramos dos más a 394 y $582\text{ }^{\circ}C$, cuyas pérdidas de masa fueron del 17 y 21 % respectivamente. Se concluye que el comportamiento térmico de PADSi presenta mayor estabilidad térmica que el polímero análogo sin entrecruzar, y es una consecuencia que le otorga el entrecruzamiento de las cadenas.

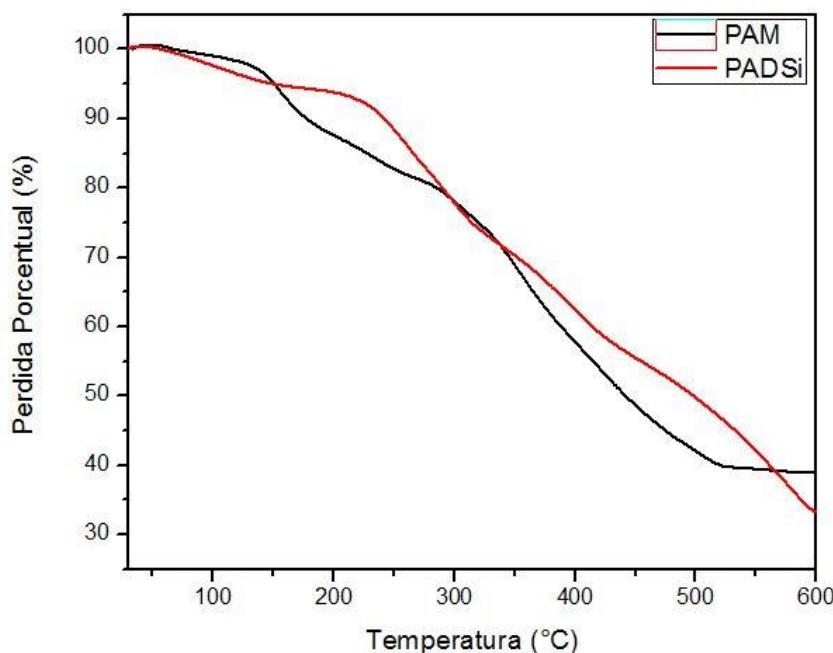


Figura 4.12. Análisis termogravimétrico (TGA) del polímero PADSi y una poliacrilamida lineal comercial.

4.2.3.1. Resistencia a ácidos

Para determinar si el tratamiento con soluciones ácidas diluidas podría funcionar como un mecanismo de eliminación correctiva de los sistemas desarrollados si se utilizan como LCM, se probó la resistencia a medios ácidos del polímero PADSi, poniendo en contacto el hidrogel ya completamente hidratado (con agua destilada) con soluciones de ácido clorhídrico de diferentes concentraciones.

Cuando se sumerge en una solución de ácido clorhídrico al 3,7 % m/v, el polímero se disuelve inmediatamente, lo que confirma su susceptibilidad a los medios ácidos. Cuando se sumergió en una solución de ácido clorhídrico al 0,74 % m/v, se observó el mismo resultado, solo que en este caso tomó alrededor de 1 minuto disolverse completamente con una suave agitación.

4.2.4. Ensayo preliminar de hidratación de sistemas

Se realizó, en primera instancia, un análisis cualitativo para observar la capacidad hinchamiento de los sistemas. Para ello se prepararon soluciones al 4 % de los polímeros APSi, ABSi y PADSi, obteniendo los materiales que se observan en la Figura 4.13.

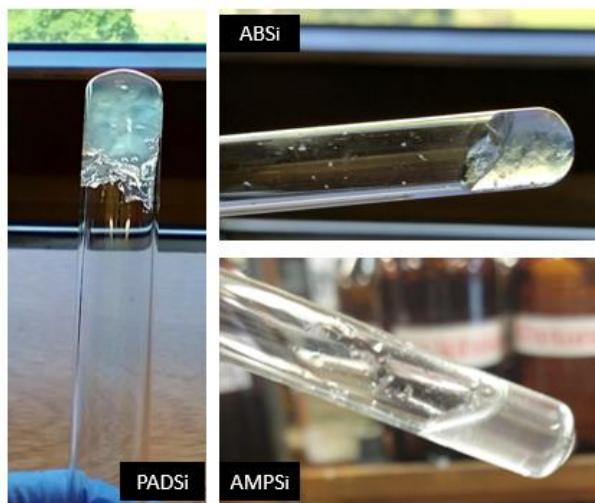


Figura 4.13. Imágenes de los polímeros AMPSi, ABSi y PADSi al 4% en agua.

El sistema AMPSi no formó un gel firme, sino que resultó un fluido viscoso. Por otro lado, tanto ABSi como PADSi si formaron gel, pero el primero presentó agua libre.

Para continuar con los análisis se ensayaron mezclas de estos sistemas, e incluso, en algunos casos se incorporó Ludox (solución al 40 % de nanopartículas de SiO_2). En la Tabla 4.2 se observan los sistemas estudiados y en la Figura 4.14 se observan los geles formados.

	M1	M2	M3	M4
PADSi (%)	50	50	50	100
ABSi (%)	50	50	50	-
Np SiO_2 (%)	4,5	2,5	-	2,5

Tabla 4. 2. Mezclas de polímero PADSi, ABSi y el agregado de nanopartículas de SiO_2 (% m/m considerando el total de masa polimérica).

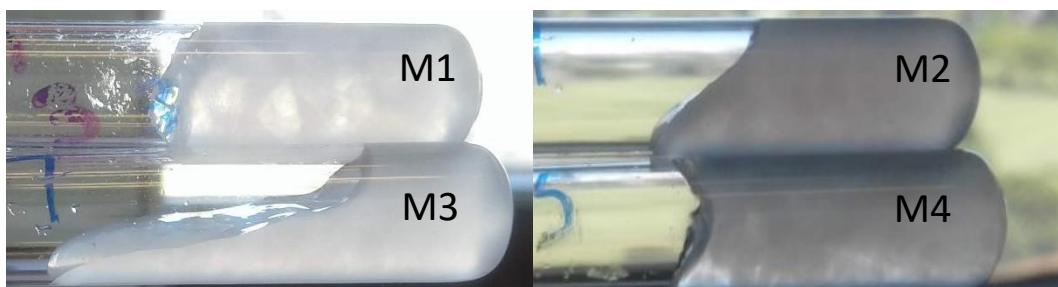


Figura 4.14. Imágenes de los geles formados por mezclas de polímero PADSi, ABSi y el agregado de nanopartículas de SiO_2 .

Se puede observar en la Figura 4.13 que la mezcla de PADSi y ABSi sin la adición de nanopartículas forma un gel continuo, sin que quede agua libre. A mayor cantidad de

nanopartículas, se observa un gel más compacto, con posibilidad de mayor cantidad de agua libre. Este hecho concuerda con la generación puntos de interacción de las nanopartículas con el polímero para la formación de una red física más cerrada.

4.2.5. Ensayo de obturación

Para realizar el ensayo de obturación, se prepararon soluciones al 4 % del sistema a analizar bajo agitación y se adicionó en una columna de 2 cm de diámetro rellena con una sección de arena tal que alcance los 3 cm de alto. Se dejó reposar 15 min y se tomó el tiempo de caída de un conjunto de diez gotas. Los sistemas que se decidieron ensayar fueron aquellos que, debido a su análisis cualitativo previo, podrían funcionar como potenciales agentes obturantes, ya que cumplían entre otros aspectos las siguientes condiciones de: presentar un hinchamiento acorde, no formar geles aislados, y tener mayor cohesión entre las partículas hinchadas.

Cuando se realizó el estudio al sistema PADS_i, resultó que el tiempo necesario para recoger el primer conjunto de diez gotas fue de 55 s. Se dejó reposar 5 min más con el sistema cerrado y se abrió el robinete de la columna. No se observó caída de agua. Transcurridos los 50 min, nuevamente se abre el sistema y no se observan pérdidas, obteniendo un buen sellado, que perdura por dos días (tiempo en el cual se dio por finalizado el ensayo).

Asimismo, se ensayó el rendimiento del sistema PADS_i en mezclas con otros dos sistemas: ABS_i, y AMPS_i, en presencia de nanopartículas.

El ensayo de PADS_i: AMPS_i, se realizó bajo una relación 44,5: 55,5 % m/m respectivamente, y una adición del 5 % m/m de Ludox (solución al 40 % de nanopartículas de silice), respecto de la masa del primero. Se preparó la columna con tapón de algodón y columna de arena de 3 cm de alto. Se adicionó una solución al 4 % en agua del sistema mezcla mencionada y se dejó 15 min. Al cabo de dicho tiempo se abrió el robinete y se tomó el tiempo de caída de cada gota, resultando ser de 40 s a 1 minuto, para las primeras 3 gotas. Luego fue retrasándose cada vez más la caída de cada gota. Luego de los 10 min, habían caído sólo 7 gotas y el tiempo necesario para la caída de la octava resultó de 3 min y 45 s, lo cual denota que el retraso en la pérdida de fluido iba en aumento. Se dejó el sistema cerrado por 12 h, y se observó que la columna ya no perdía agua. En este caso el gel formado no era particulado, sino continuo, como se visualiza en la *Figura 4.14-a*). Dicho comportamiento fue similar al observado para el polímero PADS_i ya ensayado, pero con mayores tiempos de sellado.

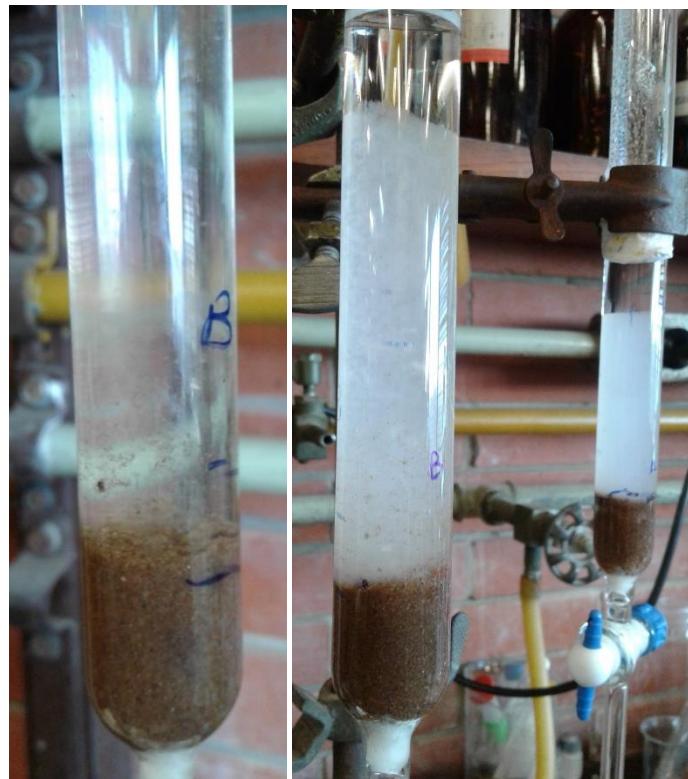


Figura 4.14. Ensayo obturante del sistema mezcla: a) PADSi-AMPSi- SiO_2 ; b) PADSi-ABSi (50:50); c) PADSi.

También se realizó una mezcla de PADSi: ABSi (50: 50) al 4 % en agua destilada y se agitó por 10 min. Luego se colocó en la columna con arena y dejó en reposo 5 min. Se utilizó la misma metodología para analizar el comportamiento PADSi con la adición de np SiO_2 bajo una relación molar de 40: 1 respectivamente.

Los resultados de los sistemas PADSi: ABSi (50: 50) y PADSi-np SiO_2 se muestran en la Tabla 4.3. Se puede observar que el sistema PADSi-ABSi forma un sello progresivo que se debe a la hidratación del sistema. Asimismo, ocurre con el sistema PADSi-np SiO_2 , pero la capacidad de obturar se encuentra reducida ya que se recolectaron el conjunto de 10 gotas en menos tiempo que el resto de los sistemas. Este hecho podría deberse a que las nanopartículas forman una red más cerrada por interacciones físicas. Luego de 2 d con el sistema cerrado, se abrió nuevamente el robinete recolectando 7 ml en 45 min, por lo que aún continúa sin formar sello.

Set de 10 gotas	Tiempos (s)	
	PADSi-ABSi (50: 50)	PADSi- SiO_2 (40: 1)
1	24	10
2	71	14
3	83	16
4	105	22
5	120	42

Tabla 4.3. Tiempo que se requiere para colectar un set de 10 gotas para cada sistema.

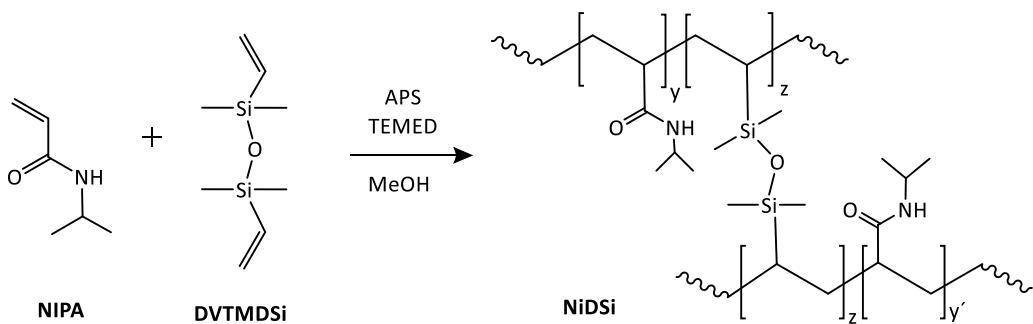
La combinación de PADSi con ABSi (50: 50) no resultó en una mejora en el ensayo de obturación ya que no se observa un bloqueo de las pérdidas de agua, a pesar de que, con el paso del tiempo, la recolección de 10 gotas resultó a mayores tiempos.

En cambio, la mezcla de PADSi-AMPSi- $npSiO_2$ dio lugar a un sistema que fue obturando con mayor rapidez incluso que el sistema PADSi solo. Este hecho no resulta beneficioso para aplicación en pozo ya que podría obturar rápidamente los conductos y generar taponamientos indeseados en la boquilla del trépano. Asimismo, la adición de únicamente nanopartículas sobre el sistema PADSi no generaron el efecto deseado ya que no se logró la formación de un gel continuo, y el grado de hinchamiento no fue suficiente para producir la reducción de la circulación de agua por la columna.

De esta manera resulta más conveniente el polímero PADSi sin ningún aditivo de los ensayados, obteniendo muy buenos resultados a escala laboratorio. Por ello se procedió al análisis de dicho sistema en celdas HPHT.

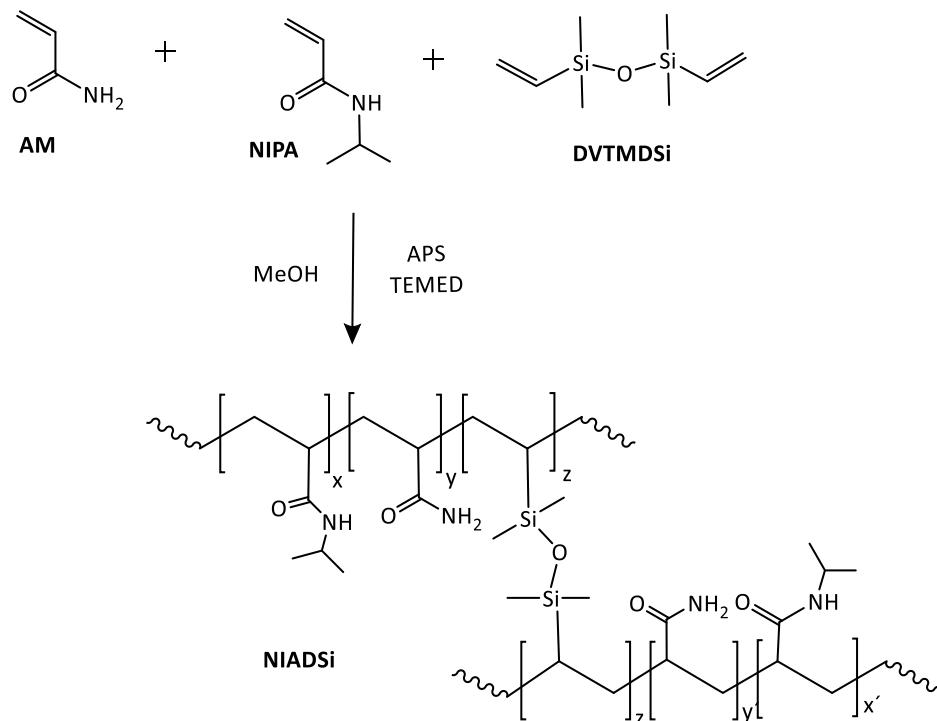
4.2.6. Síntesis y caracterización de NiDSi y NiADSi

Con la posibilidad de obtener copolímeros termosensitivos, se planteó la reacción de NIPA con un entrecruzante sililado, DVTMDSi. El Esquema 4.2 representa la síntesis llevada a cabo para obtener el copolímero NIDSi.



Esquema 4.2. Representación de la síntesis del copolímero NIPA-DVTMDSi, NiDSi.

Asimismo, siguiendo el camino sintético ya estudiado para PADSi, se continuó con la copolimerización de AM y NIPA en presencia DVTMDSi, bajo la reacción que se observa en el Esquema 4.3, para obtener los copolímeros NIADSi. Las composiciones de la serie de copolímeros se detallan en la Tabla 4.5.



Esquema 4.3. Representación general de la síntesis del Copolímero NIADSi.

NIADSi-1	NIADSi-2	NIADSi-3	NIADSi-4
NIPA: AM 80: 20	NIPA: AM 60: 40	NIPA: AM 40: 60	NIPA: AM 20: 80

Tabla 4.5. Composiciones de copolímeros NIADSi 1-4.

Se llevó a cabo el análisis espectroscópico, RMN-¹H de cada uno de los materiales sintetizados, tanto antes como después de la purificación. La Figura 4.15 a-b) muestra los espectros de RMN-¹H seleccionados para los Sistemas NiDSi y NiADSi-3, a modo de ejemplo.

Estos espectros se pueden dividir en tres regiones diferentes. En la primera región, que va desde δ 5,5 ppm a 6,5 ppm, se pueden encontrar las señales vinílicas de los monómeros libres que no reaccionaron, a δ 5,7 ppm se observa una señal doble doblete (dd) que corresponde al metino vinílico de NIPA, mientras que a δ 5,8 ppm resuena el metino vinílico de AM como dd y a δ 6,2 ppm se encuentran multipletes que corresponden a los metilenos vinílicos tanto de NIPA como AM.

En la segunda región, en desplazamientos de 0,5 a 4,5 ppm, aparecen las señales de los protones alifáticos de las unidades repetitivas. Las unidades de NIPA muestran cuatro señales amplias alrededor de 1,1 ppm que corresponden a los protones de los dos metilos en el grupo isopropilo; a δ 1,6 ppm se asignan los metilenos de la cadena polimérica, mientras que a δ 2,0 ppm se asigna a los metinos de la cadena principal del polímero y a δ 3,9 ppm corresponde a metinos del grupo isopropilo. Las unidades de AM, por otro lado, muestran dos señales amplias, a desplazamientos de 1,6 ppm que se asignan a metilenos de la cadena polimérica y a δ 2,1 ppm resuenan los metinos de la cadena polimérica. El monómero NIPA sin reaccionar también muestra dos señales nítidas en esta región, superpuestas a las señales de NIPA polimerizadas, a δ 1,1 ppm correspondiente a los protones de los dos metilos en el grupo isopropilo, mientras que a δ 3,9 ppm corresponde al metino del grupo isopropilo.

La tercera y última región de δ entre 0,0 a 0,5 ppm, donde resuenan las señales del agente reticulante sililado. El DVTMDSi polimerizado muestra típicamente dos señales alrededor de 0,07-0,08 y 0,16-0,17 ppm, asignadas a los protones de los cuatro grupos metilo directamente unidos a los átomos de Si.

El grado de reticulación (GR) y las cantidades remanentes de monómero libre, se determinaron a partir de la integración relativa de las señales en estos espectros (Ecuaciones en Sección Experimental 5.2.3.1). En la Tabla 4.6 se resume los resultados de rendimiento de reacción (% p/p), grado de reticulación (GR), la relación monomérica (NIPA: AM), y el porcentaje de monómeros total residual obtenidos luego de la purificación del material.

Antes de la purificación del copolímero se hallaron cantidades de residuos monoméricos entre 29 al 8 %. La comparación entre las proporciones de monómero total sin reaccionar, antes y después de la purificación, demuestra la eficacia del método de purificación empleado.

NIPA: AM	Mt Residual (%)	NIPA: AM	GR (%)	Rend. (%)
NiDSi	0	-	0,71	84,7
NiADSi 1	1,6	80: 20	0,49	72,7
NiADSi 2	0	61: 39	0,61	93,3
NiADSi 3	<1	40: 60	0,74	97,0
NiADSi 4	2,1	19: 81	0,35	57,5

Tabla 4.6 Porcentaje de monómeros residuales (Mt), grado de reticulación (GR) y rendimiento obtenido para NiDSi y NIADSi 1-4.

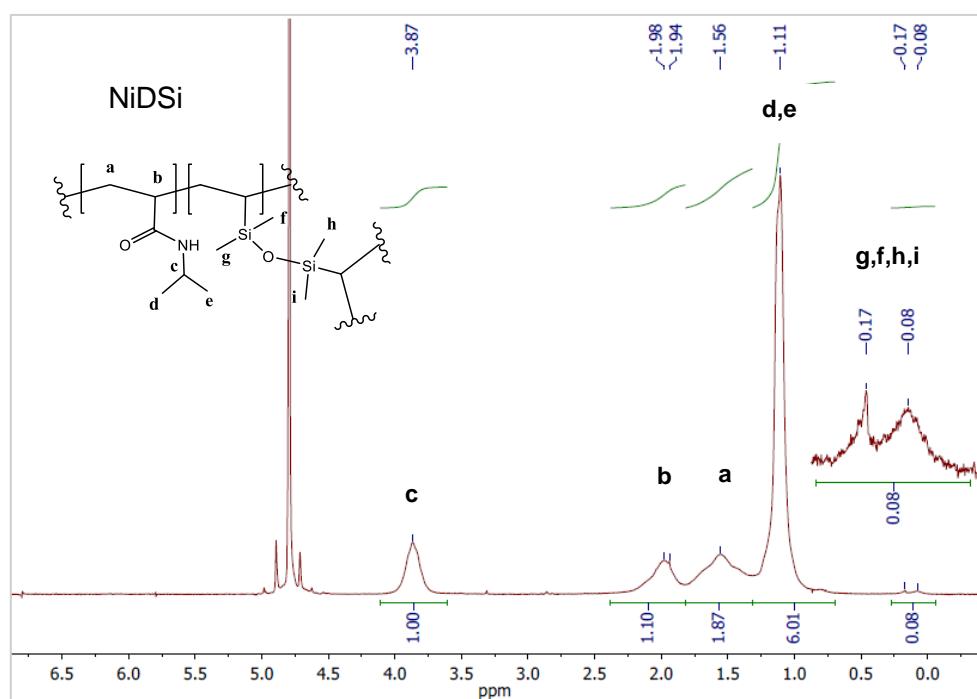


Figura 4.15- a). Espectro RMN- ^1H de Sistema NiDSi (D_2O)

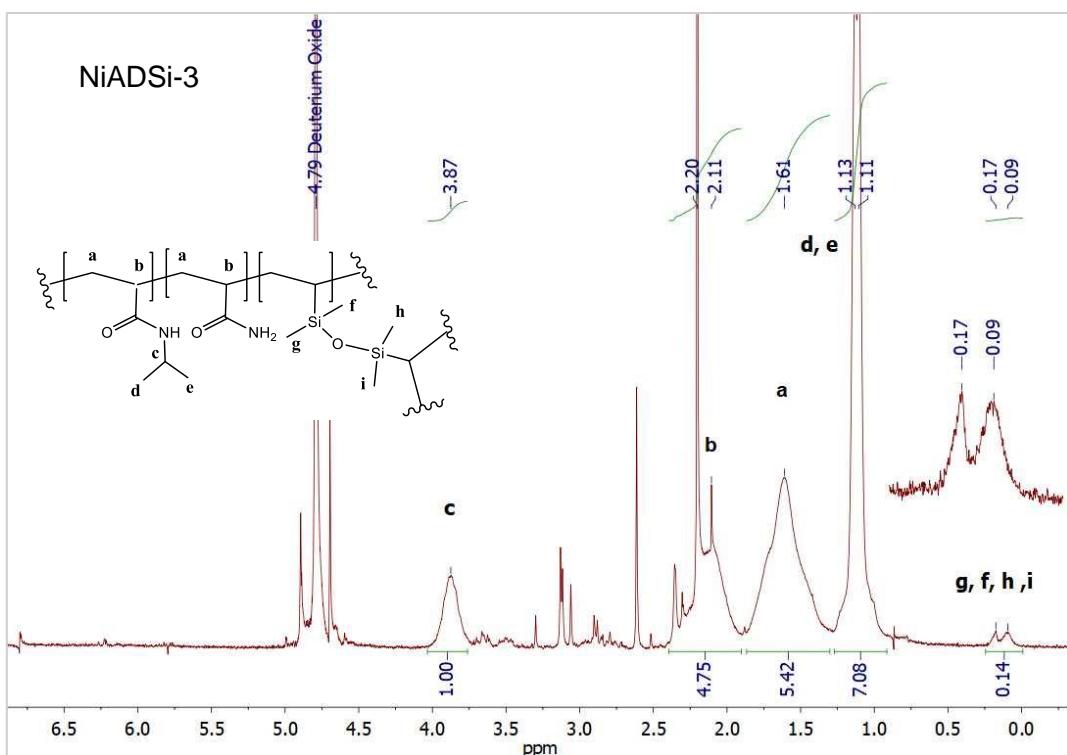


Figura 4.15- b). Espectro RMN- 1 H de Sistema NiADSi-3 (NIPA-AM-Si 40: 60) (D_2O).

Los espectros FT-IR de los productos resultantes de los diferentes ensayos de copolimerización se muestran en la Figura 4.16. En la región de 4000 cm^{-1} a 2500 cm^{-1} , las señales en números de onda superiores a 3000 cm^{-1} se atribuyen al estiramiento de N-H, mientras que las señales por debajo de ese valor corresponden al estiramiento de C_{SP3} -H. En la región de 1700 cm^{-1} a 1500 cm^{-1} , se detectan señales asociadas con el estiramiento C = O y la flexión de N-H de los grupos amida, mientras que en la región de huellas dactilares (1500 cm^{-1} a 500 cm^{-1}), varias señales de flexión de C-H, estiramiento de C-N, y también, modos de vibración Si-C o Si-O. Las señales a 1451 - 1456 cm^{-1} , 1171 - 1181 cm^{-1} y 1119 - 1130 cm^{-1} corresponden, respectivamente, a modos vibracionales de Si-CH₃, Si-CH y Si-O-Si, lo que indica la presencia del agente reticulante.

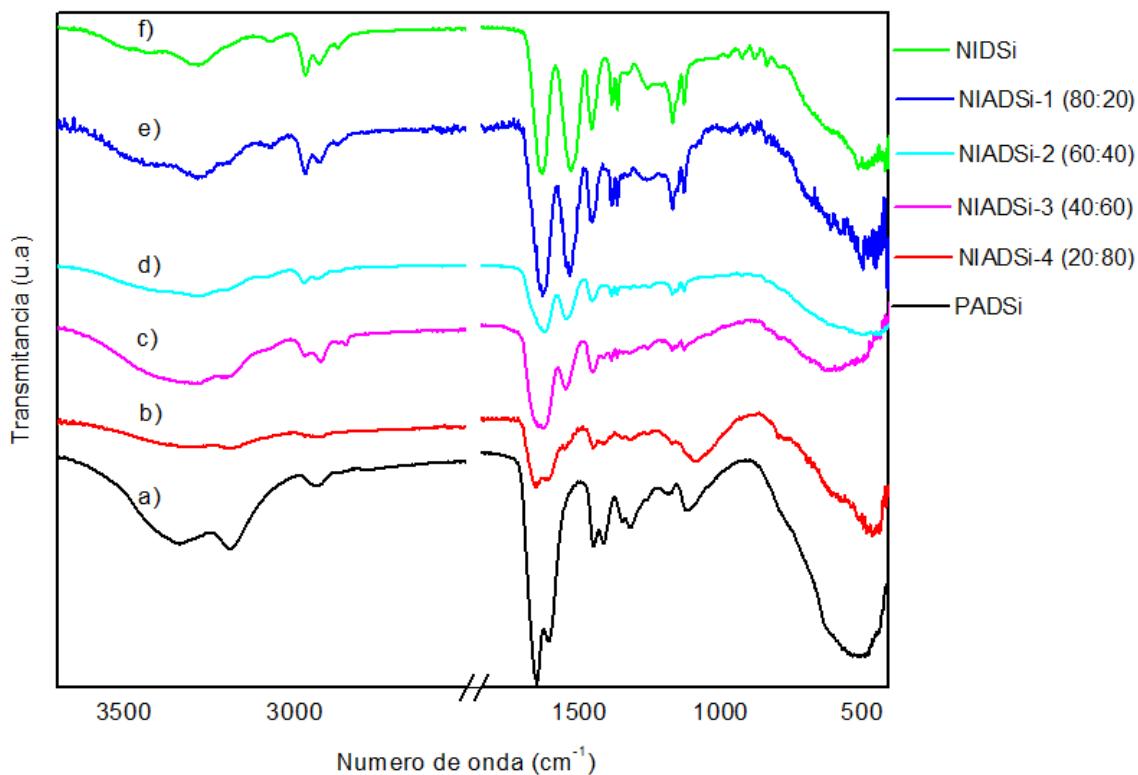


Figura 4.16. Espectros FTIR-ATR: a) PADSi, b) NIADSi-4 (20: 80), c) NIADSi-3 (40: 60), d) NIADSi-2 (60: 40), e) NIADSi-1 (80: 20), f) NIDSi.

Las señales características correspondientes a las unidades AM son: a 3338 cm^{-1} y 3191 cm^{-1} encontramos el estiramiento N-H; a 1651 cm^{-1} , el estiramiento C = O del grupo amida, a 1610 cm^{-1} se observan las flexiones N-H; y a 1416 cm^{-1} , el estiramiento C-N. Por otro lado, las unidades de NIPA presentan, en estos espectros, picos característicos como: a 3425 cm^{-1} y 3283 cm^{-1} los estiramientos N-H; a 2970 cm^{-1} y 2876 cm^{-1} se encuentra los estiramientos C-H; a 1633 cm^{-1} , el estiramiento C = O; la flexión de N-H la encontramos en la banda a 1531 cm^{-1} ; a 1386 y 1366 cm^{-1} , flexión simétrica C-H; y a 1259 cm^{-1} encontramos el estiramiento C-N.

Como era de esperar, al pasar del espectro correspondiente al polímero AM: NIPA 100: 0 al polímero AM: NIPA 0: 100, la intensidad de los picos que corresponde a las unidades AM disminuye progresivamente, mientras que la intensidad de las señales correspondientes a las unidades NIPA aumentan progresivamente, con la única excepción de los casos en los que las señales de AM y NIPA se superponen (por ejemplo: el pico a 1610 cm^{-1} en el polímero AM: NIPA 100: 0 parece cambiar a 1633 cm^{-1} cuando la proporción de NIPA aumenta, debido a la disminución progresiva de la intensidad de la flexión N-H de AM, y al aumento progresivo de la intensidad del estiramiento C = O de NIPA).

4.2.6.1. Determinación de temperaturas críticas y de gelificación

Se evaluó el comportamiento en agua de los polímeros NIADSi 1-4 para determinar su capacidad para formar gel, así como su temperatura crítica. Los sistemas NIADSi 1-3 no formaron gel a temperatura ambiente. Los dos primeros mostraron una LCST a 45 °C y 66 °C, respectivamente, mientras que para NIADSi-3, la temperatura de ebullición se alcanzó sin cambios. En el caso del NIADSi-4, se observó gelificación a temperatura ambiente, debido a la alta proporción de grupos amida en la estructura por lo tanto no se midió LCST.

Para determinar si la adición de agentes reticulantes (CA) como bórax, acetato de cromo (III) o Ludox puede inducir la gelificación del NIADSi-2, el de mayor LCST, se prepararon varias mezclas de CA con las soluciones del NIADSi-2 (NIPA: AM, 60: 40).

En la Tabla 4.7 se muestran las diferentes mezclas preparadas, indicando las relaciones de masa de polímero y reticulante (CA). Asimismo, se describieron las temperaturas críticas (T_c) determinadas para cada mezcla ensayada, así como las propiedades de gelificación y fluidez, tanto a temperaturas por debajo como por encima de dicha temperatura crítica. A temperatura ambiente, el código correspondiente a cada mezcla también se determinó de acuerdo con los códigos de resistencia del gel de prueba de botella.³⁵

La mayoría de las mezclas presentaron gelificación. De las mezclas con Ludox se obtuvieron geles que responden a la temperatura presentando consistencias muy diferentes según la relación de polímero y Ludox utilizadas. Por otro lado, en las pruebas con bórax y con acetato de cromo (III), se formaron geles por encima de la temperatura crítica. Todas las mezclas de bórax gelificadas eran fluidas. Este comportamiento podría ser una ventaja para la eliminación del material, ya que una reducción de la temperatura por debajo de LCST, lo haría soluble y facilitaría su remoción.

CA	[P]: [CA]	T < T _c			T _c (° C)	T > T _c	
		Gel	Fluencia	Cod.		Gel	Fluencia
Ludox	6/1	+	+	D	66-67	+	+
	4/1	+	+	C	66-67	+	+
	2/1	+	-	I	60-70	+	-
	1/1	+	Parcial	E	70-75	+	-
	2/3	+	+	B	74-75	-	+
	1/2	-	+	A	75-80	-	+
	1/3	+	-	H	-	+	-
Borax	1/2	-	+	A	50-55	+	+
	1/1	-	+	A	50-55	+	+
	2/1	-	+	A	55-58	+	+
	3/1	-	+	A	57-59	+	+
	4/1	-	+	A	62-64	+	+
	6/1	-	+	A	60-62	+	+
	8/1	-	+	A	59-62	+	+
Acetato de cromo (III)	2/1	-	+	A	60-65	+	-
	7/1	-	+	A	65-70	-	+
	10/1	-	+	A	65-70	+	+

Tabla 4.7. Fluidez y formación de gel para el NIADSi-2 y diferentes agentes reticulantes (CA).

4.2.6.2. Ensayo de obturación

A partir de los resultados obtenidos al analizar la temperatura crítica y su comportamiento con el cambio de temperatura de los sistemas con CA, se decidió realizar pruebas de laboratorio para observar capacidad de sellado de NIADSi 2 (PNIPA-AM-Si, 60:40) con bórax, dado que éste presenta la posibilidad de remoción con el cambio de temperatura. Para determinar si la mezcla obstruye el sistema se siguió el procedimiento indicado en la sección Experimental 5.2.3.4. Se registró el tiempo de elución de 10 gotas para tres alturas de columna de agua diferentes: h1 (3 cm), h2 (12,8 cm) y h3 (22 cm). Para la misma altura de columna de agua, un mayor tiempo corresponde a un mayor grado de sellado. Los resultados obtenidos en algunas de estas pruebas se muestran en las Tablas 4.8 y 4.9, donde t_{hn} corresponde al tiempo de elución de 10 gotas por cada altura de columna de agua.

Conjunto de 10 gotas	[P]: [B] 6: 2		
	t_{h1} (s)	t_{h2} (s)	t_{h3} (s)
H_2O (66 °C)	10	14	31
1 (66 °C)	9	11	23
2 (77 °C)	12	14	34
3 (77 °C)	12	14	34
4 (77 °C)	12	18	44
5 (77 °C)	12	20	45
6 (77 °C)	14	21	44
7 (77 °C)	15	24	58
8 (77 °C)	17	25	45

Tabla 4.8. Tiempos de elución de 10 gotas. P: NIADSi 2 (60: 40); B: bórax. (% p/p).

Conjunto de 10 gotas	[P]: [B] 4: 2 (77 °C)		
	t_{h1} (s)	t_{h2} (s)	t_{h3} (s)
H_2O	9	13	28
1	7	10	24
2	7	12	26
3	8	12	26
4	11	16	30
5	11	15	31

Tabla 4.9. Tiempos de elución de 10 gotas a 77 °C. P: NIADSi 2 (60: 40); B: bórax. (% p/p).

Los resultados obtenidos para las mezclas de polímero: bórax en proporciones 6: 2 y 4: 2 % p/p, se muestran en la Tabla 4.8 y 4.9. En ambos casos, la cantidad de mezcla agregada fue de 1,3 ml y, una vez agregada, las mezclas se dejaron gelificar durante 10 min dentro de la columna (ya termostatizada a la temperatura establecida) antes de abrirla para comenzar la elución. También se probó el sistema cargado solo con agua (sin la mezcla de polímero y bórax), como blanco de los tiempos de elución correspondientes a cada altura de columna de agua. En el caso de la mezcla 6: 2 (Tabla 4.8), la prueba se realizó inicialmente a 66 °C, temperatura a la que precipita el polímero puro, y ligeramente por encima de las temperaturas críticas registradas para sus mezclas con bórax. Dado que no se logró el sellado en estas condiciones (los tiempos registrados para el primer conjunto de 10 gotas fueron inferiores al registrado para el blanco), la temperatura de la columna se elevó a 77 °C y el fluido eluído se volvió a llenar en la columna. Se realizaron varias mediciones sucesivas (conjuntos 2 a 8) de esta manera, rellenando la

columna con el fluido eluído entre cada conjunto de mediciones. En estas condiciones se consiguió un sellado parcial, que se incrementó progresivamente con el tiempo.

Se obtuvieron resultados similares para la mezcla 4: 2. En este caso, considerando los resultados obtenidos para la mezcla 6: 2, la temperatura se estableció en 77 °C desde el inicio del ensayo. Inicialmente, no se logró el sellado, ya que los tiempos registrados fueron menores a los registrados para el blanco, pero a partir del conjunto 4 (1 h desde la adición de la mezcla a la columna) y en adelante, los tiempos de elución son más largos, indicando un sellado parcial.

Sistema	$t_{1\text{ mL}}$ (s)
H_2O	10
[P]: [B] 4: 2	> 600

Tabla 4.10. Tiempo de elución de 1 mL de fluido, para una altura de columna de agua $h_1 = 16,7$ cm. P: NiADSi 2; B: bórax. Las concentraciones se indican en % p/p. Tiempo de gelificación 1 hs.

A partir de estos resultados, se repitió el ensayo con la mezcla 4: 2 a 77 °C, pero en este caso la mezcla gelificó durante una hora dentro de la columna, antes de abrirla para comenzar la elución. Además, la cantidad de mezcla cargada en la columna se aumentó a 5 ml. La Tabla 4.10 muestra los tiempos requeridos para la elución de 1 ml de fluido, para una altura de columna de agua $h_1 = 16,7$ cm. En este caso, se logró un sellado casi completo, habiendo eluido menos de 1 ml de fluido después de 10 min, mientras que se tardó solo 10 s en eluir cuando no se cargó la mezcla (blanco).

En base a los resultados obtenidos, las mezclas del NiADSi 2 con bórax tienen una buena capacidad de sellado por encima de su LCST. Esta capacidad depende de las condiciones probadas, aumentando significativamente su capacidad cuando se emplea una mayor cantidad de mezcla, mayor proporción de bórax, y se le permite gelificar durante una hora. Además, estos sistemas son termo-reversibles, recuperando la circulación a través de la columna enfriando el sistema por debajo de la LCST.

4.3. Ensayo de obturación en celda de filtrado HPHT

Para analizar la capacidad de obturación de un sistema para ser utilizado como LCM, se estudian en una celda de filtrado HPHT. Las celdas o filtros prensas son utilizadas para probar y evaluar las propiedades de filtración de los fluidos de perforación y corridas de cemento. En particular los filtros de alta presión y temperatura (HPHT) proveen un medio eficiente para

evaluar las propiedades a presión y temperatura elevadas, simulando las condiciones de yacimiento. Un filtro prensa consiste en un cuerpo cilíndrico donde se ubica: la celda de acero que contendrá el fluido a examinar, un disco con un orificio o ranura (slot), y por último una sección conectada a un manómetro para regular la presión deseada. Dentro de la celda se colocan filtros y mallas de aluminio, con el fin de dejar pasar el fluido y sostener el lodo. En la Figura 4.17 se observa a modo de ejemplo los componentes de una celda HPHT .



Figura 4.17 Componentes de una celda de filtrado HPHT y slot con una ranura central de 6 mm.

En la Tabla 4.11 se resume los resultados de obturación de los sistemas analizados en laboratorio en las columnas de arena.

Sistema	Reposo	Tiempo de elución	Tiempo para sellado completo	Sellado
PADSi: AMPSi (44,5: 55,5) + npSiO₂ (5%)	15 min	17 min (Conjunto de 10 gotas N°1)	15 min	Completo
PADSi: ABSi (50: 50)	15 min	24 s - 120 s (Conjunto de 10 gotas, N°1-5)	-	Parcial
PADSi-SiO₂ (40: 1)	15 min	10 - 42 s (Conjunto de 10 gotas, N°1-5)	-	Parcial
PADSi	15 min	55 s (Conjunto de 10 gotas N°1)	20 min	Completo
NIADSi-2: Borax (6: 2), 66°C	10 min	11 - 20 s (Conjunto de 10 gotas, N°1-5)	-	Parcial
NIADSi-2: Borax (4: 2), 77 °C	1 h	> 600 s (1ml)	> 1 h	Completo

Tabla 4.11. Resumen de resultados en columna de arena en laboratorio de los sistemas ensayados.

A partir de los resultados obtenidos entonces podemos decir que uno de los que presentó mejor capacidad de obturación, teniendo en cuenta los tiempos de gelificación, es el copolímero de acrilamida y el agente entrecruzante sililado, PADSi. De esta manera se decidió proseguir con el estudio del mismo en la celda de filtrado HPHT. Este ensayo fue realizado como servicio externo ya que no se dispone del equipamiento adecuado en el laboratorio.

El polímero PADSi en combinación con material particulado (MP), en este caso pequeñas escamas de pescado, fue evaluado para conocer su capacidad de sellado en condiciones de pozo. La prueba de rendimiento se realizó en una celda de filtrado HPHT, como se indica en la sección Experimental 5.2.3.4., a dos presiones diferentes.

En la primera prueba del Sistema PADSi junto con material particulado, se aplicaron 300 psi durante 15 min. Despues de abrir la válvula, se filtraron 45 ml durante los primeros 2 s. En la segunda prueba, se aplicaron 100 psi durante 15 min antes de abrir la válvula inferior, luego de lo cual se filtraron 50 ml en 3,38 s.

Las mismas pruebas se realizaron en presencia de lodo para adecuar las condiciones de pozo. Los resultados se muestran en la Tabla 4.12. Se observó fuga de lodo durante los primeros 2 s, y luego no se filtró líquido durante el resto de los 30 min. A partir de 500 psi de presión, el líquido recogido fue solo agua. Al abrir la celda, se observó material particulado en la malla junto con cristales de gel hidratado.

También se probó el rendimiento del material particulado (MP) en ausencia del copolímero PADSi. En este caso, pasó por la fisura de la ranura (slot), por lo que no cumplió con la condición de obturar. Se obtuvieron resultados similares con escamas de mayor tamaño (promedio entre 5 y 7 mm de diámetro).

Presión (psi)	Volumen colectado (ml)		
	PADSi (4 %) + MP (2 %)		MP (100 %)
	Test 1	Test 2	
100	-	15	79 (1'50'')
300	5	4	6
500	3	1	0
700	2	1	0
1000	1	0,5	0

Tabla 4.12. Volúmenes recogidos en prueba de rendimiento.

En las imágenes de la Figura 4.18 se observa el sistema PADSi al 4 %, con escamas (2 %) en la celda HPHT. también se puede ver como resulta la “torta” formada por el sistema de hidrogel con el lodo sobre el slot y lo que filtra hasta la malla.



Figura 4.18. Fotos antes y después del ensayo de obturación en celda HPHT. a) Sistema PADSi (4 %) + escamas (2%), b) adición de lodo, d) malla con hidrogel y lodo, c) soporte, slot y hidrogel con lodo.

Estos resultados muestran un buen comportamiento de sellado del sistema PADSi al 4 %, con 2 % de escamas de pescado de pequeño tamaño, filtrando solo entre 0,5 – 1 ml de fluido al aplicarle 1.000 psi al sistema.

4.4. Del laboratorio a planta industrial

A partir de los resultados prometedores del polímero PADSi sobre los ensayos de obturación en celda de filtrado HPHT, con la esperanza de obtener muy buenos resultados en campo, se decidió aplicar en un pozo piloto. Para ello, se debe disponer de una cantidad de polímero que no puede ser sintetizada a escala laboratorio ya que se necesitan entre 100 Kg a 2 t de polímero para ser aplicado por pozo en campo. De allí que se debió realizar el escalado en planta industrial.

Para llevar a escala industrial se deben tener en cuenta muchos aspectos y el proceso ocurre en varias etapas. Comenzando desde el laboratorio, como ya se describe en la sección Experimental para el polímero PADSi, se realizaron polimerizaciones en un volumen de 110 ml

de solvente en un reactor de plástico, como se observa en la Figura 4.19, para evitar que el entrecruzante sililado interaccione con el vidrio de los balones que se utilizan comúnmente.



Figura 4.19. Reactor para síntesis en escala laboratorio.

Como siguiente paso para el proceso de escalado, se procedió a la realización de una serie de polimerizaciones en una escala intermedia con un reactor de 35 l, como se observa en la Figura 4.20. El reactor presentaba una paleta agitadora, una serpentina interna, burbujeo de nitrógeno durante toda la reacción, y una boca inferior para la extracción del material resultante. Esta etapa se realizó en las instalaciones de YTEC.



Figura 4.20. Reactor para síntesis escala intermedia (YTEC)

Luego se procedió a la escala industrial, donde se utilizaron reactores con capacidades de 5.000 l, provistos de serpentina interna para enfriamiento, entrada de reactivo superior y salida por boca inferior. El medio de reacción fue de 4.000 l, de forma de obtener 400 kg aproximadamente de polímero por cada batch. El proceso de secado fue uno de los puntos a sortear durante el escalado, ya que en el laboratorio se realizaba en liofilizador. Asimismo, como la utilización de metanol como solvente de reacción resultaba dificultosa, se propuso cambiar una parte o la totalidad del solvente (metanol) por otro alcohol, como etanol o isopropanol, pero los resultados en laboratorio no fueron satisfactorios dado que el material no presentó la misma capacidad de hinchamiento. De esta manera se prosiguió con el escalado industrial tal como se realizaba en laboratorio inicialmente.

El proceso en escala industrial fue llevado a cabo y acondicionado por una empresa externa dada la instrumentación que dicho proceso requiere. En la Figura 4.21, se observa un reactor similar al utilizado para la síntesis escala industrial.



Figura 4.21. Reactor similar al utilizado en escala industrial (empresa externa).

Actualmente la síntesis del copolímero está alcanzando el volumen de muestra necesaria para poder ser aplicado un piloto, y se espera que próximamente sea utilizado en campo.

La síntesis del copolímero de acrilamida y el agente entrecruzante sililado (PADSi) que se realizó en escala industrial, así como los copolímeros de *N*-isopropilacrilamida, acrilamida y el agente entrecruzante sililado (NiDSi, NiADSi 1-4), dieron lugar a la producción de la patente

nacional N° INPI: 20180103859, titulada “HIDROGELES DERIVADOS DE ACRILAMIDA PARA EL CONTROL DE PÉRDIDAS DE CIRCULACION Y METODOS DE OBTENCION DE LOS MISMOS”, (autores: Joana Elisa Tasque, Pablo Alejandro Raffo, Isabel Natalia Vega, Norma D'Accorso, Darío Alberto Contrera). Asimismo, fue presentada en distintos países: Estados Unidos (P4578US00), Perú (P4578PE00), Colombia (P4578CO00), Ecuador (P4578EC00) y Brasil (P4578BR00).

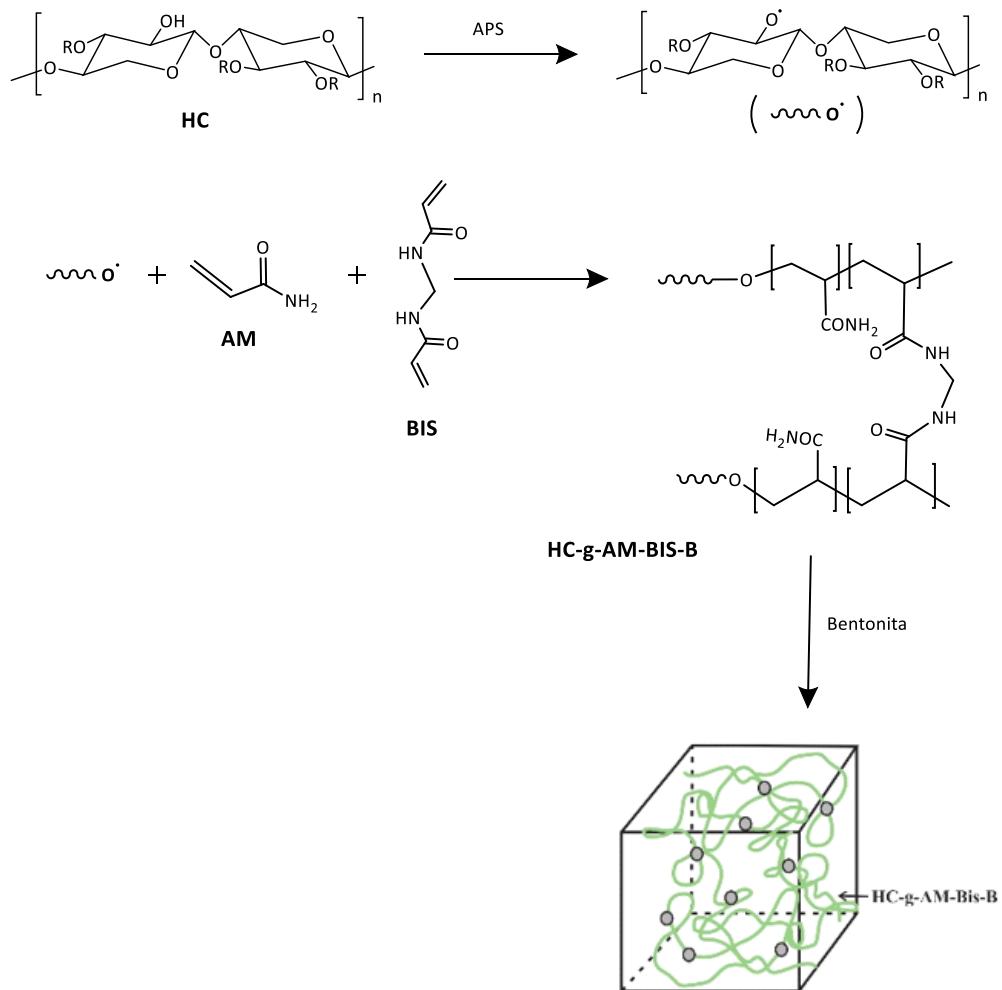
4.5. Síntesis y caracterización de hidrogeles combinando materiales de la biomasa

En los últimos años, los biopolímeros están ganando más atención por ser “amigables” con el medioambiente (“eco-friendly”). Se han utilizado polímeros naturales como celulosa, almidón, lignina como modificadores de los fluidos de perforación. Incluso se han evaluado biopolímeros como carboximetilcelulosa (CMC) y goma xántica, con bentonita como materiales LCM.^{11,23}

Residuos de hemicelulosas, provenientes de la separación de lignina y celulosa de las plantas, mediante el uso de una solución de hidróxido de sodio, a menudo se descarga en los ríos siendo un desecho orgánico. Por lo tanto, la solución residual de hemicelulosas debe eliminarse correctamente antes de descargarla, lo cual resulta costoso, lento y complicado, y además genera problemas al medioambiente ya que se lo suele tratar con ácidos. La utilización eficiente de estos residuos industriales mejoraría en gran medida la explotación de la biomasa y reducirá la descarga de las aguas residuales. A partir de ello, la reutilización de dichos bioresiduos industriales podrían ser una solución. Se pueden encontrar diversos trabajos que hacen uso de la hemicelulosa, como en la formación de geles, donde por ejemplo, se sintetizan redes interpenetradas de hemicelulosa con ácido acrílico, con incorporación de polivinil alcohol, bentonita, azobenceno, entre otros.³⁶⁻³⁹

Teniendo en cuenta la utilización de polímeros naturales en la industria petrolera, y los trabajos bibliográficos previos, se planteó la posibilidad de incorporar componentes de la biomasa renovables para la reducción de monómeros acrílicos. Actualmente, en nuestro laboratorio, el Lic. Carlos Rodriguez se encuentra trabajando en la obtención de los subproductos de la degradación de especies vegetales invasoras como la caña de Tacuara y a partir de ellos por modificaciones químicas darles un valor agregado. Por lo tanto, en colaboración, se planteó la utilización de la hemicelulosa, que es extraída en el proceso de separación de lignina y celulosa de dicho sistema. De allí, se llevó a cabo la formación de una red

de poliacrilamida entrecruzada con *N,N*-metilenbisacrilamida (BIS), en presencia de hemicelulosa (HC) y bentonita, como se observa en el Esquema 4.4. La bentonita es un componente que se suele encontrar en los lodos de perforación, y que podría actuar como puntos de interacción para la formación de la red tridimensional.



*Esquema 4.4. Representación de síntesis de *HC-g-Am-BIS-B* (HID2-5), a partir del crecimiento de cadenas de poliacrilamida entrecruzadas con BIS en el seno de las cadenas de hemicelulosa (HC) y en presencia de bentonita (B).*

En la Tabla 4.13 se detallan las proporciones porcentuales de los distintos componentes en base a la masa de acrilamida agregada para las distintas síntesis. Los materiales obtenidos fueron caracterizados por espectroscopía FTIR-ATR, análisis termogravimétricos, como así también se analizó su capacidad de hinchamiento en agua a temperatura ambiente y a 40 °C.

Hidrogel	Acrilamida	Bis	APS	Bentonita	HC	TEMED
	%	%	%	%	%	%
HID 1	100	5,01	1,66	23,42	0,00	8,60
HID 2	100	5,06	1,68	10,39	10,89	9,61
HID 3	100	52,71	1,67	10,62	10,66	8,85
HID 4	100	2,59	1,56	9,55	9,69	9,16
HID 5	100	1,35	1,71	10,16	10,82	10,03

Tabla 4.13. Cantidades (% m/m) empleadas para la síntesis de hidrogeles HID 1-5.

Los polímeros resultantes fueron analizados por FTIR-ATR, obteniendo el espectro que se observa en la Figura 4.22.

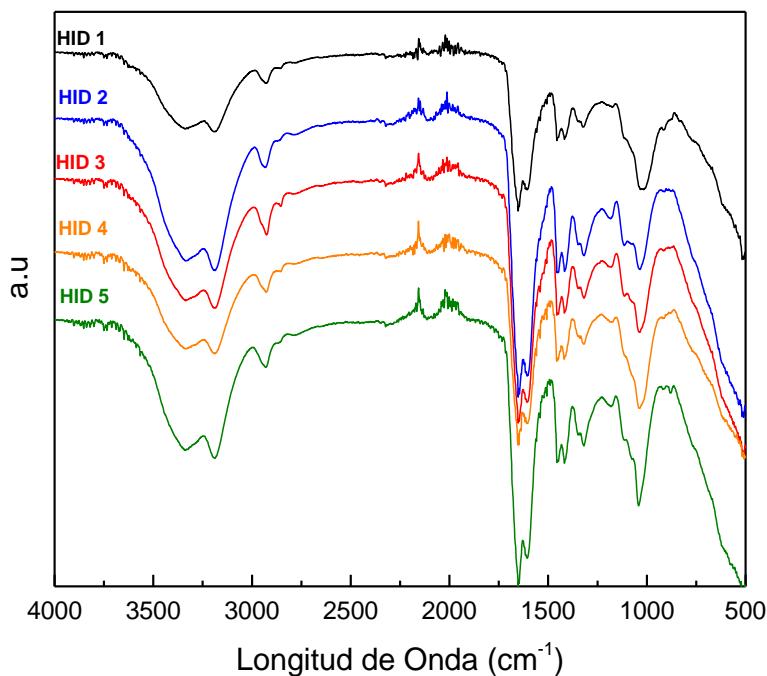


Figura 4.22. Espectros FTIR-ATR de HID 1-5.

Para todos los hidrogeles al tratarse de unidades de poliacrilamida entrecruzadas con BIS, se pueden observar las bandas a 3336 cm^{-1} y 3187 cm^{-1} que se atribuyen al estiramiento de N-H, mientras que las señales por debajo de ese valor corresponden al estiramiento C-H. Se detecta las señales asociadas con el estiramiento C=O del grupo amida a 1653 cm^{-1} , y la flexión de N-H a 1610 cm^{-1} aproximadamente. En la región de huellas dactilares (1500 cm^{-1} a 500 cm^{-1}), encontramos la banda de flexión de C-H a 1455 cm^{-1} , y a 1416 cm^{-1} el estiramiento C-N. Asimismo las unidades de hemicelulosa se observan por la presencia de la banda ancha a 1043 cm^{-1} .

aproximadamente, correspondiente al estiramiento C-O-C, solapada a la propia de la bentonita. La incorporación de bentonita, por su parte se observa con la presencia de una señal pequeña a 517 cm^{-1} , provenientes de las flexiones Si-O-Si, como así también la desaparición de la banda a 3600 cm^{-1} , correspondiente a las vibraciones de Al-O-H, debido a la interacción de dichos grupos con sistema polimérico.

De la misma forma, los hidrogeles fueron estudiados por análisis termogravimétrico (TGA), obteniendo los termogramas que se muestran en la Figura 4.23.

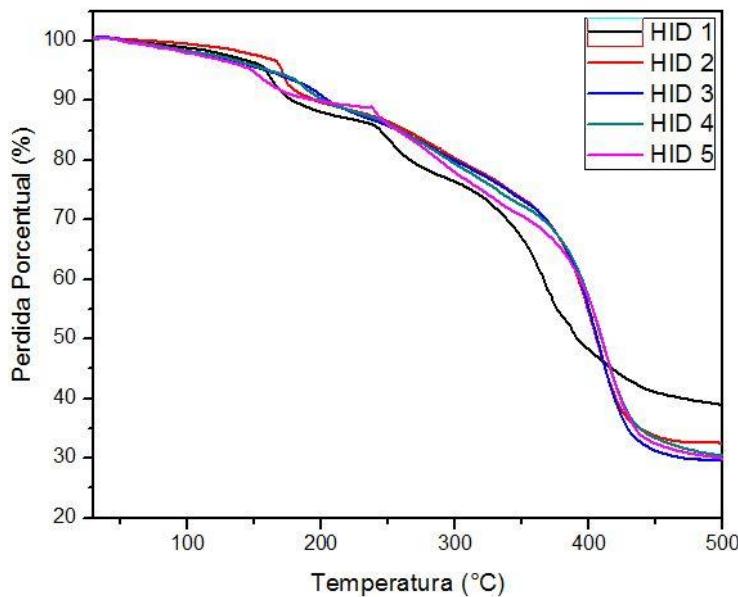


Figura 4.23 Termogramas de hidrogeles HID 1-5.

Pérdidas		HID 1	HID 2	HID 3	HID 4	HID 5
1	Temp. Media (°C)	76	-	-	97	83
	Pérdida masa (%)	2,0	-	-	3,9	3,6
2	Temp. Media (°C)	166	173	192	188	159
	Pérdida masa (%)	11,7	9,9	16,9	8,9	7,8
3	Temp. Media (°C)	258	-	-	-	240
	Pérdida masa (%)	10,3	-	-	-	12,3
4	Temp. Media (°C)	370	405	406	405	405
	Pérdida masa (%)	37,2	56,2	53,8	57,0	46,8

Tabla 4.14. Temperatura y Pérdidas de masa porcentual correspondiente a TGA de H 1-5.

En el ensayo termogravimétrico de la Figura 4.23, y los datos resumidos de la Tabla 4.14, podemos ver que la proporción del entrecruzante BIS afecta las temperaturas en las que ocurren

las pérdidas, siendo el hidrogel HID 3, que contiene mayor proporción de entrecruzante, el que presenta mayor resistencia térmica. El producto sin hemicelulosa (HID 1) es el que presenta menor resistencia térmica, observando una baja estabilidad tanto en la segunda como en la última caída.

También se analizó la capacidad de hinchamiento de los hidrogeles a través del tiempo a temperatura ambiente y a 40 °C. Como se observa en la Figura 4.24 y 4.25, los hidrogeles HID 2 y HID 3 son los que menor hidratación presentaron. La poca hidratación de HID 3, puede deberse al alto entrecruzamiento debido al incremento del entrecruzante BIS. La disminución de dicho monómero bidentado incrementó la hidratación del sistema. Cabe mencionar que a mayor temperatura la incorporación de agua en el sistema fue mayor para todos los hidrogeles. En la Tabla 4.15 se detalla la relación de masas entre el material seco, y la masa alcanzada luego de hidratarse durante 6 días. Cabe mencionar que el máximo de hidratación se observó a los 5 días, manteniéndose estable por 48 h más donde se dio por finalizado el ensayo de hidratación.

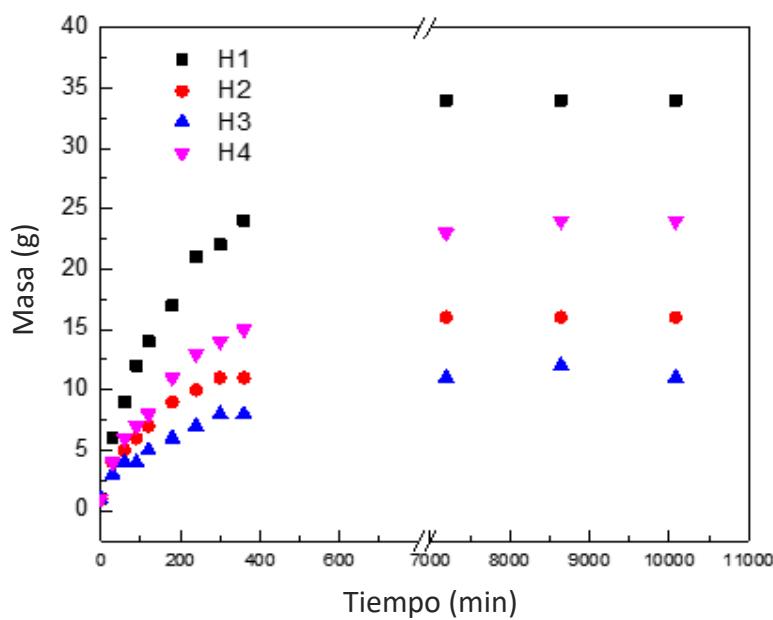


Figura 4.24. Hinchamiento en función del tiempo de HID 1-4 a temperatura ambiente

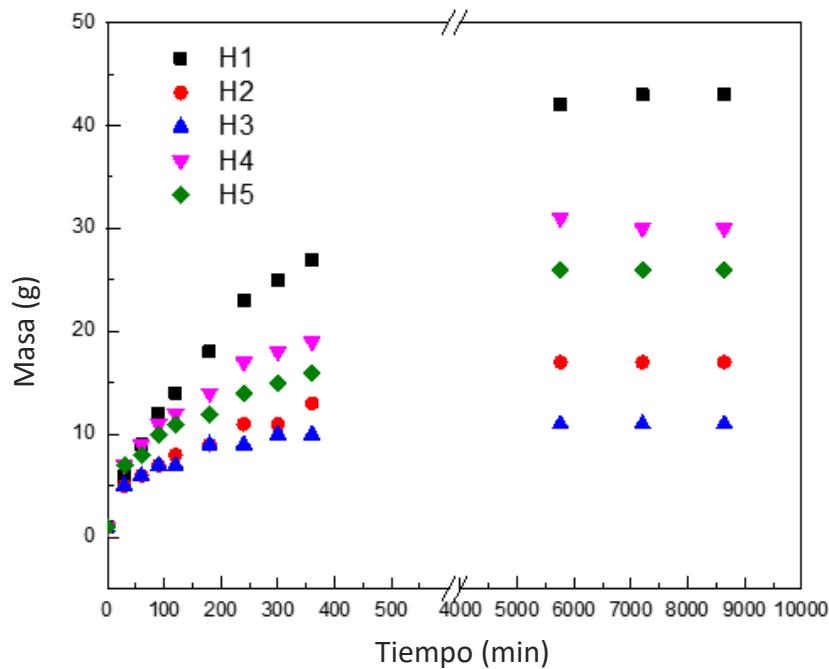


Figura 4.25. Hinchamiento en función del tiempo de HID 1-5 a 40 °C.

Muestra	m_f/m_o	
	T amb.	40 °C
HID 1	34	43
HID 2	16	17
HID 3	11	11
HID 4	24	30
HID 5	22	26

Tabla 4.15. Relación de masa a los 7 d de hidratación (m_f) y antes de hidratarse (m_o) a temperatura ambiente (T amb.) y a 40 °C, para las muestras HID 1-5.

En las Figuras 4.26, podemos observar a los hidrogeles hinchados luego de 7 d de hidratación.



Figura 4.26. Imágenes de hidrogeles HID 1-5 hidratados a temperatura ambiente (superior) y a 40 °C (inferior).

4.5.1. Conclusiones de hidrogeles combinando materiales de la biomasa

A partir de las técnicas estudiadas, podemos ver que se ha logrado la incorporación de un polímero de la biomasa que suele ser un descarte en las industrias, hemicelulosa, a la red de poliacrilamida, como así también la formación de interacciones con bentonita. La red lograda resultó ser cerrada lo que impidió la adsorción de grandes cantidades de agua. La capacidad de hidratación fue mejorada con la disminución del entrecruzante BIS, siendo la máxima hidratación de 22 veces su peso para HID 5, y 34 para HID 1 (sin HC). El hinchamiento fue mayor al aumentar la temperatura de almacenamiento a 40 °C, siendo de 26 y 43 veces su peso para HID 5 y HID 1 respectivamente. Dado que la capacidad de obturación no resultó adecuada para los hidrogeles obtenidos, podrían ser útiles para otros tipos de aplicaciones para la industria del petróleo como fluidos de fractura, etc.

4.6. Conclusiones generales

Se obtuvo con éxito una familia de copolímeros de AM-NIPA-DVTMDSi, con diferentes relaciones AM: NIPA, de 100: 0 a 0: 100. Cuando el contenido de AM es menor a una relación NIPA:AM 20:80 son solubles, pero al aumentar el contenido de AM se obtienen geles. Aquellos con un mayor contenido de NIPA (60 % en adelante) también son termo-sensibles, mostrando una LCST sintonizable, que depende de la proporción de monómeros: para mayores contenidos de NIPA, se obtiene una LCST más baja. Si se combinan reticulantes físicos con los polímeros

solubles en agua, se obtienen sistemas termorresponsivos, que muestran una modificación de la estructura del gel en el caso de Ludox, o una transición de solución / gel en el caso de Bórax o Cr (III). Esta transición podría ser beneficiosa para eliminar el gel en caso de que su presencia ya no sea necesaria, o para activar su gelificación, así como un cambio de estructura, cambiando solo la temperatura a la cual es sometido. Además, se comprobó que el PADSi se disuelve en soluciones de HCl diluido, que pueden utilizarse como mecanismo de eliminación.

Algunos de estos materiales fueron evaluados como agentes de sellado, mostrando buenos resultados y sus efectos se potencian utilizando material particulado. Como estos son requisitos previos para una aplicación como materiales de control de pérdida de fluidos (LCM), estos resultados hacen que los sistemas obtenidos sean buenos candidatos para este tipo de aplicaciones de perforación. En función de los resultados de laboratorio, particularmente del copolímero acrilamida con agente sililado (PADSi), se realizó el escalado del material, y se planificó su aplicación en pozo piloto una vez alcanzadas las 2 ton requeridas para su utilización en campo.

La síntesis de copolímeros de acrilamida y *N*-isopropilacrilamida con el agente entrecruzante sililado (PADSi, NiDSi, y NIADSi 1-4), dieron lugar a la presentación de la patente titulada “HIDROGELES DERIVADOS DE ACRILAMIDA PARA EL CONTROL DE PÉRDIDAS DE CIRCULACION Y METODOS DE OBTENCION DE LOS MISMOS”, (autores: Joana Elisa Tasque, Pablo Alejandro Raffo, Isabel Natalia Vega, Norma D'Accorso, Darío Alberto Contrera)”, y su presentación en otros países: Estados Unidos (P4578US00), Perú (P4578PE00), Colombia (P4578CO00), Ecuador (P4578EC00) y Brasil (P4578BR00).

Por otro lado, a partir de las técnicas estudiadas, podemos ver que se ha logrado la incorporación de un polímero de la biomasa que suele ser un descarte en las industrias, hemicelulosa (HC), a la red de poliacrilamida, como así también la formación de interacciones con bentonita. La capacidad de hidratación aumentó con la disminución del entrecruzante BIS, siendo la máxima hidratación de 22 veces su peso para HID 5, y 34 para HID 1 (sin HC). Dicha reducción de la hidratación en presencia de hemicelulosa denota su incorporación dentro de la red, resultando en una red más cerrada. El hinchamiento fue mayor al aumentar la temperatura de almacenamiento a 40 °C, siendo de 26 y 43 veces su peso para HID 5 y HID 1 respectivamente. Para mejorar la capacidad de hinchamiento se debería reducir aún más la proporción de BIS utilizada para ser reemplazado por HC. La capacidad de obturación no resultó adecuada para los hidrogeles obtenidos, pero podrían ser útiles para otros tipos de aplicaciones para la industria del petróleo como fluidos de fractura.

4.7. Bibliografía

- (1) IUPAC. *Compendium Of Chemical Terminology*, Second.; McNaught, A. D., Wilkinson, A., Eds.; Blackwell Scientific Publications: Oxford, 2012. <https://doi.org/https://doi.org/10.1351/goldbook>.
- (2) Laftah, W. A.; Hashim, S.; Ibrahim, A. N. Polymer Hydrogels: A Review. *Polym. - Plast. Technol. Eng.* **2011**, *50* (14), 1475–1486. <https://doi.org/10.1080/03602559.2011.593082>.
- (3) Ma, S.; Yu, B.; Pei, X.; Zhou, F. Structural Hydrogels. *Polymer*. **2016**, *98*, 516–535. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.06.053>.
- (4) Schaefer, R.; Hitz, H. EP 2 523982 B1, 2015.
- (5) Huo, P. P.; Zhou, S. Q.; Liau, C. J. Y.; Norrby, S. US 6066172, 2000.
- (6) Guilherme, M. R.; Aouada, F. A.; Fajardo, A. R.; Martins, A. F.; Paulino, A. T.; Davi, M. F. T.; Rubira, A. F.; Muniz, E. C. Superabsorbent Hydrogels Based on Polysaccharides for Application in Agriculture as Soil Conditioner and Nutrient Carrier: A Review. *Eur. Polym. J.* **2015**, *72*, 365–385. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.04.017>.
- (7) Kazanskii, K. S.; Dubrovskii, S. A. Chemistry and Physics of “Agricultural” Hydrogels. *Adv. Polym. Sci.* **1992**, *104*, 97–133. https://doi.org/10.1007/3-540-55109-3_3.
- (8) Aswathy, S. H.; Narendrakumar, U.; Manjubala, I. Commercial Hydrogels for Biomedical Applications. *Helion* **2020**, *6* (4), e03719. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03719>.
- (9) Ullah, F.; Bisyrul, M.; Javed, F.; Akil, H. Classification , Processing and Application of Hydrogels : A Review. *Mater. Sci. Eng. C* **2015**, *57*, 414–433. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.07.053>.
- (10) Haggerty, L.; Sugarman, J. H.; Prud'homme, R. K. Diffusion of Polymers through Polyacrylamide Gels. *Polymer (Guildf)*. **1988**, *29* (6), 1058–1063. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(88\)90015-8](https://doi.org/10.1016/0032-3861(88)90015-8).
- (11) Hamza, A.; Shamlooh, M.; Hussein, I. A.; Nasser, M.; Salehi, S. Polymeric Formulations Used for Loss Circulation Materials and Wellbore Strengthening Applications in Oil and Gas Wells: A Review. *J. Pet. Sci. Eng.* **2019**, *180*, 197–214. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.05.022>.
- (12) Freire Soares, A. S.; Costa Marques, M. R.; Calçada, L. A.; Borges Filho, M. N.; Lúcia de Oliveira Petkowicz, C. Interaction of Blockers on Drilling Fluids Rheology and Its Effects on Sealing of Fractures and Prevention of Filtrate Invasion. *J. Pet. Sci. Eng.* **2018**, *171*, 260–270. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.07.053>.
- (13) Miller, M. L. US 2015/0027710 A1, 2015.
- (14) Singh, D.; Chopade, P. WO 2016/171683 A1, 2016.
- (15) Agwu, O. E.; Akpabio, J. U. Using Agro-Waste Materials as Possible Filter Loss Control Agents in Drilling Muds: A Review. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. Elsevier B.V. April 1, 2018, pp 185–198. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.01.009>.
- (16) Alsaba, M.; Nygaard, R.; Hareland, G.; State, O. Review of Lost Circulation Materials and Treatments with an Updated Classification. In *AADE Fluids Technical Conference and*

- Exhibition*; 2014; pp 1–9.
- (17) Alsabagh, A. M.; Abdou, M. I.; Ahmed, H. E.; Khalil, A. A.; Aboulrous, A. A. Evaluation of Some Natural Water-Insoluble Cellulosic Material as Lost Circulation Control Additives in Water-Based Drilling Fluid. *Egypt. J. Pet.* **2015**, 24 (4), 461–468. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.06.004>.
- (18) Nasiri, A.; Ghaffarkhah, A.; Keshavarz Moraveji, M.; Gharbanian, A.; Valizadeh, M. Experimental and Field Test Analysis of Different Loss Control Materials for Combating Lost Circulation in Bentonite Mud. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* **2017**, 44, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2017.04.004>.
- (19) Magzoub, M. I.; Salehi, S.; Hussein, I. A.; Nasser, M. S. Loss Circulation in Drilling and Well Construction : The Significance of Applications of Crosslinked Polymers in Wellbore Strengthening : A Review. *J. Pet. Sci. Eng.* **2020**, 185, 106653. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106653>.
- (20) Robb, I. D.; Rajesh, K. S.; Sarkar, D.; Todd, B. L.; Griffin, J. M. US 7306040 B1, 2007.
- (21) Baselga, J.; Hernandez-Fuentes, I.; Masegosa, R. M.; Llorente, M. A. Effect of Crosslinker on Swelling and Thermodynamic Properties of Polyacrylamide Gels. *Polym. J.* **1989**, 21 (6), 467–474.
- (22) Jain, R.; Paswan, B. K.; Mahto, T. K.; Mahto, V. Study the Effect of Synthesized Graft Copolymer on the Inhibitive Water Based Drilling Fluid System. *Egypt. J. Pet.* **2017**, 26 (4), 875–883. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.03.016>.
- (23) Alsabagh, A. M.; Abdou, M. I.; Khalil, A. A.; Ahmed, H. E.; Aboulrous, A. A. Investigation of Some Locally Water-Soluble Natural Polymers as Circulation Loss Control Agents during Oil Fields Drilling. *Egypt. J. Pet.* **2014**, 23 (1), 27–34. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2014.02.005>.
- (24) Brinker, C. J.; Scherer, G. W. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol Gel Processing*, United Kin.; Academic Press Limited: London, 1990.
- (25) Cheusciel, J. J.; Lesnial, E. Modification of Thermoplastics with Reactive Silanes and Siloxanes. In *Thermoplastic Elastomers*; El-Sonbati, A., Ed.; InTech, 2012; pp 155–192.
- (26) Alam, A.; Takafuji, M.; Ihara, H. Thermosensitive Hybrid Hydrogels with Silica Nanoparticle-Cross-Linked Polymer Networks. *J. Colloid Interface Sci.* **2013**, 405, 109–117. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.04.054>.
- (27) Shi, X.; Xu, S.; Lin, J.; Feng, S.; Wang, J. Synthesis of SiO₂ -Polyacrylic Acid Hybrid Hydrogel with High Mechanical Properties and Salt Tolerance Using Sodium Silicate Precursor through Sol – Gel Process. *Mater. Lett.* **2009**, 63 (5), 527–529. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.11.029>.
- (28) Haraguchi, K.; Li, H. J.; Xu, Y.; Li, G. Copolymer Nanocomposite Hydrogels: Unique Tensile Mechanical Properties and Network Structures. *Polymer.* **2016**, 96, 94–103. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.04.039>.
- (29) Sydansk, R. A Newly Developed Chromium (III) Gel Technology- SPE-19308-PA. *SPE Reserv. Eng.* **1990**, 346–352.
- (30) de Andrade, A. R.; Borges, R. A.; Guilherme, H. C. M.; Pinto, J. C.; Nele, M. A New Loss Circulation Control Strategy Combining a Cross-Linkable Polymer and Magnetic Fluid. *J. Pet. Sci. Eng.* **2019**, 180, 958–966. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.05.076>.

- (31) Hoffman, A. S.; Stayton, P. S.; Bulmus, V.; Chen, G.; Chen, J.; Cheung, C.; Chilkoti, A.; Ding, Z.; Dong, L.; Fong, R.; Lackey, C. A.; Long, C. J.; Miura, M.; Morris, J. E.; Murthy, N.; Nabeshima, Y.; Park, T. G.; Press, O. W.; Shimoboji, T.; Shoemaker, S.; Yang, H. J.; Monji, N.; Nowinski, R. C.; Cole, C. A.; Priest, J. H.; Harris, J. M.; Nakamae, K.; Nishino, T.; Miyata, T. Really Smart Bioconjugates of Smart Polymers and Receptor Proteins. In *Founder's Award, Sixth World Biomaterials Congress 2000*; 2000; pp 577–586.
- (32) Zarzyka, I.; Di Lorenzo, M. L.; Pyda, M. Phase Diagrams of Smart Copolymers Poly(N-Isopropylacrylamide) and Poly(Sodium Acrylate). *Sci. World J.* **2014**, 2014. <https://doi.org/10.1155/2014/516076>.
- (33) Tanaka, F.; Koga, T.; Kojima, H.; Winnik, F. M. Temperature- and Tension-Induced Coil Globule Transition of Poly(N-Isopropylacrylamide) Chains in Water and Mixed Solvent of Water/Methanol. *Macromolecules* **2009**, 42 (4), 1321–1330. <https://doi.org/10.1021/ma801982e>.
- (34) Lue, S. J.; Chen, C.-H.; Shih, C.-M. Tuning of Lower Critical Solution Temperature (LCST) of Poly(N-Isopropylacrylamide-Co-Acrylic Acid) Hydrogels. *J. Macromol. Sci. Part B* **2011**, 50 (3), 563–579. <https://doi.org/10.1080/00222341003784550>.
- (35) Sydansk, R. D. A New Conformance-Improvement-Treatment Chromium(III) Gel Technology -SPE/DOE 17329. *SPE/DOE Enhanc. Oil Recover. Symp.* **1988**, 99–114.
- (36) Liu, X.; Luan, S.; Li, W. Utilization of Waste Hemicelluloses Lye for Superabsorbent Hydrogel Synthesis. *Int. J. Biol. Macromol.* **2019**, 132, 954–962. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.04.041>.
- (37) Peng, F.; Guan, Y.; Zhang, B.; Bian, J.; Ren, J.; Yao, C.; Sun, R. Synthesis and Properties of Hemicelluloses-Based Semi-IPN Hydrogels. *Int. J. Biol. Macromol.* **2014**, 65, 564–572. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.02.003>.
- (38) Guan, Y.; Bian, J.; Peng, F.; Zhang, X.; Sun, R. High Strength of Hemicelluloses Based Hydrogels by Freeze / Thaw Technique. *Carbohydr. Polym.* **2014**, 101, 272–280. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.08.085>.
- (39) Cao, X.; Peng, X.; Zhong, L.; Sun, R. Multiresponsive Hydrogels Based on Xylan-Type Hemicelluloses and Photoisomerized Azobenzene Copolymer as Drug Delivery Carrier. *J. Agric. Food Chem.* **2014**, 62, 10000–10007. <https://doi.org/10.1021/jf504040s>.

CAPÍTULO V

*Técnicas Experimentales, Instrumentos y
Métodos Generales*

CAPITULO V: Técnicas Experimentales,

Instrumentos y Métodos Generales

5.1. Métodos generales de caracterización

5.1.1. Espectroscopia infrarroja (FT-IR)

Los espectros infrarrojos del polímero detallado en el Capítulo 2 se registraron con el espectrómetro FT-IR, Nicolet 550. Las muestras se midieron en modo de transmisión, en el rango de frecuencia de 400-4000 cm⁻¹, utilizando 0,2 g de muestra de polvo con 0,2 g de KBr.

Los polímeros que podemos encontrar en el Capítulo 3 y 4, fueron caracterizados por espectroscopia infrarroja (FTIR) en un equipo Nicolet IS50, en el modo de reflectancia total atenuada (ATR) con cristal de diamante, tomando 16 barridos por espectro y una resolución de 4 cm⁻¹. Todas las muestras se midieron en un rango de frecuencia de 500 a 4000 cm⁻¹.

5.1.2. Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) protónico (RMN-¹H) y de carbono 13 (RMN- ¹³C), se realizaron en espectrómetro Bruker Avance Neo 500, o Bruker Fourier 300, o bien Bruker AC 200. Los solventes deuterados utilizados fueron: agua (D₂O), acetona (C₃OD₆), cloroformo (CDCl₃) y dimetilsulfóxido (DMSO-d₆) según la muestra y se indica en cada caso particular.

5.1.3. Análisis Termogravimétricos (TGA)

Todos los análisis termogravimétricos (TGA) se realizaron en un equipo Shimadzu TGA-51. Específicamente para las muestras correspondientes al Capítulo 2, la velocidad de flujo de nitrógeno fue de 40 ml/ min, y el rango de temperatura fue de 25 a 500 ° C, bajo una velocidad de calentamiento de 5 °C/ min sobre una muestra de 2.0- 5.0 mg. En el caso del Capítulo 4, las muestras eran de aproximadamente de 1,5 - 5,0 mg, se analizaron en un rango de temperatura de 25 a 700 ° C, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/ min, y a velocidad de flujo de nitrógeno de 20- 30 ml/min.

5.1.4. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Las mediciones de calorimetría diferencial de barrido (DSC) se realizaron en un equipo TA serie Q20 V24. Se utilizaron 2 - 5 mg de muestra en celdas de aluminio selladas. Se trabajó bajo atmósfera de N₂. El equipo fue calibrado con estándar de indio. La rampa de calentamiento usada fue 5 o 10 °C/min, el calentamiento se llevó a cabo a partir de los 20 °C hasta aproximadamente 20 °C por debajo de la temperatura de descomposición de la muestra correspondiente. En todos los casos, se realizó previamente un ciclo de barrido para borrar la historia térmica del material.

5.2. Métodos particulares de caracterización

5.2.1. Análisis de materiales poliméricos como agentes de sostén

5.2.1.1. Resistencia a ácido y solventes orgánicos

La resistencia a ácido se analizó colocando 0,2 g de la muestra y 2 ml de ácido clorhídrico concentrado (37% Sigma Aldrich HCl) en un vial. La mezcla fue sonicada durante 15 min y se filtró en embudo con filtro de vidrio fritado. El sólido se lavó sucesivamente con agua sobre el embudo, hasta pH neutro. Luego se secó en estufa de vacío hasta peso constante. Se calculó el porcentaje de pérdida de masa luego del tratamiento.

De la misma manera se tomó 0,2 g de polímero y se agregaron 2 ml de solvente. Luego de 15 min de sonicado, se filtró en embudo con filtro de vidrio fritado. A continuación, se colocó en estufa de vacío hasta peso constante y se calculó el porcentaje de pérdida de masa. Los solventes orgánicos empleados fueron tolueno, octano, tetrahidrofurano, acetona y cloruro de metileno.

5.2.1.2. Densidad

Para determinar la densidad aparente, que incluye el espacio de poros inaccesible para el fluido, se utilizó un picnómetro de 25 ml, y octano, como fluido a temperatura ambiente.

En primera instancia se determinó la densidad del fluido, ρ_f , por diferencia de masa del picnómetro vacío (m_f) y con el fluido (m_{f+1}). A continuación, el mismo picnómetro vacío se agregó una masa de polímero, m_p , y se completó con octano. Dicho sistema se pesó y utilizando la Ecuación 5.1, se calculó la densidad aparente, ρ_p , expresada en gramos por centímetro cúbico

$$\rho_p = \frac{m_p \rho_1}{m_{f+l} + m_p - m_{f+l+p}} \quad Ec. 5.1$$

donde m_p es la masa del polímero expresada en gramos; m_{f+l} es la masa del picnómetro y el líquido a temperatura ambiente, expresada en gramos; m_{f+l+p} es la masa del picnómetro con el octano y el polímero a temperatura ambiente, expresado en gramos; ρ_1 es la densidad del octano, expresada en gramos por centímetros cúbicos, calculada a partir de la Ecuación 5.2.

$$\rho_1 = \frac{m_{f+l} - m_f}{V_m} \quad Ec. 5.2$$

donde m_f es la masa del líquido a temperatura ambiente, expresada en gramos; y V_m es el volumen del picnómetro, expresada en centímetros cúbicos.

5.2.1.3. Resistencia mecánica

Se realizaron ensayos de resistencia mecánica conocidos como Crush test. El mismo consiste en colocar la muestra en un pistón al cual se le aplica determinada presión. Luego se retira el material, se lo hace pasar por tamiz y se pesan los residuos finos resultantes.

Para analizar la resistencia mecánica de los agentes de sostén sintetizados, se tamizó la muestra en dos conjuntos, (A) correspondiente a # 30-60 y (B) a # 16-30. Se agregaron 0,2 g de cada muestra (A o B) a una celda de prueba, y el pistón se insertó sin aplicar una fuerza adicional. Luego se colocó el sistema en la prensa y se aplicó una resistencia de 20.000 psi (1 tonelada) aproximadamente. Un min después, la celda se retiró de la prensa y se pasó la muestra al set de tamices utilizados anteriormente. La masa de material que pasa a través de los tamices representa el residuo fino de la prueba de mecánica. En la Figura 5.1 se presenta el esquema de pistón utilizado para el análisis.

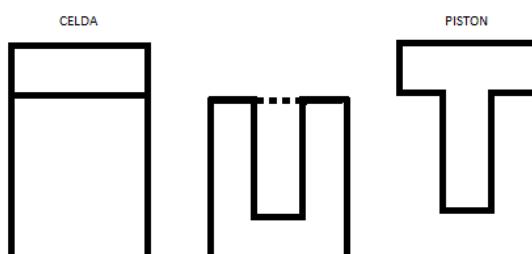


Figura 5.1. Esquema del pistón utilizado para realizar el ensayo de resistencia mecánica.

5.2.1.4. Conductividad de fractura

El ensayo de conductividad se realizó de acuerdo con la Norma ISO 13503-5. Se coloca entre dos obleas de arenas de Ohio, una cantidad de agentes de sostén (proppants) tal que el ancho alcanzado sea de 0,25 pulgadas aproximadamente. En la Figura 5.2, se puede observar que sobre la sección de areniscas se aplicó un sellador de color rojo para evitar fugas del fluido por fuera del agente de sostén.



Figura 5.2. Pack de proppant antes del ensayo de Conductividad (Ensayo y foto realizados en YTEC)

En este procedimiento, se aplica una fuerza de confinamiento al pack de agente de sostén en una unidad de prueba, durante 50 ± 2 h hasta que alcanza una condición semi-estable. Se hace fluir solución salina de KCl al 2% a través del pack del material a diferentes velocidades de flujo (2, 3, 4, 3,5 y 2,5 ml/min). Luego con las medidas del ancho del pack, la presión diferencial, la temperatura y el flujo a los diferentes niveles de estrés (confinamiento a 2k, 4k, 6k, 8k, 10k y 12k psi) se calculan la permeabilidad y la conductividad de los agentes de sostén.

La conductividad se midió con un instrumento PropTester PS-50. Durante todo el proceso, la temperatura fue de 66 °C. Los agentes de sostén fueron observados por la cámara Lens Leica S6D® / Leica DMC 2900®, antes y después de realizar la prueba de conductividad. Asimismo, se realizó un análisis granulométrico de la muestra en ambas condiciones para identificar alteraciones en el tamaño de partícula. Este análisis se realizó en un equipo Retsch Camsizer en las instalaciones de YTEC.

5.2.2. Análisis de materiales poliméricos para inyección de polímero en condiciones hostiles

5.2.2.1. Preparación de soluciones

Para evaluar las propiedades de los materiales para uso en recuperación mejorada de petróleo, los polímeros fueron dispersos en agua bidestilada como así también en soluciones salinas sintéticas simulando las posibles condiciones del pozo, y las condiciones hostiles. En la Tabla 5.1 se detallan las sales que componen cada salmuera.

Para realizar dichas soluciones, se colocó el agua o solución salina en un recipiente, y mediante agitación mecánica o magnética, se llevó a velocidad tal que el vórtice formado alcanzó el 75 % de la solución. La masa del polímero sólido, necesaria para la concentración final deseada, fue dispersada de forma de lluvia, uniformemente, justo debajo de la curva superior o el hombro del vórtice. Se mantuvo la agitación toda la noche para asegurar la correcta hidratación del polímero. (Norma API RP63)

Sales inorgánicas	Concentración (ppm)						
	HSW	LSW	LV	SS1	SS2	SS3	SS4
NaCl	67.264	10.607	42.160	70.000	140.000	13.400	75.090
Na ₂ SO ₄	1.283	9	404	0	0	0	0
CaCl ₂ 2H ₂ O	7.193	3.231	9.413	0	0	0	0
MgCl ₂ 6H ₂ O	1.765	184	300	0	0	0	0
BaCl ₂ 2H ₂ O	5	0	0	0	0	0	0
SrCl ₂ 6H ₂ O	189	0	170	0	0	0	0
NaHCO ₃	180	262	183	0	0	0	0
TDS (ppm)	75.000	13.400	50.093	70.000	140.000	13.400	75.086
R+	0,077	0,175	0,137	0	0	0	0

Tabla 5.1. Contenido de sales presentes en cada salmuera utilizada.

5.2.2.2. Ensayos reológicos

Las soluciones poliméricas se analizaron en reómetro Anton Paar MCR302. Se estudió la viscosidad (η , cP) de la solución en función de la velocidad de corte (shear rate, s^{-1}) a temperatura ambiente ($25^\circ C$), como así también la variación de la viscosidad en función de la temperatura ($20^\circ C$ a $80^\circ C$) a una determinada velocidad de corte ($7,3 s^{-1}$). Se utilizó una tapa para la geometría utilizada para reducir las pérdidas de evaporación del solvente.

La geometría utilizada fue de cilindros concéntricos (CC) o doble gap (DG), dependiendo de la cantidad de muestra que se disponía y las características de la misma.

5.2.2.3. Estabilidad anaeróbica

Se estudió la estabilidad térmica del polímero en condiciones anaeróbicas. Las soluciones poliméricas se filtraron en filtros de 5 µm, luego se colocaron dentro de caja anaeróbica, y se dejaron en agitación durante toda la noche. Luego, trabajando aún dentro de la caja anaeróbica, las soluciones poliméricas se transfirieron a cilindros de acero inoxidables con válvulas en sus extremos, previamente pasivadas, y se cerraron. A continuación, se extrajo de la caja anaeróbica, y se llevó a estufa, a determinada temperatura, para dar comienzo al ensayo de estabilidad.

Cada 7 o 15 días se quitó los cilindros de estufa, y se extrajo una porción de muestra para ser analizada en reómetro. Todo proceso se realizó dentro de caja anaeróbica para mantener las condiciones anóxicas. Posteriormente, se volvió a colocar El cilindro cerrado en estufa para continuar el ensayo. Se decidió finalizar el ensayo cuando la solución polimérica perdió completamente su viscosidad, es decir se redujo a la de del agua.

5.2.3. Análisis de hidrogeles como control de pérdidas de circulación

5.2.3.1. Determinación de monómero libre y grado de reticulación

A partir de la relación de áreas entre las señales de vinílicas de las unidades monoméricas libres y las propias de las unidades polimerizadas, se puede calcular el porcentaje de monómero libre en la muestra, de acuerdo con la Ecuación 5.4.

$$Mt \text{ residual \%} = \frac{\int 6.2 \text{ ppm}}{\int 1.6 \text{ ppm}} \times 100 \quad Ec. 5.4$$

Además, a partir de la comparación entre las áreas de señales de los protones metilénicos de la cadena carbonada (a 1,6 ppm) y las correspondientes al reticulante sililado polimerizado (0,07 y 0,16 ppm), permite calcular el grado de reticulación (GR) sobre el polímero (Ecuación 5.5).

$$GR (\%) = \frac{\frac{(\int 0.07 \text{ ppm} + \int 0.16 \text{ ppm})}{12}}{\frac{\int 1.6 \text{ ppm}}{2}} \times 100 \quad Ec. 5.5$$

5.2.3.2. Determinación de temperatura crítica

Se realizaron pruebas cualitativas para saber si los productos sintetizados tenían la capacidad de formar gel y cómo se comportaban con la temperatura. Para ello, se realizaron soluciones acuosas de los polímeros, y también se adicionaron reticulantes físicos, como Ludox, acetato de cromo (III), y borax. Estas mezclas se colocaron en un vial en un baño de agua y se calentaron grado a grado. Cuando se observaron apariciones de turbidez, se determinó la temperatura crítica.

5.2.3.3. Comportamiento químico frente a medio ácido

Para evaluar la resistencia a medios ácidos de algunos de los hidrogeles desarrollados, se realizaron pruebas cualitativas. Primero, las muestras sólidas de los polímeros se hidrataron completamente en agua destilada. El hidrogel hinchado obtenido se transfirió a otro recipiente y se puso en contacto directo con soluciones de HCl al 3,7 % m/v y de 0,74 % m/v, y se registró el comportamiento del polímero en estas condiciones. Las soluciones de HCl al 3,7 % m/v y al 0,74 % m/v se prepararon diluyendo HCl (c), 1: 10 y 1: 50 veces, respectivamente.

5.2.3.4. Ensayo de rendimiento como material obturante

Para realizar las pruebas se utilizó un disco con una ranura de 6 mm en la celda de filtrado (Figura 5.3). El sistema a evaluar se cargó en la celda y se aplicó presión durante un tiempo determinado. Luego, se abrió la válvula inferior de la celda y se registró el volumen de líquido filtrado. Finalmente, se cargaron 350 ml de lodo de perforación y se registraron los volúmenes filtrados durante 30 min para diferentes presiones aplicadas. El copolímero PADSi se evaluó acompañado de material obturante como potenciador de sellado.



Figura 5.3. Imagen del disco con ranura de 6 mm utilizado en la celda de filtrado.

También se realizaron pruebas de laboratorio para determinar la capacidad de sellado en una columna de vidrio rellena de arena. En el caso del NiADSi-2 (PNIPA-AM-Si, 60:40) con bórax, las pruebas fueron realizadas a temperaturas controladas y por encima de la temperatura ambiente, dado que las mezclas de bórax forman gel por encima de la temperatura crítica (LCST). Por tanto, se utilizó una columna encamisada, consiguiendo la termostatización del sistema mediante la recirculación de agua caliente a través de ella mediante una bomba. El diámetro interno de la columna utilizada fue de 1 cm y la altura de la columna de arena fue en todos los casos de 3 cm. También se ensayó la circulación de agua bajo las mismas condiciones, pero sin carga del sistema polimérico. Para todos los casos se tomó el tiempo de caída de determinada cantidad de gotas de agua, para analizar así tiempos de sellado y capacidad obturante del material.

5.2.3.5. Ensayo de hinchamiento

Se colocó 0,04 g de hidrogel seco en un vaso de precipitado y se le adicionaron 20 ml de agua destilada. Cada determinado tiempo se tomó el gel con precaución y se pesó. Este procedimiento se realizó de manera repetitiva hasta pesa constante, para luego graficar la capacidad de hinchamiento en función del tiempo. Consideramos la capacidad de hinchamiento como el porcentaje de la masa a determinado tiempo respecto a la masa inicial (mt/mo).

5.3. Síntesis de copolímeros o modificaciones sobre la cadena polimérica

5.3.1. Síntesis de copolímeros en suspensión

La copolimerización en suspensión se realizó en un reactor de 1 l de capacidad, cuya sección superior constaba de cuatro bocas, un cuerpo cilíndrico y la base redondeada. Se encontraba equipado con un agitador mecánico conectado por la boca central, y en las tres bocas laterales, un refrigerante, entrada de nitrógeno y termocupla. El equipo se colocó sobre manta calefactora con las dimensiones correspondientes al reactor cilíndrico.

5.3.1.1. Pre-lavado de monómeros estireno y divinilbenceno

Los monómeros utilizados requieren de una preparación previa a su uso, ya que se debe extraer los inhibidores que presentan cada uno de los monómeros comerciales, en especial estireno (E) y divinilbenceno (DVB). La purificación se realizó justo antes de utilizarlos en la síntesis. Dicho procedimiento consta de los siguientes pasos:

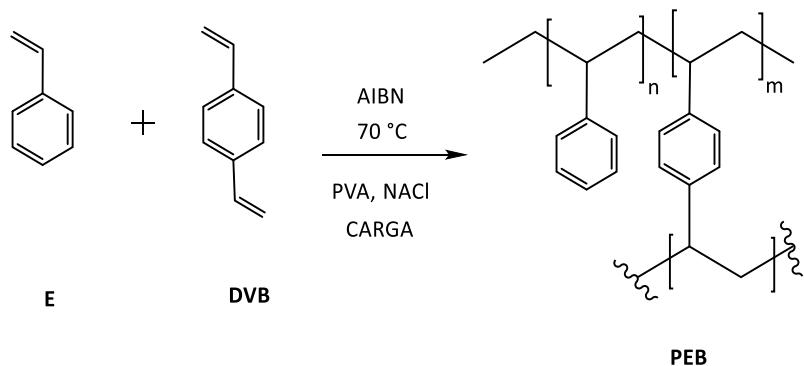
1. Lavado de cada monómero, en ampolla de decantación, con solución NaOH 10 %, utilizando un volumen igual a un tercio de la cantidad de monómero a purificar. Este proceso se repite 3 veces.
2. Lavado de cada monómero, en ampolla de decantación, con agua destilada, cuyo volumen corresponde a un tercio del volumen del monómero. Este proceso se repite 3 veces, y se verifica que el agua de lavado no resulte básica.
3. La fase orgánica se recoge en Erlenmeyer y se adiciona cloruro de calcio anhídrico (CaCl_2 anh.) para extraer los restos de agua remanentes.
4. Finalmente se prepara una columna con alúmina básica y se hace pasar el monómero, para lograr la extracción del inhibidor que pueda haber quedado remanente.

5.3.1.2. Síntesis de copolímero estireno-divinilbenceno (PEB-A1-4)

Para llevar a cabo la síntesis del polímero PEB-A1, se cargó en el reactor 4,31 g (5,60 %) de alcohol polivinílico (PVA), 2,12 g (2,75 %) de cloruro de sodio (NaCl), 435 ml de agua destilada y 435 ml correspondientes de aguas de reacción de polimerización anterior. La solución se agitó a 850 rpm y se calentó, alcanzando los 70 °C al cabo de 30 min.

Por otro lado, la fase orgánica estaba compuesta por 49,1 g (63,77 %) de estireno (E) y 27,9 g (36,23 %) de divinilbenceno (DVB). Además, se adicionaron 0,10 g (0,13 %) de negro de humo (Monarch 800) y se sonicó por 8 min. A continuación, se introdujo 0,60 g (0,78 %) del iniciador azobisisotutironitrilo (AIBN), y se sonicó por 2 min más.

Cuando la fase acuosa alcanzó 70 °C, se añadió la fase orgánica al reactor. Luego de 20 min de reacción bajo atmósfera de nitrógeno, se aumentó la velocidad de agitación a 1048 rpm. Al cabo de 5 h de reacción, el sólido obtenido se lavó con agua desionizada, para la eliminación de la fase acuosa de la superficie del material obtenido. A continuación, se lavó con tolueno, para la remoción del monómero residual. Finalmente, el producto se secó en estufa de vacío a 50 °C. En el Esquema 5.1 se presenta la reacción de copolimerización.



Esquema 5.1. Representación de la síntesis del Copolímero PEB-A1-4. Carga representa el agregado de micro o nanocarga como negro de humo o nanotubos de carbono.

Los copolímeros PEB-A1 presentan negro de humo (NH) como microcarga, los copolímeros PEB-A2 y PEB-A3 contiene nanotubos de carbono (MWCNT), y PEB-A3 nanotubos de carbonos funcionalizados con poliestireno (PE-g-MWCNT), según la técnica descripta por Garate et al.¹ La adición de la carga se realiza sobre la fase monomérica. En ambos casos, la mezcla se colocó en baño de ultrasonido antes de incorporarla en el reactor. En el Capítulo 2 se detallan las diferencias entre los materiales obtenidos.

En la Tabla 5.2, podemos observar los porcentajes de distintas cargas: negro de humo (NH), nanotubos de carbono (MWCNT); nanotubos de carbono modificados con poliestireno (PE-g-MWCNT).¹

Copolímero	Estireno / Divinilbenceno	Cargas			Rendimiento	
		NH (%)	MWCNT (%)	PS -g- MWCNT (%)	% m/m	(g/l)
PEB-A1	64 / 36	0,140	-	-	86,3	76,5
PEB-A2	64 / 36	-	0,014	-	80,3	71,1
PEB-A3	64 / 36	-	0,028	-	80,6	72,0
PEB-A4	64 / 36	-	-	0,028	80,4	71,5

Tabla 5.2. Porcentajes de micro o nanocarga utilizados en diferentes copolimerizaciones. Los porcentajes corresponden a la base de monómeros total empleada.

FTIR (KBr): 3000 (ν Csp₂-H), 1600 (C=C), 700 cm^{-1} (δ C-H aromático).

5.3.2. Modificación química de poliacrilamidas

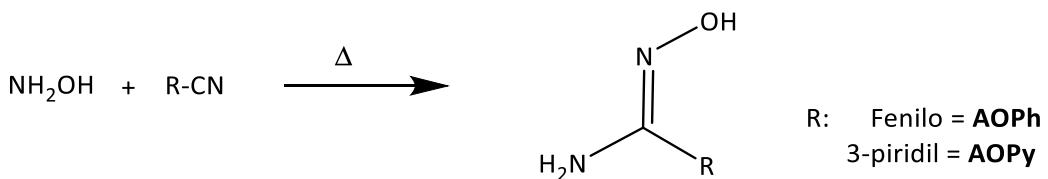
5.3.2.1. Metodología General para la modificación química de grupos ácidos en anillos 1,2,4-oxadiazolicos: Síntesis de PACDOPh, HPAMDOPh y HPAMDOPy

Se comenzó por la preparación de la amidoxima sustituída, a partir de la reacción de nitrilos sustituidos, con hidroxilamina (NH_2HCl). Luego se continuó con la formación del anillo 1,2,4-oxadiazólico por reacción de amidoxima (AOPh o AOPy) con el cloruro del ácido del polímero. El cloruro de ácido se obtuvo por la reacción de SOCl_2 a los grupos ácidos presentes en el polímero comercial poliacrilamida parcialmente hidrolizada (HPAM). De esta forma se obtuvieron los productos nombrados: HPAMDOPh y HPAMDOPy, siendo fenilo y piridina los sustituyentes respectivamente. El mismo procedimiento mencionado, pero utilizando el polímero ácido poliacrílico (PAC) y benzamidoxima (AOPh), se obtuvo el polímero PACDOPh.

a) Síntesis de amidoxima sustituída (AOPh y AOPy)

En un erlemeyer con 2 ml de agua, se colocaron 1,02 g de clorhidrato de hidroxilamina. Por otro lado, se solubilizaron 0,58 g de hidróxido de sodio (NaOH) en 10 ml de metanol. Una vez disueltos ambos componentes se unieron en un recipiente. La mezcla se filtró para la eliminación de las sales pertinentes. En un balón de 25 ml provisto de un refrigerante, se colocaron 1,01 g de benzonitrilo y 2 ml de metanol, bajo agitación magnética sobre baño de glicerina. A continuación, se adicionó la solución filtrada, se llevó a 65 °C por 3 h, y luego, 24 h a temperatura ambiente. Finalizado dicho tiempo, se evaporó a presión reducida hasta sequedad.

El mismo procedimiento se llevó a cabo para obtener 3-piridilamidoxima AOPy, modificando el agregado del nitrilo, por 1,05 g de 3-cianopiridina. En el Esquema 5.2 se exemplifica las síntesis de las amidoximas.



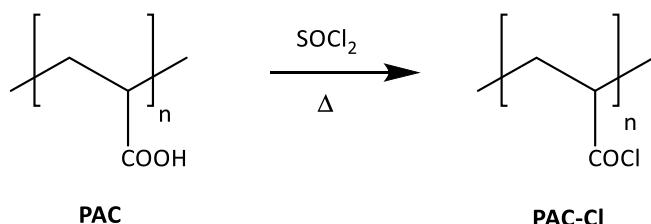
AOPh: *m.p.:* 75-77 °C.² **RMN-¹H (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm):** 8,6 (s, 1H, OH); 7,64 (m, 2H, H_{Ar}); 7,36 (m, 3H, H_{Ar}); 5,0 (s, 2H, NH_2). **RMN-¹³C (75 MHz, $(CD_3)_2CO$) δ (ppm):** 152,7 (C amidoxima); 137,8

(C_{Ar-4}); 130,0- 126,3 (C_{Ar}). **FTIR-ATR (cm⁻¹)**: 3466 (ν O-H); 3318 (ν N-H); 3052 (ν C_{sp2} -H); 1637 (ν C=N); 1576 (δ N-H); 917 (ν N-O); 769, 692 (δ C_{sp2} -H)

AOPy: **m.p.**: 129-133 °C. **RMN-¹H (200 MHz, D_2O) δ (ppm)**: 8,6 (d, 2H, H_{Ar}); 7,9 (d, 2H, H_{Ar}); 7,4 (m, 1H, H_{Ar}). **RMN-¹³C (50 MHz, D_2O) δ (ppm)**: 152,6 (C amidoxima); 148,9 (C_{Ar-2}); 144,9 (C_{Ar-5}); 137,8 (C_{Ar-4}); 134,5 (C_{Ar-3}); 126,6 (C_{Ar-5}). **FTIR-ATR (cm⁻¹)**: 3419 (ν O-H); 3318 (ν N-H); 3037 (ν C_{sp2} -H); 1644 (ν C=N); 1608 (δ N-H); 948 (ν N-O)

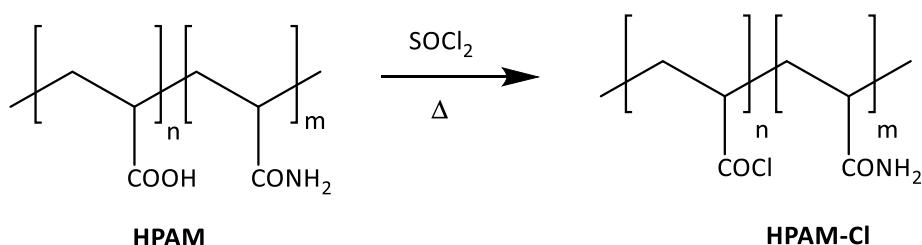
b) Formación de cloruro de ácido de HPAM y PAC

En un balón de 25 ml se pesaron 2,5 g de ácido poliacrílico y se adicionaron 5 ml de cloruro de tionilo ($SOCl_2$). Se colocó un refrigerante con salida hacia una trampa de solución de NaOH para atrapar los vapores producidos. La mezcla se calentó a 80 °C por 2 h y 30 min, bajo agitación magnética. A continuación, se conectó el sistema a una bomba de vacío para la extracción del reactivo remanente, manteniendo una temperatura de 65°C por aproximadamente una h. En el Esquema 5.3 se presenta la modificación sintética de los grupos ácidos del polímero PAC.



Esquema 5.3. Representación de la formación del cloruro de ácido del polímero ácido poliacrílico (PAC-Cl).

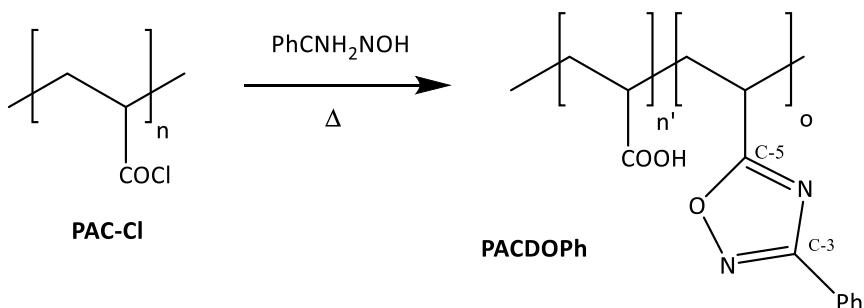
Bajo el mismo procedimiento se obtuvo el cloruro de los grupos ácidos del polímero poliacrilamida parcialmente hidrolizada (HPAM) como se observa en el Esquema 5.4.



Esquema 5.4. Representación de la formación del cloruro de ácido del polímero poliacrilamida parcialmente hidrolizado (HPAM-Cl).

c) Síntesis de PACDOPh

Se utilizó un equipamiento compuesto por un balón con refrigerante, baño de glicerina y atmósfera inerte, se llevó a 100 °C por 2 h bajo agitación magnética, donde se agregó 2 g de cloruro del ácido poliacrílico (PAC-Cl) que se obtuvo por el mismo procedimiento que se presentó para HPAM. Luego se añadieron 5 ml de piridina y 1,62 g de fenilamidoxima, AOPh y se mantuvo en agitación por 48 h a temperatura ambiente. Para la purificación, se precipitó sobre tolueno, luego se solubilizó en acetona y el solvente se evaporó. El material resultante se secó en estufa de vacío. En el Esquema 5.5 se observa la reacción del cloruro de ácido de poliacrílico con fenilamidoxima, para dar el polímero PACDOPh.

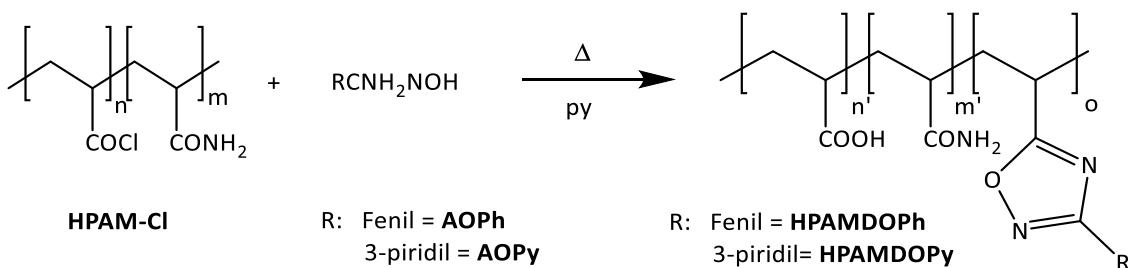


Esquema 5.5. Representación de la síntesis de PACDOPh a partir de amidoxima sustituída con grupo fenilo AOPh y PAC-Cl.

RMN-¹H (200 MHz, D₂O) δ (ppm): 8,2 (H_{Ar}); 7,6 (H_{Ar}); 2,4 (CH-); 1,7 (CH₂). **RMN-¹³C (50 MHz, D₂O) δ (ppm):** 175,8 (C=O); 173,7 (C-5 oxadiazol); 168,9 (C-3 oxadiazol); 130-125 (C_{Ar}). **FTIR-ATR (cm⁻¹):** 3063 (ν C_{sp2}-H); 2976 (ν C_{sp2}-H); 1704 (ν C=O); 1670 (ν C=N); 1154 (ν C-O); 770, 690 (δ C_{sp2}-H).

d) Síntesis de HPAMDOPh y HPAMDOPy

Sobre el cloruro de ácido del polímero se adicionó la amidoxima completamente seca, y 8 ml de piridina (py). La mezcla se mantuvo bajo agitación magnética por 2 h a 100 °C, para luego continuar a temperatura ambiente por 48 h. El sistema disponía de un refrigerante y se encontraba bajo atmósfera inerte. Transcurrido el tiempo, se evaporó a presión reducida, y el sólido remanente se lavó con acetona. Para finalizar, se llevó a estufa de vacío a 35 °C por 4 h. En el Esquema 5.6 se presenta la metodología para la obtención de los polímeros.



Esquema 5.6. Representación de la síntesis de HPAMDOPy y HPAMDOPy a partir del cloruro de poliacrilamida parcialmente hidrolizada (HPAM-Cl) y amidoxima sustituída con grupo fenilo, AOPh, o con sustituyente 3-piridil, AOPy.

- HPAMDOPh: RMN-¹H (200 MHz, D₂O) δ (ppm): 7,6 (H_{Ar}); 2,2 (CH-); 1,6 (CH₂). **FTIR-ATR (cm⁻¹):** 3337, 3180 (ν N-H); 3030 (ν C_{sp2}-H); 2945 (ν C_{sp2}-H); 1650 (ν C=O); 1124 (ν C-O); 925 (ν N-O); 775 γ 686 (δ C_{sp2}-H).

- *HPAMDOPy*: RMN-¹H (500 MHz, D₂O) δ (ppm): 8,7 (H_{Ar}); 8,6 (H_{Ar}); 8,1 (H_{Ar}); 7,5 (H_{Ar}); 2,2 (CH-); 1,6 (CH₂). RMN-¹³C (125 MHz, D₂O) δ (ppm): 183,7 (C=O); 180,9 (C=O); 169,9 y 166,1 (C-Oxadiazol); 150-125 (C_{Ar}). FTIR-ATR (cm⁻¹): 3417 y 3150 (ν N-H); 3003 (ν C_{sp2}-H); 2925 (ν C_{sp2}-H); 1645 (ν C=O); 1109 (ν C-O); 950 (ν N-O)

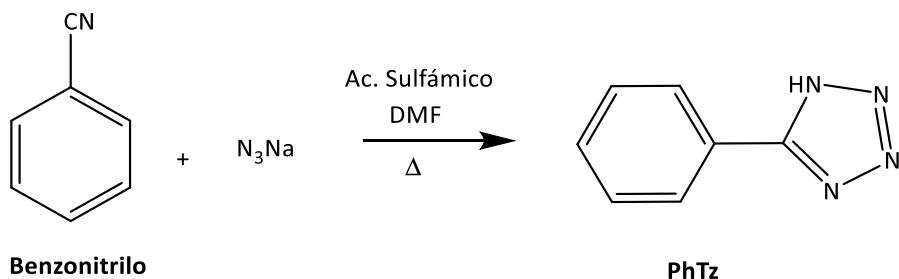
5.3.2.2. Metodología General para la modificación química de grupos ácidos en anillos 1,3,4-oxadiazolícos: Síntesis de HPAMTOPh

Se comenzó por la síntesis del tetrazol, a partir de la reacción de benzonitrilo con azida sódica ($\text{NH}_2\text{-HCl}$). Luego se continuó con la reacción de 5-feniltetrazol (PhTZ) con el cloruro del ácido del polímero poliacrilamida parcialmente hidrolizada, para dar el copolímero PACDOPh.

a) Síntesis de 5-feniltetrazol (PhTz)

En un balón se colocaron 30 ml de dimetilformamida (DMF), y se adicionaron 5 ml de benzonitrilo, 3,89 g de azida sódica, y 0,24 g de ácido sulfámico. En la boca central se ubicó un refrigerante cerrado con tapón y globo con argón. La reacción, representada en el Esquema 5.7, se llevó a cabo bajo agitación magnética sobre baño de glicerina por 6 h a 120 °C, y 12 h a temperatura ambiente. A continuación, el producto se purificó con la adición de 30 ml de dietil éter. La mezcla se filtró y la solución se extrajo con acetato de etilo y ácido clorhídrico 6 N. La extracción se repitió nuevamente sobre ambas fases para maximizar el rendimiento y la

purificación. Las fases orgánicas se secaron con sulfato de sodio anhídrico y luego del filtrado, se evaporó el solvente. Por cromatografía en placa delgada se siguió la purificación del producto.³

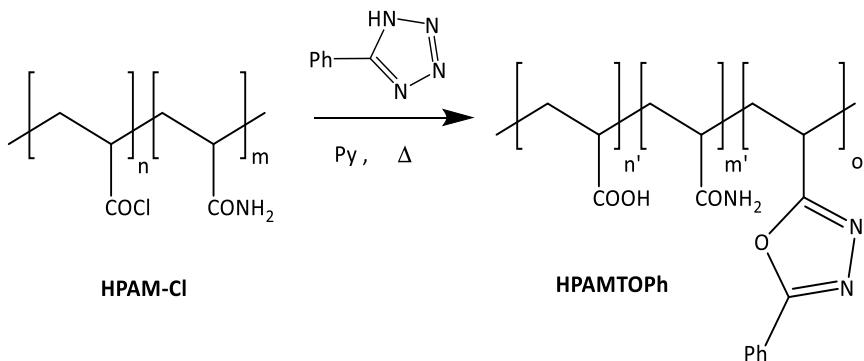


Esquema 5.7. Representación de la síntesis de 5-feniltetrazol (PhTz) a partir de benzonitrilo y azida de sodio.

m.p.: 214-216 °C. **^1H RMN (200 MHz, acetone-*d*6) δ (ppm):** 8,13 (*m*, 2H), 7,60 (*m*, 3H). **FTIR-ATR (cm⁻¹):** 1608 (ν C=C); 1562 (ν N=C); 1465 (δ C-H); 1409 (ν N=N); 1083 (ν N-N); 1055 (ν C=C); 726 (δ C-N-N); 703 y 685 (δ C_{sp^2} -H)

b) Síntesis de HPAMTODPh

Sobre el 2,9 g de cloruro de ácido del polímero HPAM, se adicionaron 0,136 g de feniltetrazol (PhTz), y 8 ml de piridina. La mezcla se mantuvo bajo agitación magnética por 2 h a 110 °C, para luego continuar en agitación a temperatura ambiente por 48 h. El sistema disponía de un refrigerante y se encontraba bajo atmósfera inerte. Transcurrido el tiempo, se evaporó a presión reducida, y el sólido remanente se lavó con acetona. Para finalizar, se llevó a estufa de vacío a 35 °C por 4 h. La ruta sintética para la obtención de HPAMTOPh se observa en el Esquema 5.8.



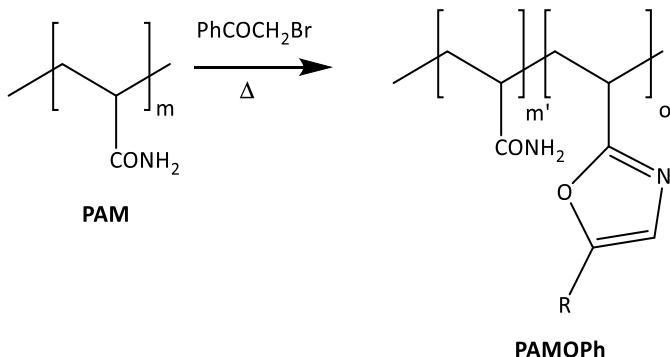
Esquema 5.8. Representación de la síntesis de HPAMTOPh, a partir de PhTz y HPAM-Cl.

RMN-¹H (200 MHz, D_2O) δ (ppm): 8,6 (H_{Ar}); 8,2 (H_{Ar}); 7,8 (H_{Ar}); 2,2 (CH_-); 1,6 (CH_2).

FTIR-ATR (cm⁻¹): 3338 y 3185 (ν N-H); 1651 (ν C=O); 1097 (ν C-O); 952 (ν N-O); 770 (δ C_{sp^2} -H).

5.3.2.3. Metodología General para la modificación química de grupos amidas de PAM en anillos 1,3-oxazólicos 5-sustituidos: PAMOPh

En el Esquema 5.9 se puede observar el camino sintético para la obtención de PAMOPh a partir de poliacrilamida (PAM) y 2-bromoacetofenona (AF).



Esquema 5.9. Representación de la síntesis de PAMOPh a partir de poliacrilamida (PAM) y 2-bromoacetofenona (AF).

Para la síntesis de PAMOPh, se preparó una solución de 2 g del polímero poliacrilamida (PAM) en 200 ml de agua en balón bajo agitación mecánica. Una vez disuelto, se adicionó 1,4 g de 2-bromoacetofenona (AF). El sistema se calentó a reflujo bajo agitación constante. Se tomaron muestras a distintos tiempos de reacción. Las mismas fueron precipitadas en acetona y lavadas con metanol. Las muestras sólidas resultantes se secaron en estufa de vacío a 40 °C, hasta peso contante.⁴

RMN-¹H (500 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm): 7,9 (H_δ); 7,7 (H_{Ar}); 7,2 (H_{Ar}); 2,2 (CH-); 1,6 (CH₂). **RMN-¹³C (125 MHz, D₂O)** δ (ppm): 180,2 (C=O); 176,8; 135,6; 133,9 (C Oxazol); 129,8- 128,7 (C_{Ar}).

FTIR-ATR (cm⁻¹): 3352- 3100 (ν N-H); 3063 (ν C_{sp2}-H); 2945 (ν C_{sp2}-H); 1657 (ν C=O); 1614 (δ N-H), 1597 (ν N=C); 1449 (ν N=N); 1285 (ν C-N); 964 (ν N-O); 775 y 686 (δ C_{sp2}-H).

5.3.3. Síntesis de hidrogeles

5.3.3.1. Síntesis sistema polimérico AM-BIS-npSiO₂ (ABSi)

En un kitasato se colocaron 5 ml de agua destilada, 2,52 g de acrilamida (AM), 0,13 g de N,N-metilenbisacrilamida (BIS) y 5 ml de solución de nanopartículas de silica (Ludox®). A continuación, se adicionó 0,04 g de persulfato de amonio (APS) disuelto en 5 ml de agua destilada, y se burbujeó nitrógeno sobre la solución. La formación del gel fue prácticamente

instantánea con la adición 0,24 ml de la *N,N,N',N'*-tetrametiletilendiamina (TEMED) con jeringa en el seno de la solución. La síntesis tipo batch se llevó a cabo durante 2 h a partir de la última adición, en baño de agua a temperatura ambiente y bajo atmósfera de nitrógeno.

La muestra ABSi se extrajo del kitasato y se cortó en trozos, los cuales se colocaron en inmersión de agua por 24 h para la remoción de monómero residual. Luego se liofilizó para la eliminación del agua. En la Figura 5.4 se representa la red formada.

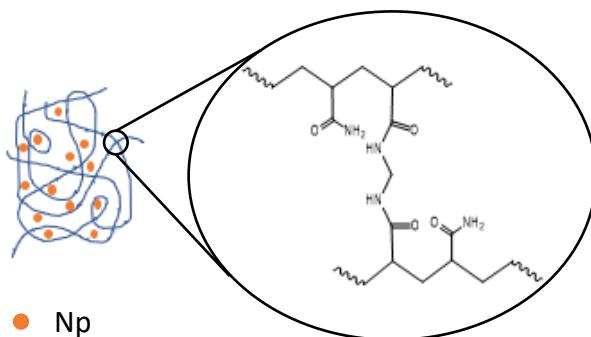


Figura 5.4. Representación de la red del polímero ABSi

RMN-¹H (200 MHz, D₂O) δ(ppm): 2,2 (CH₂-), 1,7 (CH-). **FTIR-ATR (cm⁻¹):** 3337, 3188 (v N-H), 2946 (v Csp3-H), 1651 (v C=O), 1607 (δ N-H), 1100 (v Si-O-Si).

5.3.3.2. Síntesis de sistema polimérico AM-PDMSi (AMPSi)

El sistema AM-PDMSi consiste en una red interpenetrada de poliacrilamida y polidimetilsiloxano (densidad 60.000 cSt). El mismo se llevó a cabo en un balón de dos bocas en baño de agua a temperatura ambiente, con agitación mecánica a 300 rpm. Se adicionó 2,14 g de acrilamida (AM) junto con 2,05 g de polidimetilsiloxano (PDMSi) en el balón con 17 ml de agua destilada, bajo atmósfera de nitrógeno. A continuación, se agregó 0,03 g de APS disuelto en 3 ml de agua. Finalmente, con la adición de 0,2 ml de TEMED, se dio comienzo a la polimerización a temperatura ambiente. Luego de 2 h de reacción, las muestras fueron liofilizadas para la eliminación del agua de reacción. En la Figura 5.6 se representa la formación de la red interpenetrada.

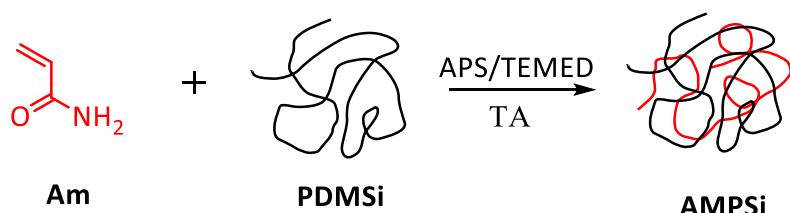


Figura 5.6. Representación de red interpenetrada del polímero AMPSi.

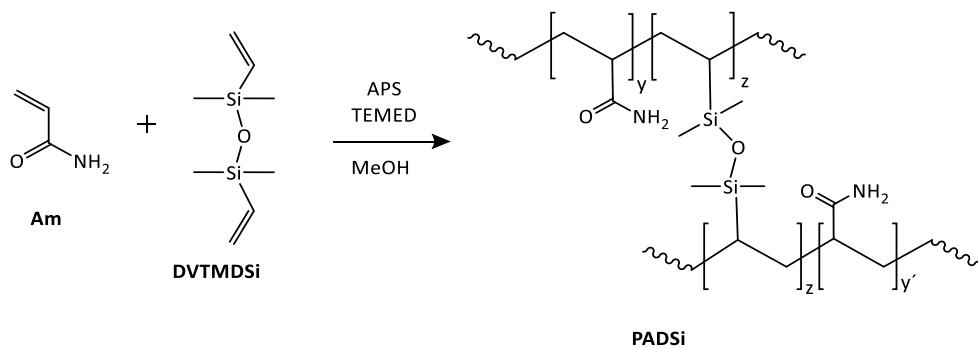
RMN-¹H (200 MHz, D₂O) δ (ppm): 2,2 (CH₂), 1,6 (CH-), 0,15 (CH₃-Si). **FTIR-ATR (cm⁻¹):** 3358, 3193 (ν N-H), 2962 (ν C_{sp3}-H), 1650 (ν C=O), 1603 (δ N-H), 1248 (δ (CH₃)₂-Si), 1083 (ν Si-O-CH₃), 1003 (ν Si-O-Si).

5.3.3.3. Síntesis de copolímero Am-DVTMDSi (PADSi)

El monómero acrilamida (AM) se polimerizó en presencia de un agente de reticulación sililado, 1,3-diviniltetrametildisiloxano (DVTMDSi), en una relación molar de 28,2: 1. La reacción se llevó a cabo en un recipiente de plástico para evitar la adhesión del componente sililado al vidrio, bajo atmósfera de nitrógeno y agitación mecánica.

Una masa de 14,2 g del monómero AM (0,2 mol), y 1,36 g de DVTMDSi (7,3 x 10⁻³ mol) se añadieron junto con 90 ml de metanol (MeOH) en el reactor, con agitación a temperatura ambiente y burbujeo de nitrógeno. Por otro lado, 0,32 g del iniciador, persulfato de amonio (APS) (1,4 x 10⁻³ mol), se disolvieron mediante calentamiento y sonicación, en la cantidad mínima necesaria de metanol (7,5 ml) y agua destilada (1,5 ml). Una vez que se alcanzó su disolución, se añadió la solución de APS al reactor y la solución resultante se purgó con nitrógeno durante 20 min. Finalmente, con la adición de 2,32 g del acelerador, TEMED (2,0 x 10⁻² mol), se inició la reacción. Después de 20 min, se agregaron al medio de reacción otros 20 mL de metanol previamente purgado con N₂, para disminuir la viscosidad desarrollada y mejorar el mezclado. Después de 2 h y 40 min de reacción a temperatura ambiente, el material resultante se filtró y se lavó con metanol. El solvente remanente se evaporó a presión reducida. El sólido blanco resultante se sumergió en agua durante 48 h. El agua restante se extrajo para eliminar el monómero residual. Luego, el material hidratado se liofilizó hasta completar la extracción con agua.

Luego se realizó el espectro de RMN-¹H en D₂O, donde pudo observarse señales entre 1,6 y 2,2 ppm características de metilenos correspondientes a la cadena polimérica y a 0,11 ppm correspondientes a los metilenos unidos a silicio. En el Esquema 5.10 se presenta la reacción de copolimerización.

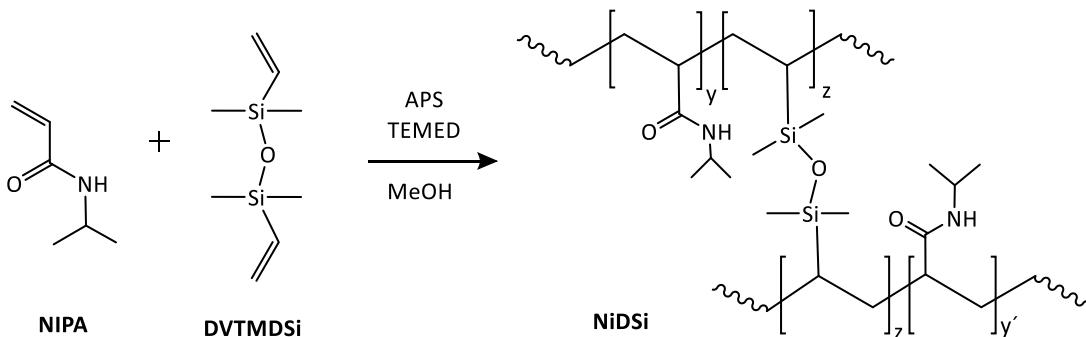


Esquema 5.10. Representación de la síntesis del copolímero Am-DVTMDSi, PADSi.

RMN-¹H (200 MHz, D₂O) δ (ppm): 2,1 (CH-), 1,6 (CH₂), 0,20 y 0,12 (CH₃-Si). **FTIR-ATR (cm⁻¹):** 3338, 3191 (v N-H), 2960 (v C_{sp3}-H), 1651 (v C=O), 1610 (δ N-H), 1248 (Si-CH₃), 1181 (Si-CH) y 1119 (Si-O-Si).

5.3.3.4. Síntesis copolímero NIPA-DVTMDSi (NiDSi)

Se colocó en un recipiente de plástico, 14 g de *N*-isopropilacrilamida (NIPA), y 0,82 g del agente reticulante, 1,3-diviniltetrametildisiloxano (DVTMDSi), en una relación molar NIPA: DVTMDSi 28,2: 1. Se adicionaron 90 ml de metanol (MeOH). El sistema se calentó a 40 °C, con agitación mecánica a 300 rpm y circulación de nitrógeno. Paralelamente, se disolvió 0,22 g de persulfato de amonio (APS), cuya relación molar NIPA: APS fue de 126: 1, mediante calentamiento y sonicación de la solución en las cantidades mínimas necesarias de metanol y agua destilada (3 y 0,5 mL respectivamente). La reacción se inició mediante la adición de 1,69 g de TEMED, con una relación molar NIPA: TEMED de 8,5: 1. La reacción prosiguió a 40 °C durante 2 h y 40 min, con agitación y atmósfera de nitrógeno. Una vez completada la reacción, el medio se secó mediante evaporación del disolvente a presión reducida. El residuo sólido resultante se purificó disolviéndolo en agua a temperatura ambiente y calentando la solución para la precipitación total del producto, que se separó por filtración en caliente. El sólido obtenido se secó en estufa de vacío a 40 °C. Se realizó el espectro de RMN-¹H en D₂O donde se observaron señales características de metilenos correspondientes a la cadena carbonada polimérica 1,6 y 2,2 ppm, y las correspondientes a los metilenos enlazados al silicio a 0,11 ppm. En el Esquema 5.11 se presenta la reacción de copolimerización para obtener NiDSi.



Esquema 5.11. Representación de la síntesis del copolímero NIPA-DVTMDSi (NiDSi)

RMN-¹H (200 MHz, D₂O) δ (ppm): 3,9 (CH-N), 2,0 (CH-), 1,6 (CH₂), 1,1 (CH₃-C), 0,17 y 0,08 (CH₃-Si). **FTIR-ATR (cm⁻¹):** 3425, 3283 (v N-H); 2970, 2876 (v C_{sp3}-H); 1633 (v C=O); 1531 (δ N-H); 1456 (δ Si-CH₃); 1386, 1366 (δ C-H); 1259 (v C-N); 1171 (v Si-CH); 1130 (v Si-O-Si).

5.3.3.5. Síntesis del copolímero NIPA-Am-DVTMDSi (NiADSi 1-4)

Se pesaron tanto los monómeros (NIPA y AM) como el reticulante (DVTMDSi), se disolvieron en metanol y se añadieron a un recipiente de plástico, que previamente se purgó mediante burbujeo de nitrógeno. Las relaciones molares entre los monómeros (NIPA y AM), la cantidad total de monómero (Mtotal = NIPA + AM) y la cantidad de DVTMDSi empleada en cada caso, se muestran en la Tabla 5.3. El sistema se calentó a 40 °C, bajo agitación mecánica a 300 rpm y circulación de nitrógeno. Paralelamente, se disolvió una cantidad correspondiente de iniciador de reacción, persulfato de amonio (APS; relaciones molares Mtotal: APS como se muestra en la Tabla 5.3), calentando y sometiendo a ultrasonidos la solución en las cantidades mínimas necesarias de metanol y agua destilada (3 y 0,5 ml respectivamente). La solución de iniciador se añadió con una jeringa al sistema. La reacción se inició añadiendo una cantidad adecuada de TEMED (relación molar Mtotal: TEMED como se muestra en la Tabla 5.3). La reacción transcurrió a 40 °C bajo una corriente de nitrógeno y agitando.

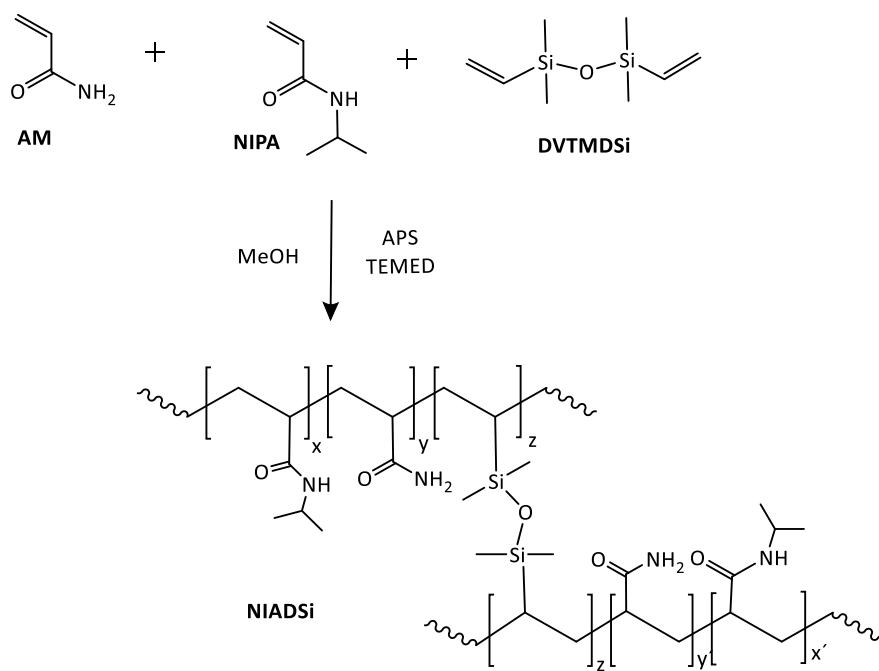
Dependiendo de la relación NIPA: AM, se obtuvo una solución homogénea o se formó un gel en el medio de reacción. Una vez completada la reacción, el medio se secó mediante evaporación del disolvente a presión reducida. El residuo sólido resultante para la relación NIPA: AM de 80: 20 se purificó en agua disolviendo el sólido a temperatura ambiente y calentando la solución hasta la precipitación completa del producto, seguido de filtración en caliente. Los productos correspondientes a las otras proporciones de monómeros se purificaron mediante lavado con disolvente, como acetona para las proporciones NIPA: AM de 60: 40 y 40: 60, o etanol para la proporción NIPA: AM de 20: 80. Los sólidos obtenidos se secaron en una estufa de vacío

a 40 °C. En los casos en que los polímeros obtenidos gelificaron en H₂O, se sumergieron en agua durante 24 h. Los geles resultantes se congelaron y liofilizaron.

	NIADSi-1	NIADSi-2	NIADSi-3	NIADSi-4
Relaciones molares	NIPA: AM 80: 20	NIPA: AM 60: 40	NIPA: AM 40: 60	NIPA: AM 20: 80
[NIPA]: [AM]	3,74	1,50	0,67	0,25
[Mtotal]: [DVTMDSi]	28,4	28,3	28,1	29,3
[Mtotal]: [APS]	128	126	127	132
[MeOH]: [Mtotal]	16,5	16,6	16,4	15,7
[Mtotal]: [H ₂ O]	1,27	1,67	1,82	2,01
[Mtotal]: [TEMED]	8,8	8,6	8,4	8,8
Tiempo de reacción (h)	4: 30	4: 35	3: 15	4: 00

Tabla 5.3. Relaciones molares y tiempos de reacción empleados in los distintos sistemas
(Mtotal=NIPA+AM)

En el Esquema 5.12, se ejemplifica la reacción de copolimerización para obtener NIADSi



Esquema 5.12. Representación general de la síntesis del Copolímero NIADSi 1-4.

RMN-¹H (200 MHz, D₂O) δ (ppm): 3,9 (CH-N), 2,1 (CH), 1,6 (CH₂), 1,1 (CH₃-C), 0,17 y 0,09 (CH₃-Si). **FTIR-ATR (cm⁻¹):** 3425, 3283 (v N-H); 2970, 2876 (v C_{sp3}-H); 1633 (v C=O); 1531 (δ N-H); 1451-1456 (δ Si-CH₃); 1386, 1366 (δ C-H); 1259 (v C-N); 1171-1181 (v Si-CH); 1119-1130 (v Si-O-Si).

5.3.3.6. Geles físicos

Con el objetivo de obtener nuevos geles y evaluar su desempeño, se decidió utilizar un segundo agente de reticulación a algunos materiales del sistema NIADSi-2. En particular, en esta preparación se utilizaron polímeros que, en lugar de gelificar, eran solubles en agua a temperatura ambiente. Los agregados como potenciales agentes reticulantes físicos fueron bórax, acetato de cromo (III) o sílice coloidal nanométrica (Ludox®). Se prepararon soluciones acuosas de los polímeros y reticulantes, que luego se mezclaron en el siguiente orden: solución de polímero, agua destilada y solución de reticulante físico. Una vez preparada la mezcla, el sistema se homogeneizó agitando con un agitador magnético durante aproximadamente 10 s. La Tabla 5.4 muestra las proporciones de masa entre polímero y reticulante empleados en cada ensayo. En todos los casos, los reticulantes se probaron sobre el copolímero NIADSi-2 que presentan una proporción de NIPA: AM de 60: 40.

Agente entrecruzante	Relación en masa
Ludox ®	5,92
	4,01
	2,01
	1,98
	1,00
	0,67
	0,50
	0,33
Borax	0,51
	1,01
	1,95
	3,01
	4,00
	6,00
	7,92
Acetato de Cromo III	1,92
	7,00
	10,00

Tabla 5.4. Relaciones de masa empleadas en cada caso entre el polímero ensayado NIADSi-2 y varios reticulantes físicos.

5.3.3.7. Polímeros compuestos con hemicelulosa

a) Extracción de Hemicelulosa de caña de bambú (HC)

Una muestra de caña de Tacuara se cortó y se extrajo en sistema soxhlet con mezcla de solventes tolueno: etanol (2: 1). A continuación, se trató con NaOH 2 %, y se filtró separando el residuo del filtrado. Este último se llevó a pH 5, se concentró y se precipitó en etanol con un volumen que triplica el de la muestra. El precipitado se filtró y se lavó nuevamente con etanol, se secó y se liofilizó, para obtener hemicelulosa apta para el uso en las siguientes reacciones.

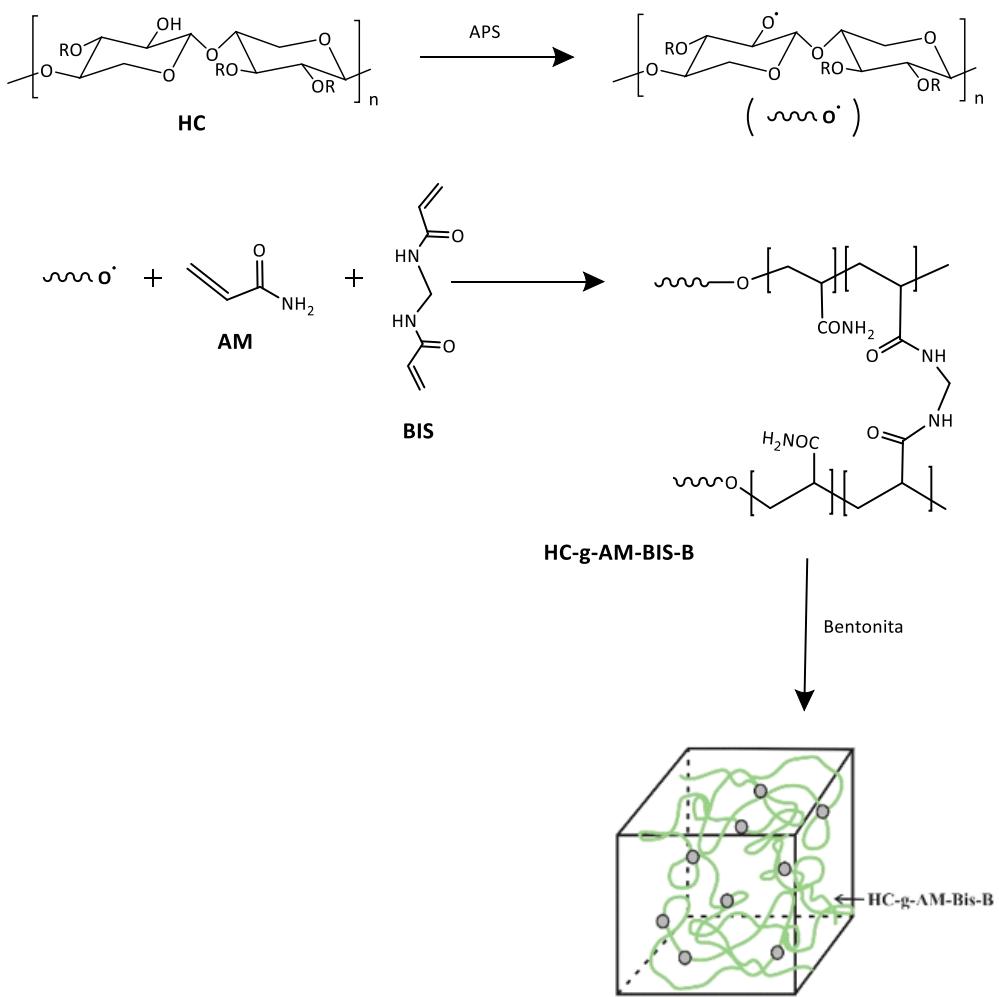
b) Síntesis HC-g-Am-Bis-Bentonita (HID 1-5)

Se colocó en un balón 0,20 g de hemicelulosa junto a 5 ml de agua, y 0,05 g de NaOH, y se dejó bajo agitación magnética toda la noche. A continuación, se adicionó 0,04 g de persulfato de amonio (APS), 0,2 g de bentonita (B) y se burbujeó nitrógeno para asegurar atmósfera inerte.

La solución se llevó a 50 °C por 15 min. Por otro lado, se disolvieron 2,00 g de acrilamida (AM) junto a *N,N'*-metilenbisacrilamida (BIS), en 20 ml de H₂O (d) bajo burbujeo de argón, y se adicionaron al balón. Las cantidades de BIS utilizadas fueron de 0,01 a 0,07 g correspondientes a distintos batchs para observar las diferencias del material obtenido. A continuación, se adicionó 0,2 ml de *N,N,N',N'*-tetrametiletilendiamina (TEMED). Los pasos de reacción se pueden observar en el Esquema 5.13, y en la Tabla 5.5, los porcentajes relativos de la masa utilizado (referenciados al monómero acrilamida). El material resultante luego de 2 h de reacción se lavó con agua, se filtró y se secó en estufa de vacío a 40 °C.⁵

Hidrogel	Acrilamida	Bis	APS	Bentonita	HC	TEMED
	%	%	%	%	%	%
HID 1	100	5,01	1,66	23,42	0,00	8,60
HID 2	100	5,06	1,68	10,39	10,89	9,61
HID 3	100	52,71	1,67	10,62	10,66	8,85
HID 4	100	2,59	1,56	9,55	9,69	9,16
HID 5	100	1,35	1,71	10,16	10,82	10,03

Tabla 5.5. Cantidades (% m/m) empleadas para la síntesis de hidrogeles HID 1-5.



Esquema 5.13. Representación de síntesis de HC-g-Am-BIS-B , a partir del crecimiento de cadenas de poliacrilamida entrecruzadas con BIS en el seno de las cadenas de hemicelulosa, en presencia de bentonita (B).

FTIR-ATR (cm^{-1}): 3336- 3187 ($\nu \text{ N-H}$); 1653 ($\nu \text{ C=O}$); 1610 ($\delta \text{ N-H}$), 1455 ($\delta \text{ C-H}$); 1416 ($\nu \text{ C-N}$); 1043 ($\nu \text{ C-O-C}$); 775 y 686 ($\delta \text{ C}_{\text{sp}2}-\text{H}$).

5.4. Bibliografía

- (1) Garate, H.; Fascio, M. L.; Mondragon, I.; Accorso, N. B. D.; Goyanes, S. Surfactant-Aided Dispersion of Polystyrene-Functionalized Carbon Nanotubes in a Nanostructured Poly (Styrene-b-Isoprene-b-Styrene) Block Copolymer. *Polymer (Guildf)*. **2011**, *52* (10), 2214–2220. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.03.032>.
- (2) Chiou, S.; Shine, H. J. A Simplified Procedure for Preparing 3,5-disubstituted-1,2,4-oxadiazoles by Reaction of Amidoximes with Acyl Chlorides in Pyridine Solution. *J. Heterocycl. Chem.* **1989**, *26*, 125–128. <https://doi.org/10.1002/jhet.5570260122>.
- (3) Aminimanesh, A.; Shirian, S. Synthesis of 5-Substituted Tetrazoles from Nitriles Catalyzed by Sulfamic Acid Synthesis of 5-Substituted Tetrazoles from Nitriles Catalyzed by Sulfamic Acid. *Org. Prep. Proced. Int.* **2017**, *49*, 346–354. <https://doi.org/10.1080/00304948.2017.1342510>.
- (4) Vega, I.; Sánchez, L.; D'Accorso, N. B. D. Synthesis and Characterization of Copolymers with 1 , 3-Oxazolic Pendant Groups. *React. Funct. Polym.* **2008**, *68*, 233–241. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2007.09.003>.
- (5) Liu, X.; Luan, S.; Li, W. Utilization of Waste Hemicelluloses Lye for Superabsorbent Hydrogel Synthesis. *Int. J. Biol. Macromol.* **2019**, *132*, 954–962. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.04.041>.

RESUMEN EXTENDIDO

RESUMEN EXTENDIDO

La Industria del gas y petróleo está en continua búsqueda de la optimización de sus costos y procesos. Por ello se centra en la búsqueda constante de nuevos materiales y/o procesos que incrementen su eficiencia y la producción del recurso no renovable.

Las operaciones que se llevan a cabo en los procesos de producción hacen uso de varios insumos químicos, ya sean detergentes, ácidos, biocidas, polímeros, entre otros.

Especialmente los polímeros ocupan un lugar importante dado que se encuentran presentes en las distintas etapas del proceso de producción. Son ampliamente utilizados como aditivos para fluidos de perforación, aditivos en los cementos, agentes espesantes para mejorar la eficiencia de barrido en sistemas de inyección de agua de agua, etc. Los podemos encontrar en todas sus formas, ya sea como sólidos rígidos resistentes, hidratados, formando geles, o bien en solución debido a su capacidad viscosificante. Se debe tener en cuenta que las cantidades y volúmenes que se manejan en la industria petrolera son enormes, lo que motiva económicamente el desarrollo de nuevos materiales.

De esta manera se planteó como objetivo principal de trabajo de tesis el desarrollo de nuevos materiales poliméricos que puedan suplir los requerimientos de los diferentes procesos de la industria petrolera. En particular, nos centramos en tres procesos: estimulación hidráulica, con la obtención de nuevos agentes de sostén ultralivianos poliméricos; recuperación mejorada de petróleo en condiciones hostiles de temperatura y/o salinidad; como así también en procesos de control de pérdidas de circulación. La motivación fue alcanzar los sitios donde los materiales convencionales pierden validez.

Este trabajo de tesis se encuentra dividido en cinco capítulos: Introducción, Agentes de sostén ultralivianos poliméricos, Poliacrilamidas modificadas para uso en recuperación mejorada de petróleo, Hidrogeles como materiales para el control de pérdidas de circulación, y por último Técnicas experimentales, instrumentos y métodos generales.

En la Introducción y primer capítulo del trabajo de tesis se mencionan los tipos de polímeros de uso frecuente en diversas aplicaciones, ya sean biopolímeros o de origen sintético, y también se definen algunos conceptos y procesos de la industria petrolera necesarios para comprender y situar las aplicaciones pertinentes a los materiales desarrollados. De esta manera, se describe el sistema petrolero necesario para contener el hidrocarburo, así como las características de la

formación desde donde se debe extraer. Se hace énfasis en reservorios no convencionales, en los que se realiza estimulación hidráulica para generar la conductividad necesaria para producir el hidrocarburo. La fractura se logra por inyección de fluidos de elevada viscosidad, a muy altas presiones y caudales. Dichos fluidos presentan, entre otros aditivos, agentes de sostén que evitan el cierre de las fracturas generadas. De la misma manera, se describe los materiales necesarios para producir el bloqueo sobre fisuras evitando la pérdida de circulación de lodos de perforación (LCMs), entre los cuales encontramos materiales particulados, así como hidrogeles que en conjunto formen una malla de contención. Otro proceso donde los polímeros cumplen una función relevante es en los procesos de recuperación mejorada de petróleo (EOR), donde su capacidad viscosificante genera una suerte de pistón que barre el hidrocarburo remanente en la formación. En dicho capítulo se describen los polímeros ampliamente utilizados y las condiciones en las cuales pierden eficiencia (condiciones hostiles). Asimismo, se presenta algunos casos de aplicación de inyección de polímero con su correspondiente importancia económica en China (el más relevante a nivel mundial) y en Argentina. Por último, se detallan los objetivos específicos de la tesis, así como los objetivos particulares y el esquema de abordaje del trabajo de tesis.

El capítulo II se centra en el desarrollo de nuevos materiales poliméricos como agentes de sostén ultralivianos. Dichos materiales son inyectados con el fluido de fractura a alta presión para mantener abiertos los canales creados. El material debe reunir una serie de propiedades físico-químicas para su aplicación, como resistencia mecánica, esfericidad y redondez que permita la conducción del hidrocarburo, resistencia química a solventes y ácidos, entre otros aspectos. Otra característica importante es la densidad de las partículas, ya que cuanto más densas sean, aumenta la decantación y no se alcanzan los caminos más distales de la fractura, que se traduce en una menor producción y menor rendimiento económico. Esto ocurre con los agentes de sostén cerámicos, que presentan muy buena resistencia mecánica pero una alta densidad que reduce su eficiencia. Para sortear esos inconvenientes se debe utilizar agentes de sostén ultralivianos, materiales menos densos, que logren alcanzar secciones que antes no se llegaban. A partir de todo lo mencionado, el desafío se enmarcó en el desarrollo de materiales de baja densidad ($1 - 3 \text{ g/cm}^3$), alta resistencia mecánica y química, correcta esfericidad, redondez y distribución de tamaño. Para ello se llevó a cabo la síntesis de copolímeros de estireno y divinilbenceno, en presencia de micro- y nanocargas, tales como negro de humo, nanotubos de carbono y nanotubos de carbono funcionalizados. Se obtuvieron distintos materiales, , bajo polimerización en suspensión de forma de controlar el tamaño de partícula a

partir del control del de tamaño de gota de la suspensión. Los copolímeros obtenidos presentaron una buena resistencia a solventes y densidades cercanas a 1 g/cm³. El copolímero que contenía negro de humo en su matriz fue el que presentó mejor resistencia mecánica, con menores perdidas de finos, por lo que se procedió con el análisis del ensayo de conductividad hidráulica sobre dicho material. Se obtuvieron resultados muy satisfactorios del ensayo comparado con otros agentes de sostén comerciales.

En el capítulo III se analizó el desarrollo de polímeros solubles en agua con capacidad viscosificantes con el fin aplicarlos en condiciones hostiles de alta salinidad y/o temperatura. La posible aplicación se dirige a procesos de recuperación mejorada de petróleo (EOR), que se realiza sobre campos maduros (depletados), para la remoción del petróleo atrapado dentro de los poros de la roca. Los polímeros comúnmente utilizados son poliacrilamidas parcialmente hidrolizadas (HPAM), pero pierden eficacia a temperaturas mayores a 65 °C en presencia de altas salinidades y cationes divalentes. Los cationes apantallan los carboxilatos presentes reduciendo el volumen hidrodinámico del polímero (HPAM) reduciendo su viscosidad, hasta incluso precipitar. El aumento de la temperatura da lugar a procesos de hidrolisis de la amida a grupos ácidos que son sensibles a la presencia de cationes. Como estrategia sintética se diseñó la modificación de polímeros comerciales, de forma tal de contar con el peso molecular requerido e incorporar, en la cadena polimérica, grupos funcionales que brinden una resistencia frente a la temperatura o a la presencia de sales. Se comenzó con la modificación de ácido poliacrílico donde se hicieron reaccionar los grupos ácidos con la amidoxima derivada de benzonitrilo, se obtuvieron copolímeros con sustituyentes 1,2,4-oxadiazólicos de 20 % de modificación, estas modificaciones permitieron comprobar la factibilidad de las modificaciones para luego extenderla a poliacrilamidas parcialmente hidrolizadas. Luego se realizó la modificación sobre HPAM lo que originó una modificación de un 6 % de los grupos ácidos presentes en HPAM (30 % de hidrólisis), originando terpolímeros con anillos 5-fenil-1,2,4-oxadiazólicos como grupos sustituyentes. Se extendió la reacción sobre HPAM pero utilizando 3-piridilamidoxima para obtener anillos piridil, 1,2,4-oxadiazólicos como grupos sustituyentes, obteniendo porcentajes similares de conversión. Asimismo, se hicieron reaccionar los grupos ácidos de HPAM con feniltetrazol, para obtener un 14 % de modificación de dichos grupos ácidos en grupos fenil-1,3,4-oxadiazólicos. El grado de conversión para estos copolímeros no fue suficiente para la obtención de un material con mayores resistencias que el polímero de partida (HPAM). Por otro lado, se obtuvo una serie de copolímeros a partir de poliacrilamida (PAM) y 2-bromoacetofenona a diferentes tiempos de reacción que originan grupos 1,3-oxazólicos como

sustituyentes. Aquellos con tiempos de reacción mayores a 1 h resultaron insolubles en agua, entre 1 h de reacción y 45 min se obtuvieron hidrogeles, y con tiempos menores a 45 min los copolímeros resultaron ser soluciones viscosas. A partir de ello se continuó con el estudio de los copolímeros a 30 min. Los estudios de estabilidad anaeróbica mostraron prometedores resultados al ser ensayados en soluciones con un total de sólidos disueltos de 13.400 ppm (TDS) en condiciones anaeróbicas a 95 °C de almacenamiento. Se observó una mayor estabilidad en el tiempo respecto del polímero comercial HPAM.

En el capítulo IV se trabajó en el desarrollo de materiales capaces de bloquear fisuras en las paredes del pozo que podrían generar o generaron importantes pérdidas de lodo de perforación. En principio se detallan los tipos de materiales que se suelen utilizar, principalmente hidrogeles. Estos hidrogeles pueden formarse por redes covalentes o a través de interacciones físicas. En este caso se trabajó en el desarrollo de hidrogeles de la familia de poliacrilamidas, debido a su amplia capacidad de hinchamiento en agua. El entrecruzante utilizado fue diviniltetrametildisiloxano (DVTMDSi). Asimismo, se realizaron copolímeros con incorporación de *N*-isopropilacrilamida (NIPA). De esta forma se obtuvieron una serie de copolímeros NIPA: AM de 100: 0 a 0: 100. Se observó que cuando el contenido de NIPA fue mayor al 20 % el copolímero resultó soluble en agua, pero con el aumento de la proporción de AM, se obtuvieron geles. Aquellos copolímeros con un contenido de NIPA mayor del 60 % son termosensibles, cuya temperatura crítica (LCST) disminuye con el aumento de NIPA. Se combinaron agentes reticulantes (borax, np-SiO₂ o acetato de cromo) con los copolímeros que no formaron gel a temperatura ambiente, obteniendo sistemas termorresponsivos. Al adicionar nanopartículas de sílica se observó solo cambio de la estructura del gel, mientras que con el agregado de acetato de cromo o borax, se observó una transición solución/ gel. Este comportamiento podría ser beneficioso para la remoción o activación del sistema, en caso necesario, con la modificación de la temperatura. Se realizaron ensayos de obturación en laboratorio en columnas de vidrio llenas de arena, para reconocer la capacidad de sellado de los sistemas. Uno de los copolímeros que mejor respuesta tuvo fue AM-DVTMDSi, PADSi. Por lo tanto, fue ensayado en celda HTHP para comprobar su capacidad en condiciones de alta presión y temperatura tal como se estudian los materiales para control de pérdida (LCM). Los buenos resultados obtenidos del sistema con la adición de material particulado (escamas de pescado) motivaron a la implementación en campo. Estos polímeros se encuentran en etapa de escalado para obtener la cantidad necesaria para ser aplicados en campo. Asimismo, se comenzó un trabajo en colaboración con el Lic. Rodríguez Ramírez, con el estudio de hidrogeles con materiales de la biomasa renovables, en particular hemicelulosa extraída de caña de Tacuara,

planta invasora de nuestro país. De esta manera se obtuvieron una serie de redes interpenetradas de acrilamida entrecruzada con *N,N*-metilenbisacrilamida (BIS) en presencia de hemicelulosa y bentonita. Se realizaron los primeros estudios de caracterización y de propiedades, como el porcentaje de hinchamiento. Se trabaja para obtención de una relación adecuada del sistema de forma de reducir la utilización de monómeros acrílicos y utilización de materiales de la biomasa renovable.

Finalmente, en el capítulo V se encuentra detallada las técnicas empleadas, los equipos utilizados para cada análisis, como así también los procedimientos de las síntesis llevados a cabo para la obtención de cada uno de los sistemas descriptos.

Parte del trabajo de tesis ha dado lugar a presentaciones en congresos nacionales e internacionales, y a las siguientes publicaciones, capítulo de libro y patentes:

■ PUBLICACIONES

- *"Ultra-light weight proppant: Synthesis, characterization, and performance of new proppants."*

Joana E. Tasqué, Isabel N. Vega, Simón Marco, Pablo A. Raffo and Norma B. D'Accorso

Journal of Natural Gas Science and Engineering, **2021**, 85, 103717,
<https://doi.org/10.1016/j.jngse.2020.103717>

- *"Synthesis, characterization and evaluation as loss control materials of new organosilylated hydrogels"*

Joana E. Tasqué, Pablo A. Raffo, Isabel N. Vega and Norma B. D'Accorso

Egyptian Journal of Petroleum, aceptado con menores correcciones, **2021**

■ CAPITULOS DE LIBRO

- *"Alginates: hydrogels, their chemistry and applications"*

Verónica Elena Manzano, María Natalia Pacho, **Joana Elisa Tasque**, Norma Beatriz D'Accorso.

Título libro: "Alginate: Versatile Polymer in Biomedical Applications and Therapeutics"

Editorial: Apple Academic Press, USA

Editor: Amit Kumar Nayak y M Saquib Hasnain

Páginas: 500; ISBN: 978-1-77188-782-3; Año: **2019**

■ PATENTES

- *"Partículas de material polimérico y su proceso de síntesis"*

Inventores: **Joana Tasque**, Silvia Goyanes, Norma D'Accorso.

a. N INPI con Acta Nº 20150104301 - 28/12/2015

b. PCT International Application Number US 15/392,754 - 28/12/2016

- *"Hidrogeles derivados de acrilamida para el control de pérdidas de circulación y métodos de obtención de los mismos"*

Inventores: **Joana Elisa Tasque**, Pablo Alejandro Raffo, Isabel Natalia Vega, Norma D'Accorso,

Darío Alberto Contrera.

YTEC –CONICET-UBA

Número de solicitud: INPI 20180103859 – 26/12/2018

- *"Hydrogels derived from acrylamide for controlling circulation losses and methods of fabrication thereof"*

Inventores: **Joana Elisa Tasque**, Pablo Alejandro Raffo, Isabel Natalia Vega, Norma D'Accorso,

Darío Alberto Contrera.

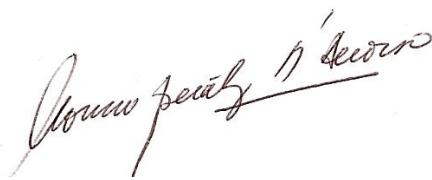
Fecha: 23-12-2019

a. Número de solicitud: P4578US00 – Estados Unidos

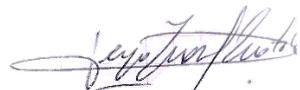
b. Número de solicitud: P4578PE00 – Perú

c. Número de solicitud: P4578CO00 – Colombia

d. Número de solicitud: P4578EC00 – Ecuador



Dra. Norma Beatriz D'Accorso



Dra. Isabel Natalia Vega



Joana Elisa Tasqué